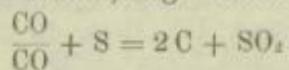


Gas. Die aus dem elektrischen Ofen entweichenden Gase wurden durch zwei Vorlagen mit gemessenen Mengen von bromhaltiger Kalilauge geleitet, in welchen der verflüchtigte Schwefel absorbiert werden sollte. Die Versuche ergaben folgende Resultate:

| Temperatur ° C. | Glühverlust % | Restschwefel im Koks % | Vergaster Schwefel in % des Gesamtschwefel- gehalts % |
|--------------------|------------------|------------------------------|---|
| 500 | 1,49 | 1,226 | 12,80 |
| 600 | 1,69 | 1,171 | 16,89 |
| 800 | 2,20 | 0,975 | 30,80 |
| 900 | 2,35 | 0,879 | 37,61 |
| 1000 | 3,06 | 0,869 | 38,32 |

Während der Koks geringe Glühverluste zeigt, hat der Schwefelgehalt schon von 500° C. stark abgenommen. Der organische Schwefel des Koks hat sich wahrscheinlich mit dem Kohlenoxyd teilweise zu Kohlenoxysulfid verbunden und ist in den Vorlagen sofort zu CO₂ und H₂S zersetzt worden; letzterer ist dann durch das Brom zu Schwefelsäure oxydiert worden. Es hat auch bei diesen Versuchen eine Zerlegung des Kohlenoxyds* stattgefunden. Jedoch hatte der Zerfall des Kohlenoxyds sich nicht nur bei den niedrigen Temperaturen abgespielt, sondern derselbe ist mit steigender Temperatur fortgeschritten. Die stärkste Kohlenstoffablagerung hatte sich hier bei 1000° C. gezeigt. Ob bei dieser Temperatur die Gleichung $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ noch ihre Berechtigung hat, ist zweifelhaft, da bei derselben die Reduktion der Kohlensäure durch Kohlenstoff schon sehr lebhaft ist, und aus diesem Grunde eine Bildung derselben sehr auffallend sein würde. Den Einfluß, den der Zerfall des Kohlenoxyds auf den Koks Schwefel ausübt, kann man durch folgende Gleichung erläutern, in welcher der Schwefel, der Einfachheit halber, ungebunden eingesetzt ist:



Bei allen Versuchen zeigte sich, daß die bromhaltige Kalilauge Kohlendioxyd aufgenommen hatte.

Versuche mit Kohlendioxyd. Die Kohlensäure wurde dargestellt in einem Kippischen Apparate. Der verwendete Marmor war in flache Stücke geschlagen und möglichst stark entlüftet. Die Salzsäure war ausgekocht worden. Die Kohlensäure wurde noch gereinigt durch gelben Phosphor in Stangen, Silbernitrat und Kaliumpermanganat. Getrocknet wurde dieselbe durch konzentrierte Schwefelsäure und Phosphor-pentoxyd. Durchgeleitet wurden stündlich etwa 2 bis 2,3 l Gas. Die aus dem Ofen entweichenden

* Ledebur: „Handbuch der Eisenhüttenkunde“ 1900 S. 288. „Stahl und Eisen“ 1903 S. 447 und 557 ff.

den Gase wurden durch Vorlagen mit Bromsalzsäure oder Kaliumpermanganat geleitet. Wegen der außerordentlich hohen Differenzen zwischen dem als Schwefeldioxyd plus Restschwefel im Koks ermittelten Schwefelgehalt einerseits und dem Gesamtschwefelgehalt andererseits wurden in der folgenden Tabelle auch die im geglühten Koks gefundenen Gehalte an Schwefel eingefügt. Die Versuche ergaben folgende Resultate:

| Temperatur ° C. | Glühverlust % | Als SO ₂ vergaster Schwefel % | Rest- Schwefel im Koks % | Der insgesamt vergaste Schwefel in % des Gesamt- schwefelgehalts % |
|--------------------|------------------|---|-----------------------------------|--|
| 500 | 0,98 | 0,101 | 1,315 | 6,47 |
| 600 | 1,08 | 0,144 | 1,289 | 8,32 |
| 800 | 3,56 | 0,175 | 1,181 | 16,00 |
| 900 | 14,54 | 0,190 | 1,048 | 25,46 |
| 1000 | 51,71 | 0,257 | 0,573 | 59,24 |

Bei 900° einschließlich ist die Zunahme des als Schwefeldioxyd vergasten Schwefels äußerst gering. Auch bei 1000° macht der als Schwefeldioxyd bestimmbare Schwefel nur 18,29% des Gesamtschwefels aus. Aus der Subtraktion des Restschwefels vom Gesamtschwefelgehalt des Koks ergibt sich aber, daß 0,833% Schwefel aus dem Koks vergast sind, also 59,24% des Gesamtschwefelgehalts; nicht bestimmt waren also 40,99%. Eine kleinere Differenz in diesem Sinne zeigt sich schon bei 900°, bei 800° scheint der Wendepunkt einzutreten. Die Verbrennung des Schwