

ANGEWANDTE CHEMIE

45. Jahrgang, S. 795—832

■ Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 657

■ 31. Dezember 1932, Nr. 52/53

Über Gleichgewichtsmessungen der Teilreaktionen bei der Umsetzung von Schwefelkohlenstoff mit Wasserdampf im Temperaturgebiet von 350° bis 900° C.

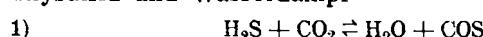
Von Prof. Dr.-Ing. ERNST TERRES und Dr.-Ing. HANSJÖRG WESEMANN¹⁾, Technisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 4. August 1932.)

Es ist wiederholt versucht worden, auf der Umsetzung von Schwefelkohlenstoff mit Wasserdampf eine Schwefelreinigungsmethode für Ent- und Vergasungsgase aufzubauen. Für die Verwendung dieser Gase zu Heiz- und Leuchtzwecken hat man bisher nur den Schwefelwasserstoff daraus entfernt und auf eine Schwefelkohlenstoffreinigung verzichtet. Die Aufarbeitung dieser Rohgase zu Ausgangsgasen für katalytische Reaktionen erfordert jedoch eine vollkommene Entfernung aller Schwefelverbindungen, und damit gewinnt obige Umsetzung erneut Interesse. Außerdem scheint diese Reaktion eine Erklärung zu geben für die merkwürdige Beobachtung, daß das von Schwefelwasserstoff vollkommen gereinigte Steinkohlengas beim Durchgang durch das Rohrnetz wieder schwefelwasserstoffhaltig werden kann. Weiter spielen die Teilreaktionen dieser Umsetzung eine Rolle bei den Vorgängen der Ent- und Vergasung von Brennstoffen und haben besonders bei der Schwefelgewinnung aus Gips während des Krieges durch Zersetzen von Schwefelcalcium mit Wasserdampf in Generatoren infolge Bildung von Kohlenoxysulfid und Schwefelkohlenstoff in den Reaktionsgasen zu Schwierigkeiten geführt.

Es hat infolgedessen nicht an Versuchen gefehlt, diese Reaktionen zu studieren, und erst neuerdings, nach Abschluß der vorliegenden Arbeit, ist eine umfangreiche Untersuchung von B. Neumann und E. Altmann²⁾ erschienen. Aber die Messung der Gleichgewichte ist bisher immer an der experimentell zu schwierigen Fragestellung und der Unmöglichkeit, sämtliche Reaktionsprodukte nebeneinander analytisch genau zu bestimmen, gescheitert.

Bei der vorliegenden Arbeit wurde die experimentelle Durchführung dadurch ermöglicht, daß von der Gegenreaktion, der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Kohlendioxyd, ausgegangen worden ist. Es war vorauszusehen, daß diese Gegenreaktion in zwei Stufen verläuft, und zwar zunächst die Umsetzung zu Kohlenoxysulfid und Wasserdampf



und als zweite Stufe die Umsetzung von Kohlenoxysulfid mit Schwefelwasserstoff zu Schwefelkohlenstoff und Wasserdampf



Durch Kombination dieser beiden Teilgleichgewichte läßt sich dann das Gleichgewicht der Gesamtreaktion



berechnen und liefert auch die gewünschten Zahlenwerte für die gesuchte Umsetzung von rechts nach links.

Die Einwirkung von Kohlendioxyd auf Schwefelwasserstoff bei höherer Temperatur ist von K. Köhler³⁾ und von Meyer und Schuster⁴⁾ bereits untersucht

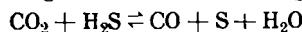
¹⁾ Dr.-Ing.-Dissertation H. Weemann, T. H. Berlin, W.-S. 1930/31. ²⁾ Ztschr. Elektrochem. 1931, 173, 766.

³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 11, 205 [1878].

⁴⁾ Ebenda 44, 1931 [1911].

⁵⁾ Ebenda 57, 719 [1924].

worden. Bei beiden Arbeiten waren jedoch weder die Versuchsanordnungen noch die analytische Bestimmung der Reaktionsprodukte für Gleichgewichtsmessungen geeignet, und es konnte nur festgestellt werden, daß eine teilweise Umsetzung nach der Gleichung



stattfindet, die auf einen Zerfall von entstandenem Kohlenoxysulfid hinweist. — Der Zerfall von Kohlenoxysulfid erfolgt nach Stock, Sieke und Pohland⁵⁾ nach den beiden Reaktionen



deren Gleichgewichte sie bestimmt haben; der Zerfall in Kohlendioxyd und Schwefel beginnt bei 400° und nimmt mit wachsender Temperatur stark zu, während derjenige in Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoff nur sehr wenig temperaturabhängig ist.

Die in vorliegender Arbeit durchgeföhrte Trennung in die beiden Teilreaktionen hat sich für die experimentelle Bearbeitung als sehr günstig erwiesen. Die Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit Kohlendioxyd zu Kohlenoxysulfid und Wasser beginnt bereits bei 150° und erst gegen 700° reagiert das Kohlenoxysulfid weiter mit Schwefelwasserstoff unter Bildung von Schwefelkohlenstoff und Wasser, so daß beide Teilreaktionen getrennt untersucht werden konnten. Die Zerfallsreaktionen des Kohlenoxysulfids treten als Nebenreaktionen auf, und bei höheren Temperaturen kommt der thermische Zerfall des Schwefelwasserstoffs noch hinzu. Die erste Teilreaktion ist im Temperaturgebiet von 350° bis 600° und die zweite von 700° bis 900° untersucht worden. Die Vielheit der Reaktionsprodukte bereitete bei der Analyse erhebliche Schwierigkeiten, es gelang jedoch, die Versuchsbedingungen und die Untersuchungsmethoden so zu gestalten, daß eine experimentelle Ausführung ermöglicht wurde.

Die Anordnung und Durchführung der Versuche.

Die Ausgangsgase waren Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff und Kohlenoxysulfid. Das Kohlendioxyd (aus Marmor und Salzsäure) war nach dem Waschen mit Wasser und Schwefelsäure rein. Der Schwefelwasserstoff (aus Schwefeleisen und Salzsäure [1 : 1]) enthielt als Verunreinigung besonders Wasserstoff; die Reinigung des gewaschenen und getrockneten Gases geschah durch Verflüssigung bei — 80° C (Kohlenäscheschnee-Äther-Gemisch).

Kohlenoxysulfid wurde aus Rhodankalium und Schwefelsäure hergestellt ($2\text{KSCN} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{COS} + \text{K}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$); bei 30° verläuft die Reaktion in der Hauptsache nach der angegebenen Gleichung, und ein Anwachsen der Temperatur über 40° muß vermieden werden, da dadurch ein anderer Reaktionsverlauf unter Bildung von Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff usw. begünstigt wird. Auch bei vorsichtigem Arbeiten enthält das dargestellte Kohlenoxysulfid an Verunreinigungen H_2S , CO_2 , CO , CS_2 , HCOOH , SO_2 usw. Die Vorreinigung des Gases geschah durch Waschen mit 30%iger Natronlauge⁶⁾ und mit konz. Schwefelsäure, worauf 2 U-Rohre

⁶⁾ Nähere Angaben siehe Inauguraldiss. Paul Seelig, Zürich 1919.

mit aktiver Kohle zur Entfernung von Schwefelkohlenstoff⁷⁾ folgten. Nach nochmaligem Trocknen über Chlorcalcium wurde es zur Befreiung der restlichen Verunreinigung (Kohlenoxyd und Wasserstoff) mittels Kohlensäureschnee-Äther-Gemisch verflüssigt. Auf diese Weise wurde praktisch vollkommen reines Kohlenoxysulfid erhalten.

Zur Herstellung der zu den Versuchen erforderlichen Gasmischungen diente ein Quecksilbergasometer von etwa 6,5 l Fassungsraum; nach etwa 16stündigem Stehen waren die Gasmischungen vollkommen gleichmäßig; die Zusammensetzung wurde jeweils vor jedem Versuch durch Analyse festgestellt. Über die Herstellung der Mischungen Wasserdampf und Schwefelkohlenstoff wird später noch zu sprechen sein.

Die Apparatur bestand aus einer mit sauerstofffreiem Stickstoff gefüllten Gasammelflasche mit Niveaugeß, das zum Ausspülen der Apparatur vor und nach jedem Versuche diente; durch Waschen in drei Waschflaschen, die mit Natriumhypochloritlauge, Kalilauge und konz. Schwefelsäure beschickt waren, wurden die letzten Spuren Sauerstoff sowie Wasserdampf aus dem Gase entfernt. In dieselbe Leitung konnte nach dem Durchspülen mittels Dreiegehahn der Quecksilbergasometer mit den Ausgangsgasen eingeschaltet werden. (Dieser Teil der Apparatur ist auf den Abbildungen weggelassen.)

Als Reaktionsrohr diente ein Quarzrohr von 96 cm Länge, welches in einem elektrischen Widerstandsofen lag; die konstante Temperaturstrecke im Ofen maß 70 mm. Unmittelbar hinter der konstanten Strecke verjüngte sich das Quarzrohr von 33 mm auf 8 mm innere Weite. Das Eintrittsende des Rohres war mit einem Gumimistopfen verschlossen, durch den das mit Hahn abschließbare Eintritsrohr und ein einseitig zugeschmolzenes Rohr für das Thermoelement hindurchgeführt waren; das zugeschmolzene Ende des Thermoelementrohres endigte in der konstanten Strecke.

An der Verjüngungsstelle des Rohres befand sich im Ofenheizrohr eine 1 cm starke Asbestdichtung, um das verjüngte Austrittsende gegen die Wärme des Ofens zu schützen. Außerdem wurde das Rohrende bei den Versuchen unter 700° durch Durchsaugen von Luft an der äußeren Rohrwand, und oberhalb von 700° durch einen aufgeschobenen Wasserkühler gekühlt. Diese Maßnahme war notwendig, um die Reaktionsgase genügend rasch abzuschrecken zu können. Es mußte aber darauf geachtet werden, daß die Temperatur des Austrittsendes so hoch blieb, daß eine Kondensation von Wasserdampf, der in den Reaktionsgasen in der Regel einen höheren Dampfdruck hatte, als der Zimmertemperatur entsprach, vermieden wurde. Diese Art der Abschreckung genügte, da die Umsetzung der Gase nach Verlassen des Katalysators in der konstanten Strecke aufhörte.

Nach Einstellung der Temperatur wurde die Apparatur mit Stickstoff ausgepült; dann wurde auf den Gasometer umgestellt. Die Gasgeschwindigkeit wurde mittels eines Blasenzählers, der mit einer gesättigten Kochsalzlösung beschickt war, kontrolliert; der im Blasenzähler aufgenommene Wasserdampf wurde in einem nachfolgenden Chlorcalciumrohr wieder aus dem Reaktionsgasen entfernt.

Das Endgas enthielt nach Austritt aus dem Reaktionsrohr die Komponenten H₂S, CO₂, COS, H₂O, CO und S, und bei Temperaturen oberhalb von 700° außerdem noch CS₂ und H₂. Auf die Bestimmung der Reaktionsprodukte wird weiter unten näher eingegangen. Die Weiterbehandlung der Reaktionsprodukte nach Austritt aus dem Reaktionsrohr geschah wie folgt: Der gebildete Schwefel schied sich in der Abkühlungszone des Quarzrohres und in einem anschließenden U-Rohr ab; der Wasserdampfgehalt wurde in einem Chlorcalciumrohr direkt bestimmt. Das trockene Restgas wurde dann mit in genügender Menge zugesetztem Sauerstoff in einem besonderen, schwer schmelzbaren Rohr verbrannt, und die Verbrennungsprodukte wurden bestimmt. Nach Überwindung großer anfänglicher Schwierigkeiten bewährte sich unterhalb von 600° folgende Arbeitsweise: Das trockene Restgas wurde durch ein enges, aus schwer schmelzbarem Glas bestehendes Rohr, dessen Ende

zu einer Düse ausgezogen war und etwa 6 cm in das etwas weitere Verbrennungsrohr hineinragte, mit zugesetztem reinen, trockenen Sauerstoff verbrannte. Die Vermischung der Gase erfolgte erst im heißen Verbrennungsrohr, und das Gas verbrannte mit ruhiger, kleiner Flamme direkt an der Düse. (Abb. 1 u. 2.)

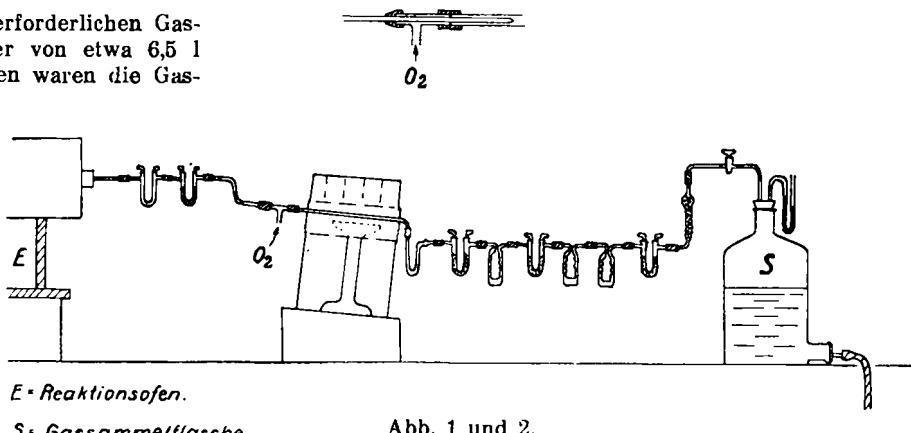


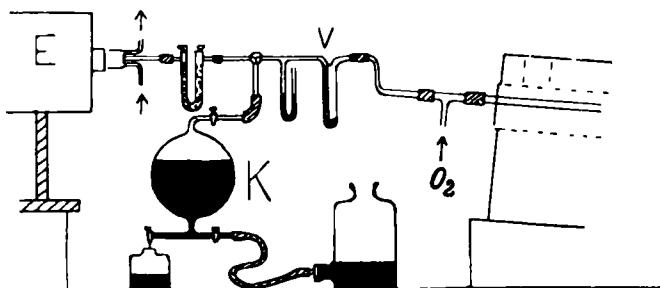
Abb. 1 und 2.

Das aus Supremaxglas bestehende Verbrennungsrohr hatte eine Weite von 12 mm, war am Austritt aus dem Ofen fast rechtwinklig nach unten gebogen und endete in einer Spitze. Der abwärts gerichtete Schenkel war in ein mit Glaswolle gefülltes U-Rohr eingeführt, das durch zufließendes Wasser ständig gekühlt wurde. Der Ofen stand schräg, damit die am Ende des Rohres kondensierte Schwefelsäure abfließen konnte. In dem gekühlten U-Rohr blieb die gebildete Schwefelsäure und ein Teil des Wassers zurück. Zu den später beschriebenen analytischen Bestimmungen wurde dieses U-Rohr immer mit dem Verbrennungsrohr gewogen. Der hier nicht kondensierte Wasserdampf wurde von Chlorcalcium aufgenommen. Darauf trat das Gas in ein Absorptionsgefäß, welches mit 25 cm³ 15%igem Wasserstoffsuperoxyd gefüllt war, in welchem alles Schwefeldioxyd oxydiert und als Schwefelsäure zurückgehalten wurde. Nach Trocknen des Restgases mit Schwefelsäure und Chlorcalcium wurde in zwei mit 50%iger Kalilauge beschickten Apparaten und anschließendem Chlorcalciumrohr das Kohlendioxyd entfernt. Der Rest des Gases, welcher zu Anfang eines Versuches hauptsächlich aus Stickstoff, später mehr und mehr aus Sauerstoff bestand, wurde nach Durchgang durch ein Schutz-CaCl₂-Rohr in einer 10 l fassenden Gasammelflasche aufgefangen. Nachdem die erforderliche Menge Reaktionsgas aus dem Gasometer durchgeleitet war, wurde durch Umstellung des Dreiegehahnes am Gasometer wiederum mit 3 l Stickstoff nachgespült, um alle noch in der Apparatur befindlichen Reaktionsprodukte zu entfernen und den Absorptionsgefäß zu zuführen. Die am Ende der Apparatur befindliche Gasammelflasche sorgte zugleich für den erforderlichen Saugzug.

Bei den Versuchen über 700° blieb die Anordnung vor dem Reaktionsofen unverändert, dagegen mußten hinter dem Reaktionsofen einige Abänderungen vorgenommen werden. Das leere U-Rohr kam in Fortfall, da der Wassergehalt des Gases bei allen Versuchen sehr gering war und Schwefelflugstaub nicht beobachtet wurde. Das CaCl₂-Rohr blieb zur Absorption des Wasserdampfes, daran schloß sich ein Dreiegehahn, dessen einer Schenkel mit einer 600 cm³ fassenden Glaskugel verbunden war. Diese Kugel konnte durch ein Niveaugeß mit Quecksilber gefüllt werden; sie war aus starkem Glas und stabil befestigt wegen des großen Gewichts der Quecksilberfüllung. Durch einen Auslaufhahn konnte der Kugelinhalt tropfenweise abgelassen werden, so daß durch die Zuleitung des Dreiegehahns langsam Gas nachgesogen wurde. Hierdurch war es ermöglicht, eine Durchschnittsprobe von einem ganzen Versuch zu bekommen. Der Teil des Gases, welcher nicht in die Kugel gelangte, ging durch ein Quecksilberventil zum Verbrennungsrohr und wurde mit Sauerstoff verbrannt. Die anschließenden Absorptionsgefäß waren die gleichen wie oben. Die in die Kugel abgesaugte Gasmenge wurde für die spätere Auswertung in Mole umgerechnet. Der Kugelinhalt wurde später nach Vorschalten eines Gefäßes mit Natronlauge und anschließendem CaCl₂-Rohr in demselben Verbrennungsrohr mit zugesetztem Sauerstoff nach Auswechseln der Ab-

⁷⁾ C. I. Smith, Philos. Magazine 2, 290 [1922].

sorptionsgefäß verbrannte, und die Verbrennungsprodukte wurden bestimmt durch Wägen der Absorptionsgefäßes bzw. durch Titration. Die Auswertung dieser Ergebnisse wird weiter unten gezeigt. (Abb. 3.)



K = Quecksilberkugel.

Abb. 3.

Für die Gegenversuchsserien waren Änderungen vor dem Kontaktöfen erforderlich. Für die erste Teilreaktion der Umsetzung von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd zu Kohlenoxysulfid und Wasserdampf wurde der Gasometer mit reinem Kohlenoxysulfid gefüllt; dieses Gas wurde durch einen mit destilliertem Wasser gefüllten kleinen Kolben geleitet, der vollständig in einem Wasserbad stand, welches dauernd auf 78,6° gehalten wurde, da sich ergeben hatte, daß bei dieser Temperatur der Sättigungsdruck des Wassers zu einer Gesamtgaszusammensetzung $\text{COS} : \text{H}_2\text{O}$ gleich 1 : 1 entspricht. Ein Capillarrohr, welches ebenfalls im Wasserbad lag, um eine Kondensation von Wasserdampf zu vermeiden, führte das Gasgemisch über einen capillaren Dreiweghahn in den Kontaktöfen. Auch das Eintrittsende des Reaktionsrohres wurde auf 80 bis 90° gehalten. Durch die dritte Zuleitung des Dreiwegehahnes wurde gereinigter und getrockneter Stickstoff geleitet, dessen Geschwindigkeit sich regeln ließ. Bevor das Reaktionsgas in das Kontaktrohr trat, wurde die gesamte Apparatur mit Stickstoff ausgespült. Die Anordnung hinter dem Kontaktöfen blieb dieselbe wie früher. (Abb. 4.)

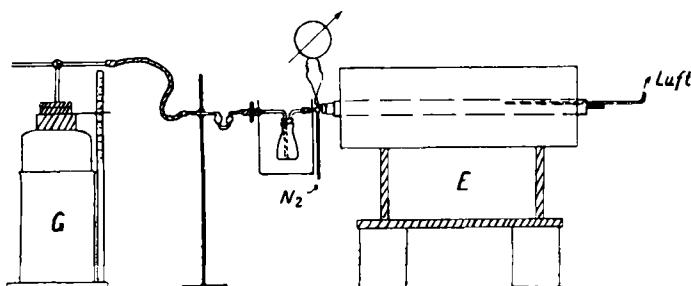


Abb. 4.

Die Gegenversuche der zweiten Teilreaktion machten außerordentliche experimentelle Schwierigkeiten. Die beiden Komponenten des Ausgangsgases (CS_2 und H_2O) sind in diesem Falle bei Zimmertemperatur in flüssigem Zustand, und es war unmöglich, durch Sättigen dem Ausgangsgas eine konstante Zusammensetzung zu geben. Wenn ein Endgas erreicht werden sollte, welches in der Zusammensetzung ungefähr dem Gas der Hauptversuchsserie entsprach, mußte das Ausgangsgas aus etwa 30 Vol.-% Schwefelwasserstoff, 35 Vol.-% Schwefelkohlenstoff und 35 Vol.-% Wasser bestehen. Die Ergebnisse zeigten qualitativ wohl die Tatsache, daß auch von dieser Seite das Gleichgewicht erreicht wurde, aber die Schwankungen der Einzelwerte waren so groß, daß sich die Reaktionskonstanten nur der Größenordnung nach reproduzieren ließen. Etwas bessere Ergebnisse konnten erzielt werden, wenn der Schwefelwasserstoff im Ausgangsgas weggelassen, der durch Sieden erzeugte Schwefelkohlenstoffdampf über einen Druckregler geleitet und dann mit Wasserdampf gesättigt wurde; dabei war aber die Gaszusammensetzung so ungünstig, daß das Wasser fast vollkommen umgesetzt wurde und sein Wert gewichtsanalytisch nicht mehr genau genug zu bestimmen war. Die Verdünnung der Komponenten durch ein indifferentes Gas ließ sich auch nicht anwenden, weil zur eindeutigen Bestimmung des Gases ein Teil über Quecksilber aufgefangen werden mußte;

durch Verdünnen wäre aber der Gehalt an Reaktionsgas so gering geworden, daß er nicht mehr zu einer genauen Bestimmung ausgereicht hätte. Alle diese experimentellen Schwierigkeiten ließen eine quantitative Erfassung des zu untersuchenden Gleichgewichtes von der Gegenseite nicht zu, so daß wir uns mit dem qualitativen Ergebnis dieser Versuchsreihe begnügen mußten, welches den ungünstigen Umständen entsprechend auch zufriedenstellend ausfiel.

Als Kontaktsubstanzen benutzten wir meistens wasserfreien, im Stickstoffstrom gebrühten Kaolin, zum Teil auch platinisierte Tonscherben. Die Kontaktsubstanz bestand aus linsengroßen Stücken und füllte die ganze konstante Strecke aus, jedoch so, daß die Füllung auch mit ihr abschloß.

Bei den meisten Versuchen wurde mit einer Gasgeschwindigkeit von etwa 0,5 l/h gearbeitet; eine Herabsetzung oder auch eine mäßige Steigerung dieser Geschwindigkeit änderte nichts an den Ergebnissen. Durch die Reproduzierbarkeit und Bestätigung der Ergebnisse wenigstens bei der ersten Teilreaktion von beiden Seiten, kann angenommen werden, daß bei den Versuchen das tatsächliche Gleichgewicht gefunden wurde.

Die Auswertung der Analysenergebnisse.

Nachdem die Arbeitsweisen von Treadwell⁸⁾ und von Stock und Seelig⁹⁾ sich für die vorliegenden Aufgaben als nicht ausreichend erwiesen hatten, die verschiedenen Komponenten des Endgases nebeneinander zu bestimmen, ist die bei der Versuchsanordnung beschriebene Verbrennung des Endgases nach vorheriger Absorption des Wasserdampfgehaltes zur Ermittlung der Gaszusammensetzung benutzt worden.

Die Reaktionsgase der ersten Teilreaktion bestanden aus H_2S , CO_2 , H_2O , COS , CO und S . Kohlenoxyd trat praktisch erst von 400° ab auf, durch teilweisen Zerfall des gebildeten Kohlenoxysulfids in Kohlenoxyd und Schwefel (Stock und Seelig). Da Kohlenoxysulfid außerdem in Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoff zerfallen kann, war auch ein Gehalt an letzterem im Reaktionsgas zu erwarten. Durch den hohen Gehalt an Kohlendioxyd wurde aber die Konzentration des Schwefelkohlenstoffes in solchem Maße zurückgedrängt, daß sie praktisch nicht in Frage kam. Die Versuche mit dieser ersten Teilreaktion sind in dem Temperaturgebiet von 350 bis 600° ausgeführt worden. Da bei 600° der Kohlenoxysulfidgehalt am größten war, konnte dort auch am ersten das Vorhandensein von Schwefelkohlenstoff vermutet werden. Aus der Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten für diese Temperatur, welche Stock und Poland¹⁰⁾ zu 0,183 ermittelten, läßt sich beim Einsetzen der CO_2 - und COS -Werte unserer Versuche der mögliche

CS_2 -Gehalt berechnen: Aus $\frac{(\text{CS}_2) \cdot 42,4}{5,55^2} = 0,183$ ergibt sich für CS_2 nur der Wert 0,13%, der unterhalb der Fehlergrenze liegt und vernachlässigt werden konnte. Eine weitere Ungenauigkeit dieser Meßreihe könnte darin erblickt werden, daß der bei höherer Temperatur eintretende Zerfall des Schwefelwasserstoffes nicht berücksichtigt wurde; auch dieser Zerfall blieb im Höchstfalle (bei 600°) mit etwa 0,2%, wie durch Sonderversuche festgestellt wurde, und sich auch bei den späteren Versuchen mit höherer Temperatur bestätigte, unterhalb der Fehlergrenze und war für die Größe der Reaktionskonstante ohne Bedeutung. Dasselbe gilt für den gebildeten Schwefel, der sich bereits im Reaktionsrohr abschied und analytisch nicht zu erfassen war. Er mußte nach dem Kohlenoxysulfid in Mol-% gleich dem Kohlenoxydwert sein; zahlenmäßig war sein Wert so klein, daß er bei

⁸⁾ Bestimmung von COS , H_2S und CO_2 nebeneinander. Bd. 2, S. 658.

⁹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 52, 672 [1919], und P. Seelig, Inauguraldiss. Zürich 1919.

¹⁰⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 719 [1924].

der Berechnung der Konstanten unberücksichtigt bleiben konnte.

Der Wasserdampfgehalt des Reaktionsgases ergab sich durch Absorption vor dem Verbrennungsöfen. Das nach der Verbrennung mit Sauerstoff gefundene Wasser gibt also in Molen den Schwefelwasserstoffgehalt an; Schwefeldioxyd entspricht in Molen der Summe $\text{COS} + \text{H}_2\text{S}$; wird hiervon der H_2S -Wert abgezogen, so ergibt sich der COS-Gehalt.

Das Verbrennungskohlendioxyd gibt die Summe $\text{COS} + \text{CO}_2 + \text{CO}$ an, und nach Abzug des oben erhaltenen COS-Wertes bleibt die Summe Kohlendioxyd, die $\text{CO}_2 + \text{CO}$ in Molen entspricht. Der Kohlenoxydgehalt läßt sich berechnen: Das Ausgangsgas bestand nur aus Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff; die Umsetzung könnte erfolgen zu $\text{COS} + \text{H}_2\text{O}$ bzw. zu $\text{CO} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$; wäre kein COS zerfallen, so müßten sich, in Molen ausgedrückt, gleiche Mengen Wasser und Kohlenoxysulfid gebildet haben. Die Differenz zwischen Mol-Wasser und Mol-Kohlenoxysulfid entspricht den gebildeten Mol-Kohlenoxyd. Damit ist dann auch der CO_2 -Gehalt des Reaktionsgases bestimmt, und alle Komponenten des Endgases sind festgestellt.

Das Reaktionsgas der Umsetzung von Kohlenoxysulfid mit Schwefelwasserstoff (zweite Teilreaktion) enthält als Komponenten: COS, H_2S , CS_2 , CO_2 , H_2O , CO, H_2 und S. Die Einzelgase aus dem Reaktionswasser und den Verbrennungsprodukten allein zu bestimmen, wie es bei der ersten Teilreaktion geschah, genügte nicht mehr, weil die Verbrennungsprodukte jeweils die Summe von mehreren Gasen angaben; es wurde daher, wie bei der Versuchsanordnung beschrieben, ein bestimmtes Volumen Reaktionsgas in die 600 cm³ fassende Kugel über Quecksilber aufgefangen und unter Berücksichtigung von Druck und Temperatur in Mole umgerechnet. Dieses Gasvolumen wurde durch 30%ige Natronlauge mit anschließendem CaCl_2 -Rohr geleitet, in welcher CO_2 , H_2S und ein Teil COS absorbiert wurden. Der Rest (CS_2 , CO, H_2 und Rest COS) wurde dann mit Sauerstoff verbrannt und die Verbrennungsprodukte wie früher bestimmt.

Bei den Berechnungen wurde wiederum der im Rohr abgeschiedene Schwefel unberücksichtigt gelassen, da hierdurch die Größe der Gleichgewichtskonstanten nicht beeinträchtigt wurde. Alle Reaktionen zwischen Kohlendioxyd und Kohlenoxysulfid mit Schwefelwasserstoff gehen ohne Volumenänderung vor sich, außer dem Zerfall von Kohlenoxysulfid in Kohlenoxyd und Schwefel und dem Zerfall von Schwefelwasserstoff in Wasserstoff und Schwefel; bei beiden findet eine Volumenzunahme statt, und zwar um so viel, wie der gebildete Schwefeldampf an Volumen einnimmt. Nach Abscheiden des Schwefels hat also das Reaktionsgas genau das gleiche Volumen wie das Ausgangsgas.

Die Umrechnung der Analysenergebnisse führt auf folgende Übersicht:

Gefunden in Molen	Gesuchtes Gas in Molen	
1) H_2O	H_2O	für Gesamtgas
2) H_2O	$\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2$	für Teil I des Gases, der direkt beim Hauptversuch verbraucht wurde.
3) SO_2	$\text{H}_2\text{S} + \text{COS} + 2\text{CS}_2$	
4) CO_2	$\text{COS} + \text{CS}_2 + \text{CO} + \text{CO}_2$	für Teil II des Gases, der in der Kugel aufgefangen und nach dem Durchgang durch 30%ige Natronlauge ebenfalls verbrannt wurde.
5) H_2O	H_2	
6) SO_2	$2\text{CS}_2 + (\text{COS})$	
7) CO_2	$(\text{COS}) + \text{CS}_2 + \text{CO}$	

Dabei bedeutet (COS) (in Klammern), daß nur ein Teil des gesamten Kohlenoxysulfids durch die Verbrennungsprodukte bestimmt ist, weil die 30%ige Natronlauge schon etwas absorbiert hatte.

Die Addition von 2 und 4 ergibt den Gesamt-Molwert von Teil I des trockenen Reaktionsgases. Der Gesamt-Molwert von Teil II ist durch den bekannten Gasinhalt der Kugel gegeben. Die Summe Gesamt mol I plus Gesamt mol II plus Reaktionswasser gibt in Molen das gesamte Reaktionsgas und somit auch das Ausgangsgas an, und wird gleich 100 gesetzt. Es stehen nun, in Molprozenten ausgedrückt, folgende Gleichungen für die Berechnung zur Verfügung:

$$\begin{array}{ll} (1) \text{H}_2\text{O} = a & (5) \text{H}_2 = e \\ (2) \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2 = b & (6) 2\text{CS}_2 + (\text{COS}) = f \text{ und} \\ (3) \text{H}_2\text{S} + \text{COS} + 2\text{CS}_2 = c & (7) \text{CS}_2 + (\text{COS}) + \text{CO} = g \\ (4) \text{COS} + \text{CS}_2 + \text{CO} + \text{CO}_2 = d & \end{array}$$

a gibt direkt das Reaktionswasser und e den Wasserstoff an. Nach Gl. 2 ist durch b—e der Schwefelwasserstoff bestimmt. Die Ermittlung der übrigen Gase ergibt sich über das Ausgangsgas. Die Zusammensetzung und Menge des Ausgangsgases ist nicht bekannt; es besteht aus der Summe $\text{H}_2\text{S} + \text{COS} = 100$, da Mole Ausgangsgas gleich Mole Endgas sind. Die im Ausgangsgas enthaltenen Schwefelatome müssen also gleich 100 sein; Gleichung 3 gibt die Gesamtzahl der Schwefelatome an, die im Reaktionsgas noch vorhanden sind, und 100—c ist der im Ofen zurückgebliebene Schwefel. Da dieser nur durch Zerfall von Kohlenoxysulfid und Schwefelwasserstoff entstanden sein kann, müssen äquivalente Mengen $\text{CO} + \text{H}_2$ vorhanden sein, also ist $100—c = \text{CO} + \text{H}_2$. Der Wasserstoff ist durch Gl. 5 bekannt und somit ergibt sich dann Kohlenoxyd ebenfalls.

Aus Gl. 6 und 7 ergibt sich durch Subtraktion $\text{CO} - \text{CS}_2 = g - f$. Bei bekanntem Kohlenoxydgehalt läßt sich nun auch der Schwefelkohlenstoff berechnen.

Es ergibt sich nun weiter aus Gl. 3 das Kohlenoxysulfid und aus Gl. 4 das Kohlendioxyd. Damit sind alle Einzelwerte bestimmt.

Die Ergebnisse eines Versuches bei 750° C mögen als Zahlenbeispiel dienen; wobei mM Millimol und die in Klammern gesetzten Formeln die jeweiligen Komponenten bedeuten sollen. Es wurden gefunden:

$$\begin{array}{ll} (1) \text{H}_2\text{O} = 0,0073 \text{ g} & 0,406 \text{ mM} \\ \text{Teil I } \left\{ \begin{array}{ll} (2) \text{H}_2\text{O}(\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2) = 0,5424 \text{ g} & 30,11 \text{ mM} \\ (3) \text{SO}_2(\text{COS} + \text{H}_2\text{S} + 2\text{CS}_2) & 42,22 \text{ mM} \\ (4) \text{CO}_2(\text{COS} + \text{CS}_2 + \text{CO} + \text{CO}) = 0,7207 \text{ g} & 16,38 \text{ mM} \end{array} \right. \\ \text{Teil II } \left\{ \begin{array}{ll} (5) \text{H}_2\text{O}(\text{H}_2) & 0,373 \text{ mM} \\ (6) \text{SO}_2(2\text{CS}_2 + [\text{COS}]) & 6,625 \text{ mM} \\ (7) \text{CO}_2(\text{CS}_2 + [\text{COS}] + \text{CO}) & 7,093 \text{ mM} \end{array} \right. \end{array}$$

$$\text{Gesamt mol Teil I} = 30,11 + 16,38 = 46,49.$$

Gesamt mol Teil II berechnet sich aus dem abgesaugten Gasvolumen: Inhalt der Kugel = 622,5 cm³; Barometerstand 758,6 mm; Manometerdruck — 15,4 mm und Temperatur 21,8° C; daraus

$$\text{Gesamt mol Teil II} = \frac{622,5 \cdot 743,2 \cdot 273}{760 \cdot 294,8 \cdot 22,412} = 25,09 \text{ mM}$$

$$\text{Gesamt mol des Gases} = 0,41 + 46,49 + 25,09 = 71,99 \text{ mM}.$$

Daraus berechnen sich folgende Molprozente:

- 1) $\text{H}_2\text{O} = \frac{0,406 \cdot 100}{71,99} = 0,56\%$, der Rest 99,435 ist trockenes Gas, das sich auf Teil I und II verteilt:
- 2) $\text{H}_2\text{O} = \frac{30,11 \cdot 99,435}{46,49} = 64,89\% (\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2)$
- 3) $\text{SO}_2 = \frac{42,22 \cdot 99,435}{46,49} = 90,30\% (\text{COS} + \text{H}_2\text{S} + 2\text{CS}_2)$
- 4) $\text{CO}_2 = \frac{16,38 \cdot 99,435}{46,49} = 35,03\% (\text{COS} + \text{CS}_2 + \text{CO} + \text{CO})$

- 5) $H_2O = \frac{0,373 - 99,435}{25,09} = 1,48\% (H_2)$
 6) $SO_2 = \frac{6,625 - 99,435}{25,00} = 26,26\% (2 CS_2 + [COS])$
 7) $CO_2 = \frac{7,093 - 99,435}{25,09} = 28,11\% (2 CS_2 + [COS] + CO)$

Daraus ergeben sich:

$$\begin{aligned} H_2S &= 64,39 - 1,48 = 62,91\%. \\ CO + H_2 &= 100 - 90,30 = 9,70 \text{ und } CO = 9,70 - 1,48 = 8,22\%. \\ CO - CS_2 &= 28,11 - 26,26 = 1,85 \text{ und } CS_2 = 8,22 - 1,85 = 6,37\%. \\ COS &= 90,30 - (62,91 + 2 \cdot 6,37) = 14,65\%. \\ CO_2 &= 35,03 - (14,65 + 8,22 + 6,37) = 5,79\%. \end{aligned}$$

Das Reaktionsgas hat mithin folgende Zusammensetzung in Prozenten:

$$\begin{array}{ll} H_2O = 0,565\% & CO = 8,22\% \\ CS = 6,73\% & CO_2 = 5,79\% \\ COS = 14,6\% & H_2 = 1,48\% \\ H_2S = 62,9\% & \text{Summe} = 100,28\% \end{array}$$

Die Versuchsergebnisse der Teilreaktion: $CO_2 + H_2S \rightleftharpoons COS + H_2O$.

Die Versuche wurden im Temperaturgebiet von 350 bis 600° ausgeführt; das Gleichgewicht durch Messungen unter 350° zu verfolgen hatte keinen Erfolg, weil die Wirksamkeit des Katalysators bei diesen tieferen Temperaturen nicht mehr zur Einstellung ausreichte. Bei der Gegenversuchsreihe beginnen die sicheren Werte sogar erst bei 450°. Andererseits machte sich oberhalb von 600° der Zerfall des Kohlenoxysulfids in Kohlenoxyd und Schwefel bereits stark bemerkbar, der außerordentlich von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängt. Ferner hätte auch der CS_2 -Gehalt für die Berechnung berücksichtigt werden müssen, da mit abnehmender CO_2 -Konzentration die Bildung von CS_2 durch Zerfall von Kohlenoxysulfid begünstigt wird; daher zeigen die Konstanten bei 600° auch stärkeres Streuen als bei tieferen Temperaturen. Es sind nachstehend nur die sichersten Versuchswerte ausgewählt (siehe Tabelle I).

Tabelle I.

Gleichgewichtseinstellung, ausgehend von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd im Temperaturbereich von 350 bis 600° C.

$$K = \frac{H_2O \cdot COS}{H_2S \cdot CO_2}$$

Ausgangsgas % t°	Endgas %						K
	H ₂ S	CO ₂	H ₂ S	CO ₂	H ₂ O	COS	
350	50,3	49,7	47,5	47,0	2,80	2,72	$3,42 \cdot 10^{-3}$
350	51,3	48,7	48,6	46,1	2,66	2,67	$3,16 \cdot 10^{-3}$
350	50,3	49,7	47,5	46,9	2,82	2,74	$3,47 \cdot 10^{-3}$
400	50,3	49,7	46,6	46,2	3,70	3,43	$5,90 \cdot 10^{-3}$
400	50,0	50,0	46,5	46,8	3,53	3,34	$5,43 \cdot 10^{-3}$
400	50,5	49,5	46,5	46,3	3,92	3,32	$6,04 \cdot 10^{-3}$
400	51,5	48,5	47,8	45,4	3,69	2,98	$5,07 \cdot 10^{-3}$
450	50,9	49,1	46,5	44,7	4,40	3,93	$8,34 \cdot 10^{-3}$
450	51,3	48,7	46,6	44,0	4,75	3,50	$8,10 \cdot 10^{-3}$
450	51,2	48,8	46,5	44,0	4,66	3,98	$9,07 \cdot 10^{-3}$
500	51,3	48,7	45,5	43,0	5,78	4,04	$12,0 \cdot 10^{-3}$
500	50,9	49,1	45,3	43,5	5,60	4,14	$11,8 \cdot 10^{-3}$
500	50,7	49,3	45,2	43,5	5,64	4,32	$12,4 \cdot 10^{-3}$
550	52,0	48,0	45,9	41,9	6,12	4,93	$15,7 \cdot 10^{-3}$
550	50,9	48,9	44,7	43,5	6,24	5,10	$16,3 \cdot 10^{-3}$
550	51,2	48,8	45,3	43,2	5,95	5,06	$15,4 \cdot 10^{-3}$
600	50,2	49,8	42,8	42,4	7,38	5,55	$22,6 \cdot 10^{-3}$
600	50,9	49,1	43,0	41,3	7,89	5,54	$24,6 \cdot 10^{-3}$
600	50,8	49,2	42,1	40,7	8,67	4,52	$22,1 \cdot 10^{-3}$

Bei den Gegenversuchen ergaben sich Schwankungen in der Zusammensetzung des Ausgangsgases und es konnte nicht die Genauigkeit in den Werten der Reaktionskonstanten wie bei der Hauptversuchsreihe erreicht werden. Immerhin blieben in der Regel diese Schwankungen unter 0,4%; trotzdem ließ sich nicht vermeiden, daß die gefundenen Konstanten im Durchschnitt etwas höher liegen. Es läßt sich aber aus den Zahlen erkennen, daß das Gleichgewicht wirklich reproduzierbar ist.

Tabelle II.
Gegenversuchsreihe, ausgehend von Kohlenoxysulfid und Wasserdampf.

Ausgangsgas % t°	Endgas %			K			
	H ₂ O	COS	H ₂ S				
450	48,7	51,3	45,2	45,2	3,62	4,97	$8,86 \cdot 10^{-3}$
450	48,6	51,4	45,1	45,1	3,51	5,52	$9,55 \cdot 10^{-3}$
500	50,1	49,9	44,9	44,9	5,23	4,70	$12,2 \cdot 10^{-3}$
500	51,3	48,7	44,1	44,2	7,23	3,52	$13,1 \cdot 10^{-3}$
550	47,9	52,1	43,4	43,4	4,49	6,81	$16,2 \cdot 10^{-3}$
550	50,3	49,7	44,1	44,1	6,31	5,24	$17,0 \cdot 10^{-3}$
600	46,6	53,4	41,7	41,7	4,91	9,05	$25,6 \cdot 10^{-3}$
600	50,4	49,6	42,4	42,4	8,02	5,52	$24,6 \cdot 10^{-3}$

Aus den Mittelwerten der gefundenen Konstanten ist die Wärmetonung ermittelt worden nach der Nernstschen Näherungsformel, da die Abhängigkeit der spez. Wärme des Kohlenoxysulfids von der Temperatur unbekannt ist. Da die Reaktion ohne Volumenänderung verläuft, wird das Glied $\Sigma n \cdot 1,75 \log(T)$ Null. Als konventionelle chemische Konstanten sind eingesetzt worden für $(H_2S) = 3,0$; für $(CO_2) = 3,2$; für $(H_2O) = 3,6$ und für $(COS) = 3,1$. Es ist nicht anzunehmen, daß die Temperaturabhängigkeit der spez. Wärme von COS ungewöhnlich ist, da sowohl beim CO_2 als beim CS_2 diese Änderung mit der Temperatur regelmäßig ist und COS in fast allen Eigenschaften zwischen beiden steht. Es ergibt sich für $Q = 2,285 \cdot T - 4,57 \cdot T \cdot \log K$.

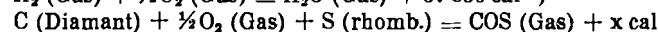
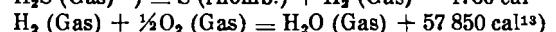
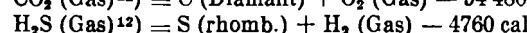
Tabelle III.
Berechnung der Wärmetonung aus den Mittelwerten.

t°	K	4,75 · log. K	Q
330	$3,35 \cdot 10^{-3}$	-7045	8469
400	$5,61 \cdot 10^{-3}$	-6920	8458
450	$8,59 \cdot 10^{-3}$	-6840	8492
500	$12,1 \cdot 10^{-3}$	-6770	8538
550	$15,9 \cdot 10^{-3}$	-6770	8652
600	$23,1 \cdot 10^{-3}$	-6530	8525

$$Q (t = 18^\circ C) \text{ im Mittel} = 8522 \text{ cal.}$$

Auf Grund dieser Wärmetonung sind die Reaktionskonstanten im Temperaturgebiet von 20° bis 1000° in Tabelle V berechnet worden.

Die Bildungswärme für COS ergibt sich aus folgendem:



Bei 8522 cal als Wärmetonung ergibt sich

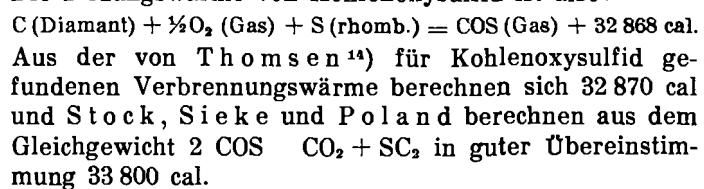
$$x = 99240 - (57850 + 8522) = 32868 \text{ cal.}$$

¹¹) Roth u. Naeser, Ztschr. Elektrochem. 31, 461 [1925].

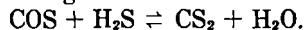
¹²) Lewis u. Randall, Thermodyn., New York 1923.

¹³) Roth, L. B. R., S. 809 [1927].

Die Bildungswärme von Kohlenoxysulfid ist also:



Die Versuchsergebnisse der Teilreaktion:



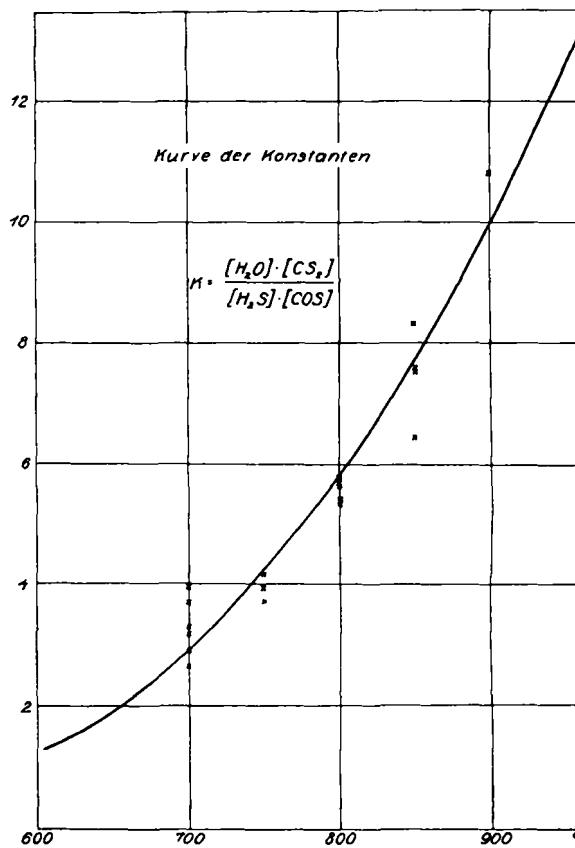
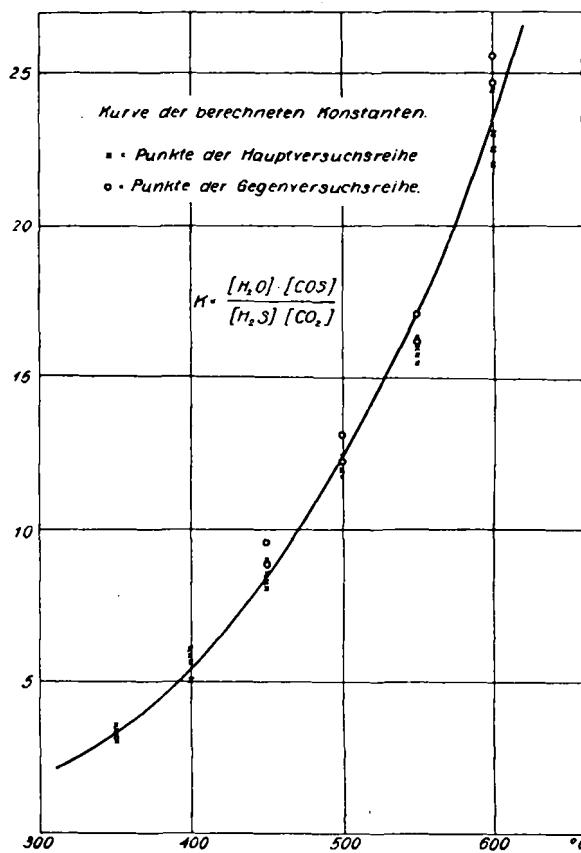
Die analytische Bestimmung der Reaktionsgaskomponenten machte sich insofern unangenehm bemerkbar, als Fehler bei der Ermittlung von Kohlenoxyd und Schwefelkohlenstoff beim Kohlenoxysulfidwert sich im entgegengesetzten Sinne summieren, so daß daraus Fehler über 1% entstehen konnten. Eine zweite Schwierigkeit lag in der sehr großen Abhängigkeit des Kohlenoxysulfidzerfalls in CO und S von der Abkühlungsgeschwindigkeit. Auch Stock und Mitarbeiter hatten festgestellt, daß dieses Zerfallsgleichgewicht sich rasch einstellt und auf dem Abkühlungswege eine Rückbildung von COS eintritt, während der Zerfall in CO₂ und CS₂ verhältnismäßig langsam vor sich geht und von der Abkühlungsdauer fast unabhängig ist. Bei unseren Versuchen wurde durchschnittlich eine Gasgeschwindigkeit von 0,6 l/h verwendet. Diese Geschwindigkeit war einerseits gering genug zur Einstellung des CS₂-Gleichgewichtes und andererseits ergab sich eine genügende Abkühlungsgeschwindigkeit, um eine Rückbildung von COS zu verhindern. Jedoch konnten die Versuche nur bis 850° durchgeführt werden, da bei höheren Temperaturen die Wasserkühlung nicht mehr ausreichte. Der Kohlenoxysulfidzerfall in CO₂ und CS₂ beeinflußte das Reaktionsgleichgewicht insofern ungünstig, als die hohe CS₂-Konzentration diejenige des Wassers sehr herabsetzte; es wurde deshalb mit Gasgemischen gearbeitet, die aus 2 Teilen H₂S und 1 Teil COS bestanden. Auch dann waren die Wasserwerte noch gering und dementsprechend machte sich auch ein Streuen der Konstanten bemerkbar. Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Werte sind aus einer großen Zahl als die sichersten ausgewählt worden (siehe Tab. IV).

Tabelle IV. Versuchsergebnisse.

Ausgangsgas % t °	Endgas %								K	
	H ₂ S	COS	H ₂ S	H ₂ O	H ₂	COS	CO	CS ₂		
700	63,6	36,4	61,7	0,77	1,13	19,6	5,68	6,09	5,3	$3,98 \cdot 10^{-3}$
700	64,2	35,8	62,8	0,61	0,84	19,7	5,75	5,45	4,9	$2,69 \cdot 10^{-3}$
700	64,0	36,0	62,7	0,62	0,71	16,8	—	6,33	5,7	$3,72 \cdot 10^{-3}$
700	63,9	36,1	62,4	0,65	0,88	19,0	5,70	6,03	5,4	$3,32 \cdot 10^{-3}$
700	64,2	35,8	62,8	0,61	0,80	18,9	6,0	6,25	5,7	$3,21 \cdot 10^{-3}$
750	64,3	35,7	62,2	0,56	1,50	15,4	9,7	6,35	5,7	$3,71 \cdot 10^{-3}$
750	63,6	36,3	61,4	0,75	1,47	17,8	7,07	6,10	5,3	$4,18 \cdot 10^{-3}$
750	65,0	35,0	62,9	0,56	1,48	14,6	8,22	6,37	5,8	$3,91 \cdot 10^{-3}$
750	66,7	33,3	63,3	0,97	2,37	19,7	6,96	3,82	2,8	$2,89 \cdot 10^{-3}$
800	65,5	34,5	61,9	0,75	2,73	14,8	7,70	6,57	5,9	$3,39 \cdot 10^{-3}$
800	59,4	40,6	56,3	0,74	2,14	17,4	9,22	7,50	6,8	$5,68 \cdot 10^{-3}$
800	59,3	40,7	57,0	0,75	1,60	17,1	10,24	7,00	6,3	$5,36 \cdot 10^{-3}$
800	58,6	41,4	56,7	0,72	1,17	16,0	11,82	7,15	6,5	$5,67 \cdot 10^{-3}$
850	63,4	36,6	59,4	0,95	3,03	10,0	18,0	4,74	3,4	$7,57 \cdot 10^{-3}$
850	63,5	36,5	59,6	1,02	2,95	10,8	15,8	4,43	3,4	$6,42 \cdot 10^{-3}$
850	63,7	36,3	60,0	0,98	2,67	9,2	18,7	4,69	3,7	$8,30 \cdot 10^{-3}$
850	64,2	35,8	60,2	1,13	2,9	9,9	18,6	4,20	3,1	$7,50 \cdot 10^{-3}$
850	67,0	33,0	63,2	1,02	2,81	12,6	9,6	5,90	4,9	$7,53 \cdot 10^{-3}$
900	65,3	34,7	60,7	1,05	3,6	7,6	19,0	4,76	3,7	$10,8 \cdot 10^{-3}$

¹⁴⁾ Thermochem. Untersuch. IV, Ztschr. physikal. Chem. 52, 393 [1905].

Für die Berechnung der Wärmetonung wurden die drei gefühlsmäßig sichersten Versuche zwischen 750 und 850° ausgewählt. Es wurde wiederum die Nernstsche Näherungsformel benutzt, aus der sich die Wärmetonung



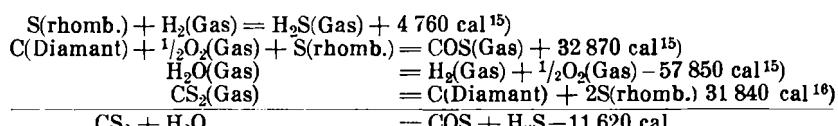
bei Zimmertemperatur ergibt nach $Q = 4,57 \cdot T \cdot (\sum \nu_i - \log K)$; für die konventionellen chemischen Konstanten sind eingesetzt worden: für (H₂S) = 3,0; für (COS) = 3,1; für (CS₂) = 3,1 und für (H₂O) = 3,6. Hieraus ergibt sich für

$$\begin{aligned} K &= 4,18 \cdot 10^{-3} \text{ bei } 750^\circ \text{ C } Q = 13910 \text{ cal}, \\ K &= 5,68 \cdot 10^{-3} \text{ bei } 800^\circ \text{ C } Q = 13940 \text{ cal} \text{ und} \\ K &= 7,50 \cdot 10^{-3} \text{ bei } 850^\circ \text{ C } Q = 13975 \text{ cal}. \end{aligned}$$

$$Q \text{ im Mittel} = 13942 \text{ cal.}$$

Mit dieser Wärmetönung sind die Werte der Konstanten K in Tabelle V berechnet.

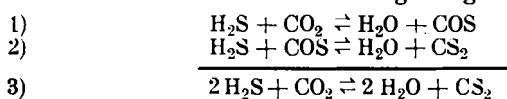
Aus den Literaturangaben läßt sich die Wärmetönung dieser Teilreaktion berechnen:



Bei den unsicheren spez. Wärmen, besonders von Schwefelkohlenstoff, ist die Übereinstimmung mit dem von uns gefundenen Wert so befriedigend, wie man nur erwarten darf.

Das Gesamtergebnis.

Das Gleichgewicht der Reaktion von Schwefelwasserstoff mit Kohlendioxyd zu Wasserdampf und Schwefelkohlenstoff setzt sich zusammen aus den beiden vorstehend untersuchten Reaktionsgleichgewichten:



Die Wärmetönung dieser Reaktion 3 ist demnach gleich der Summe der Wärmetonungen der Reaktionen 1 und 2.

$$Q = 8,52 + 18,94 = 22,46 \text{ cal}$$

und die Gleichgewichtskonstante entspricht dem Produkt der Konstanten der Einzelreaktionen

$$K_3 = K_1 \cdot K_2 = \frac{(\text{H}_2\text{O})^2 \cdot (\text{CS}_2)}{(\text{CO}_2) \cdot (\text{H}_2\text{S})^2}$$

Die hier nach berechneten K_3 -Werte sind in Tabelle V eingetragen und ebenso sind die Kurven K_1 , K_2 und K_3 in gleicher Größenordnung zusammengestellt.

Tabelle V.

t°	K_1	K_2	K_3
20	$1,38 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$1,9 \cdot 10^{-16}$
100	$3,16 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-8}$	$8,2 \cdot 10^{-12}$
200	$3,63 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-10}$
300	$0,18 \cdot 10^{-2}$	$0,19 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-8}$
400	$0,54 \cdot 10^{-2}$	$0,12 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-7}$
500	$1,23 \cdot 10^{-2}$	$0,45 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$
600	$2,32 \cdot 10^{-2}$	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$
700	$3,84 \cdot 10^{-2}$	$2,90 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
800	$5,78 \cdot 10^{-2}$	$5,75 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$
900	$8,12 \cdot 10^{-2}$	$10,0 \cdot 10^{-3}$	$8,1 \cdot 10^{-4}$
1000	$22,38 \cdot 10^{-2}$	$15,9 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$

Aus den Ergebnissen der Versuche in Tabelle VI können die Werte für K_1 und K_3 im Temperaturbereich

Tabelle VI.

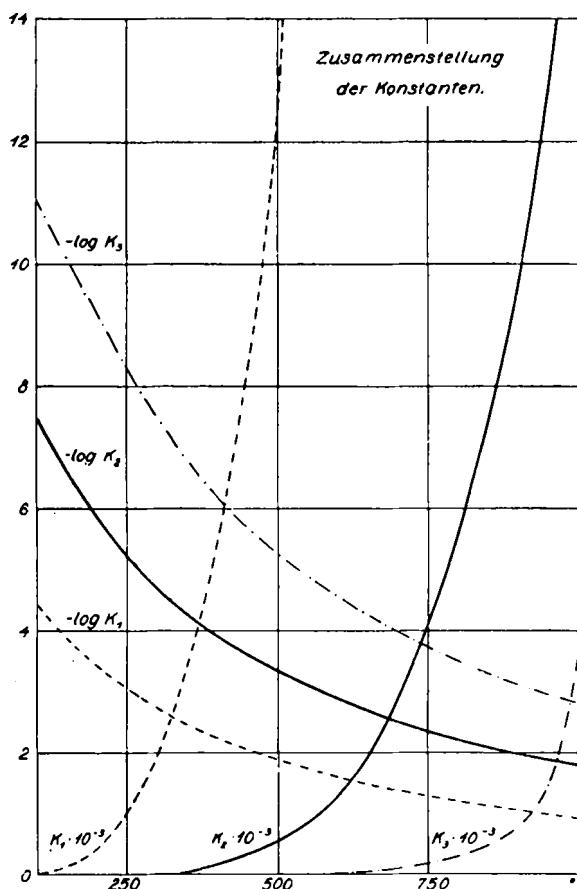
Temp. $^\circ\text{C}$	$K_1 = \frac{\text{H}_2\text{O} \cdot \text{COS}}{\text{H}_2\text{S} \cdot \text{CO}_2}$		$K_3 = \frac{(\text{H}_2\text{O})^2 \cdot \text{CS}_2}{(\text{H}_2\text{S})^2 \cdot \text{CO}_2}$	
	Berechnet	Aus Analyse gefunden	Berechnet	Aus Analyse gefunden
700	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$
750	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
800	$5,8 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$
850	$6,8 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$

¹⁵⁾ Siehe diese Arbeit weiter oben.

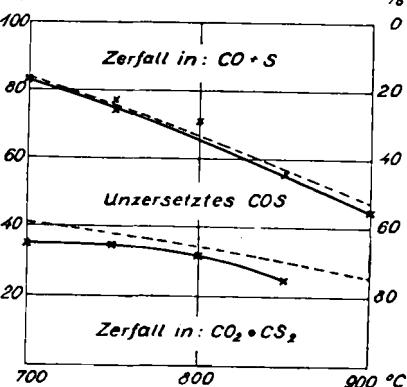
¹⁶⁾ Aus Verbrennungswärme von $\text{CS}_2 = 265100 \text{ cal}$ (Thomson, Ztschr. physikal. Chem. 52, 393 [1905]).

von 700 bis 850° ebenfalls berechnet werden. Eine große Genauigkeit ist diesen Werten natürlich nicht beizumessen, weil zu den durch die Analysenmethode usw. bedingten Schwierigkeiten noch hinzukommt, daß die Einzelwerte teilweise außerordentlich ungünstig für die Berechnung von K liegen. Der Kontrolle halber sind die besten und sichersten Werte in vorstehender Tabelle in Vergleich gesetzt zu den berechneten K-Werten. Die Übereinstimmung ist den ungünstigen Umständen entsprechend befriedigend.

Die Zerfallsgleichgewichte von Kohlenoxydsulfid sind von Stock und Mitarbeitern berechnet worden. Um nun die aus unseren Versuchsergebnissen sich ergebenden Werte mit den von Stock gefundenen zu vergleichen, sind in obenstehen-



dem Diagramm die letzteren im Temperaturbereich von 700 bis 900° in Form der gestrichelten Kurven eingetragen. Die durchgehenden Kurven sind aus den Werten der Analysenergebnisse errechnet. Auch hier wurden die sichersten Werte verwendet. Die Berechnung erfolgte, indem der jeweilige COS-, CO-, CO_2 - und CS_2 -Gehalt gleich 100 gesetzt und daraus die Einzelwerte prozentual verteilt wurden. Natürlich ist dem Ergebnis nur eine relative Genauigkeit beizumessen, da das Kohlenoxydgleichgewicht druckabhängig ist und außerdem der allerdings geringe Zerfall des Schwefelwasserstoffes nicht berücksichtigt werden konnte. Das von Stock berechnete Diagramm bezieht sich auf Atmosphärendruck.



Für das Schwefelkohlenstoffgleichgewicht wurde die arithmetische Summe der CO_2 - und CS_2 -Werte genommen. Das entspricht nicht genau dem theoretischen Zerfall, der bei der Gesamtumsetzung für das vorhandene Kohlenoxysulfid in Frage kommt, genügt aber als Vergleichswert, wenn man die anderen Ungenauigkeiten in Betracht zieht, die teilweise erheblich größere Fehler verursachen. Die Kurve für den Zerfall in Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff liegt etwas unterhalb der von Stock errechneten. Das röhrt wohl zum großen Teil daher, weil ein geringerer Druck beim Gesamtzerfall des Kohlenoxysulfids mehr den Zerfall in Kohlenoxyd begünstigt und daher die Werte für das Schwefelkohlenstoffgleichgewicht entsprechend dem relativ hohen Prozentsatz der Einzelkomponenten am meisten beeinflußt werden.

Zum Schluß sei noch eine Frage aufgeworfen, die für die praktische Auswertung der Versuchsergebnisse von Interesse sein kann. Bringt man bei höherer Temperatur Wasserdampf und Schwefelkohlenstoff in verschiedenen Mengenverhältnissen zusammen, so bilden sich je nach der prozentualen Zusammensetzung des Ausgangsgemisches verschiedene Endprodukte. Ist in dem Ausgangsgemisch ein Überschuß an Wasser vorhanden, so wird neben dem immer auftretenden Schwefelwasserstoff hauptsächlich Kohlensäure gebildet; ist ein Überschuß an Schwefelkohlenstoff im Ausgangsgas vorhanden, so bildet sich vorzugsweise Kohlenoxysulfid.

An Hand der verschiedenen Gleichgewichtskonstanten sind die Einzelwerte für 800° annähernd berechnet worden. Der Zerfall des Schwefelwasserstoffs wurde dabei nicht berücksichtigt, da er auf das Gesamtbild fast ohne Einfluß ist, und nur die Berechnung unnötig erschwert worden wäre.

Tabelle VII.

Umsetzung von Schwefelkohlenstoff mit Wasserdampf bei 800° C.

Ausgangsgas in %		Endgas in %					
H_2O	CS_2	H_2O	CS_2	H_2S	COS	CO	CO_2
90	10	70,2	0,0003	19,8	0,2	—	9,8
80	20	41,8	0,0055	38,2	1,0	0,8	18,2
70	30	17,6	0,07	52,4	4,0	3,5	22,4
60	40	4,4	0,87	55,6	11,9	10,7	16,5
50	50	0,8	7,0	49,2	19,5	17,3	6,2
40	60	0,19	21,8	39,8	19,3	17,2	1,65
20	80	0,02	60,2	20,0	10,5	9,3	0,18

Neues zur Entstehung von Kohle und Erdöl.

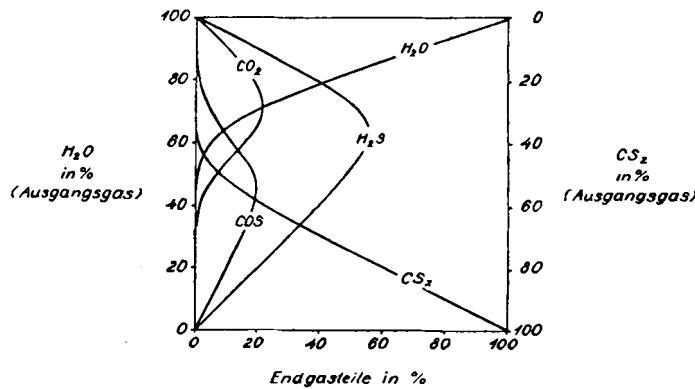
Von R. Potonié und C. Wicher,
Preußische Geologische Landesanstalt, Berlin.

In seinem Werk „Die Entstehung von Kohle und Erdöl“¹⁾ entwirft Stadnikoff ein geschlossenes Bild der Vorgänge, die er bei der Bildung der verschiedenen Kohlenarten und des Erdöls annehmen möchte. Stadnikoff erreicht eine einheitliche Darstellung insbesondere dadurch, daß er einseitig die Ligninabstammung der Kohle voraussetzt. Lassen wir einige seiner Ansichten folgen:

Die Fälle, in welchen Cellulose in Braunkohlen gefunden wurde, können die Theorie der Ligninabstammung der Kohle nicht erschüttern. Die erhalten gebliebene Cellulose ist nunmehr fixiert.

Beachtenswert ist folgender Gedanke: Die Anwesenheit von Stickstoff unter den Bestandteilen der Huminsäuren wollen einige Autoren durch die Anwesenheit von stickstoffhaltigen Beimengungen in den Präparaten erklären; man kann aber auch annehmen, den aus dem Lignin entstandenen Huminsäuren seien andere Huminsäuren beigemengt, die sich bei der Kondensation der Zuckerarten mit Aminosäuren gebildet haben. Die Eiweißstoffe bilden einen winzigen Prozentsatz der

In der Tabelle sind die errechneten Einzelwerte bei verschiedener Zusammensetzung des insgesamt 100% betragenden Wasserdampf-Schwefelkohlenstoff-Ausgangsgemisches eingetragen. Die Werte können natürlich auf absolute Genauigkeit keinen Anspruch machen, da es außerordentlich schwer ist, sämtliche auftretenden Gleichgewichte zahlenmäßig einzeln zu erfassen, geben aber auch so in dem daraus gezeichneten Diagramm einen Überblick über die Bildung der verschiedenen Einzelprodukte.



Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit ist die Umsetzung von Wasserdampf mit Schwefelkohlenstoff zu Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd studiert worden.

Um übersichtliche Verhältnisse für die experimentelle Durchführung zu bekommen, wurde von den zwei Gegenreaktionen ausgegangen, und zwar wurde sowohl die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Kohlensäure, wie auch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Kohlenoxysulfid untersucht, die beide als Teilreaktionen aufzufassen sind.

Die Untersuchungen sind als Gleichgewichtsmessungen durchgeführt. Die gefundenen Gleichgewichtskonstanten zeigen eine befriedigende Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

Nachtrag.

Nach Drucklegung der vorliegenden Arbeit erscheint im „Gas- u. Wasserfach“ 75, 765ff., 787ff. [1932] ein Aufsatz über die gleiche Reaktion von Karl Bunte und Friedrich Lorenz, der sich jedoch nicht mit Gleichgewichtsmessungen befaßt. Beide Arbeiten ergänzen sich, ohne sich gegenseitig in ihrem Wert zu schmälern. [A. 79.]

trockenen Substanz der Pflanzen und können nicht als Material für große Anhäufungen von Huminsäuren dienen.

Die Untersuchungen von McKenzie-Taylor geben nach St. die Möglichkeit, die Fusitbildung (d. h. die Bildung holzkohleähnlicher Substanz) durch bakterielle Verkohlung der Holzsubstanz bei niedrigen Temperaturen zu erklären, und machen die Annahme der Geologen, daß die Ursache der Fusitbildung nur in Waldbränden zu suchen sei²⁾, überflüssig.

Der Versuch, die Entstehung des Durits und Vitrits (d. h. der Mattstreifen und der Glanzstreifen der Kohlen) durch die Verschiedenheit des Ausgangsmaterials zu erklären, stößt nach St. im wesentlichen auf folgende Einwände: 1. Eine weitgehende Veränderung in der Zusammensetzung des pflanzlichen Ausgangsmaterials konnte nur bei zugleich häufiger und krasser Veränderung der klimatischen Bedingungen erfolgen, was gewiß nicht so häufig geschehen ist, wie es nach den zahllosen Durit- und Vitritschichten der Streifenkohlen erfolgt sein müßte. 2. Auch wenn ein solcher häufiger Vegetationswechsel möglich gewesen wäre, würden die Streifenkohlen

²⁾ Die Waldbrandtheorie wird nicht von allen Geologen als die einzige Erklärung für die Entstehung des Fusits angesehen; sie ist allerdings die einfachste und auf Grund eingehender Beobachtung rezenter Vorgänge die bisher am besten begründete.

mit ihrer starken Differenzierung der einzelnen Lagen unter den Bedingungen der sumpfigen Zersetzung pflanzlicher Überreste nicht entstanden sein können.

Soweit St. es braucht dem nur entgegengehalten zu werden, daß jeder Torf stärker und weniger stark umgewandelte Bestandteile enthält. Auch gibt es geschichtete Torfe, deren Schichtung nicht vom Klima abhängt.

Nach St. müssen wir in erster Linie auf eine einheitliche Entstehungstheorie für alle Arten fossiler Kohlen verzichten. *Donath* habe deshalb mit Recht behauptet, die Braunkohlen seien aus anderem Material entstanden als die Steinkohlen und könnten deswegen unter keinen Umständen sich in Steinkohlen verwandeln. Diese Ansicht läßt sich aber (auch nach St.) nicht auf solche Kohlenarten, wie z. B. die des Moskauer Beckens, anwenden, die aus demselben organischen Material wie auch die anthrakonischen Steinkohlen entstanden sind. Außer Druck und Temperatur, die als physikalisch beschleunigende Agenzien der Vorgänge der Steinkohlenbildung wirksam waren, müssen wir die Möglichkeit der Beschleunigung der Prozesse durch chemische Katalysatoren anerkennen. Weiter kann nach St. die katalytische Einwirkung von Oxydationsprodukten ungesättigter Fettsäuren auf den Polymerisationsprozeß dieser Säuren nicht bezweifelt werden. Die Untersuchungen von *McKenzie-Taylor* sollen gezeigt haben, daß schon die Veränderung der Reaktion des Mediums, in dem die Zersetzung des pflanzlichen Materials vor sich geht, den Verlauf dieser Vorgänge nach ganz anderer Richtung umstellt. Eine Ansicht, die jetzt auch von *Berl* vertreten und experimentell untersucht wird.

Während St. eine beschleunigende Wirkung der physikalischen und chemischen Faktoren auf die Prozesse der Steinkohlenbildung annimmt, verzichtet er auf die Destillationstheorie, da fast alle uns bekannten fossilen Kohlen eine Mischung von Substanzen darstellen, die keine Spuren einer Wirkung hoher Temperaturen tragen. Wo indessen hohe Temperatur tatsächlich eingewirkt habe, fänden wir typischen Koks (Naturkoks), aber keine Steinkohlen. Der in den Steinkohlen eingeschlossene Fusit müsse, falls er doch durch Brandverkohlung von Holz entstanden sei, von auswärts hineingetragen worden sein, da die unmittelbar angrenzenden Vitrite und Durite keine Beeinflussung durch hohe Temperatur zeigten. Die Temperatur habe in den Ansammlungen organischen Materials niemals so hohe Grade (250 bis 300°) erreicht, daß Destillationsprozesse ohne Luftzutritt beginnen könnten. Einzelne Weichbraunkohlenflöze waren unter dem Einfluß der gebirgsbildenden Prozesse der Wirkung erhöhten Druckes ausgesetzt; dieser führte zu einer gewissen Temperatursteigerung, die eine Zersetzung der Huminsäuren unter Kohlensäureausscheidung bedingte. Dieser exothermische Prozeß trug seinerseits zur Temperaturerhöhung des Flözes bei und begünstigte folglich eine raschere Zersetzung der noch unverändert gebliebenen Huminsäuren³⁾. Der Zersetzungssprozeß der Huminsäuren wurde also durch sich selbst beschleunigt, was zu einer bedeutenden Temperaturerhöhung im Flöze führte. Im Endresultat verwandelten sich die Huminsäuren restlos in Humuskohlen, die Harze polymerisierten sich bis zum Verlust der Schmelzbarkeit und Lösungsfähigkeit, während Wachse sich in hochmolekulare

³⁾ Hierin läge vielleicht eine Erklärung für das Vorkommen der eogenen Humanthrakone vom oberen Singingis, Sumatra, wenn man neben dem Gebirgsdruck besonders die Temperaturen beachtet, denen der Torf in den Tropen von vornherein mehr als anderswo ausgesetzt ist. (Siehe: *A. Heine u. R. Potonié*, Geol. Rdsch. XXIII, Heft 3/4 [1932].

Kohlenwasserstoffe verwandelten. So haben sich nach St. Humussteinkohlenflöze gebildet.

Erwähnt sei noch folgender eigenartige Gedanke: Die Syneresis eines stark entwässerten und im plastischen Zustande befindlichen Torflagers wird zur Entstehung zweier kolloidalen Schichten führen. In einer von diesen wird das Sapropeletmaterial vorherrschen; diese Schicht wird später den Vitrit ergeben. In der anderen Schicht wird das Humusmaterial dominieren; sie wird sich in Durit verwandeln. — Nach petrographischen Studien ist demgegenüber der breitstreifige Vitrit einwandfrei als aus Holz hervorgegangen erkannt worden, gewisse ganz schmale Mikrovitrilstreifen dagegen aus Blättern und dergleichen.

Zur Entstehung des Erdöls bringt St. ebenfalls einige neue Gesichtspunkte: Die Hydrierung der Zersetzungsprodukte pflanzlichen Materials kann bei relativ mäßigen Temperaturen eine Substanzmischung geben, die nach Zusammensetzung und Eigenschaften dem Erdöl sehr nahe steht. Die Muttersubstanz aller Erdöle bildeten Fette. Sie bildeten in einer Reihe von Fällen große Ansammlungen ohne Beimengung irgendwelchen anderen Materials organischen Ursprungs, während in anderen Fällen diesen Ansammlungen humusartiges Material beigegeben wurde. St. kommt zu der Schlüssefolgerung, daß in den Wasserbecken früherer geologischer Zeitabschnitte 1. Ansammlungen fettreicher Algen, d. h. Sapropeletablagerungen, und 2. Anhäufungen von Humus zusammen mit Sapropeletmaterial erfolgten. Entstanden solche Ansammlungen in einem Süßwasserbecken oder in einem Becken mit schwach salzigem Wasser, so verwandelten sie sich in Bogheadkohlen oder aber in Kohlen gemischten Ursprungs (Vitralkohlen?). Bei der Ansammlung dieser Materialien in Salzwasserbecken dagegen gingen die Veränderungen der organischen Substanzen nach einer anderen Richtung und führten zur Entstehung primärer Erdöle. Nach St. blieb ohne Zweifel die Umwandlung des gemischten Saprohumopels am Boden eines Salzwasserbeckens im Stadium der Bildung des primären Erdöls, d. h. also einer dicken, harzhähnlichen Masse von hoher Viscosität und hohem spezifischem Gewicht. Das so zwischen den Sedimentgesteinen angesammelte primäre Erdöl soll so lange unverändert geblieben sein, bis es mit den Gasen in Berührung kam, die in der Erdtiefe bei Einwirkung von Wasser auf die glühende Lösung der Carbide im Ferromangan entstanden waren. Der in diesen Gasen enthaltene Wasserstoff soll zusammen mit Kohlenoxyd die Bestandteile des primären Erdöls angegriffen haben, wobei Wasserstoff die ungesättigten Verbindungen hydriert und Kohlenoxyd die Sauerstoffverbindungen reduziert hat.

Die optische Aktivität der Erdöle soll nur durch die Beteiligung pflanzlicher Organismen (höherer Pflanzen) erklärt werden können, nicht durch die Anwesenheit von Cholesterin oder seiner Umwandlungsprodukte. Die zu den Bestandteilen der tierischen Organismen gehörenden optisch aktiven Substanzen stellen hauptsächlich Eiweißstoffe dar, die leicht zerstört werden und geologische Zeitperioden nicht überdauern können, während die optisch aktiven Substanzen der höheren Pflanzen aus verschiedenen Protobitumenarten (Harzen, Terpenkohlenwasserstoffen, Alkoholen u. a.) bestehen, die bei der Zersetzung der pflanzlichen Organismen leicht in Bitumina übergehen.

Nachtrag.

Zu dem Bericht über den 12. Kongreß für industrielle Chemie auf Seite 759 ist nachzutragen, daß der Hauptvortrag in Gruppe VI, „Wirtschaftliche Organisation“, von Prof. Dr. H. Großmann, Berlin, gehalten wurde, und zwar über das Thema „Wirtschaftschemie in Forschung und Unterricht“.

GESETZE, VERORDNUNGEN UND ENTSCHEIDUNGEN

Keine Kürzung von Pensionen wegen Verschlechterung der Wirtschaftslage. Der allgemeine Abbau führte dazu, auch Pensionen zu kürzen. Die Gerichte stellten sich dazu verschieden. Grundlage für die Urteile war die Lehre von der Geschäftsgrundlage (sog. clausula rebus sic stantibus); danach sind „A us n a h m e n von dem im Interesse der Rechtsicherheit aufrechtzuerhaltenden G r u n d s a t z d e r W a h r u n g d e r V e r t r ä g e dann zugelassen, wenn es sich um derart außergewöhnliche Verhältnisse handelt, daß die Ver-

tragserfüllung dem, was bei Vertragsabschluß vernünftigerweise beabsichtigt war, nicht mehr entspricht und ein Zwang zur Erfüllung Treu und Glauben zuwiderlaufen würde“. Das Reichsarbeitsgericht hat sich nun in einer ganz grundlegenden Entscheidung (RAG. 168/32 in Jurist. Wochenschrift 1932, S. 3219) gegen eine Kürzung ausgesprochen. Zugrunde lag der Fall, daß am 1. 8. 1929 bei Beendigung des Arbeitsverhältnisses ein Ruhegehalt von 300,— RM. auf Lebenszeit versprochen worden war. Das Reichsarbeitsgericht führt dazu aus: Die Recht-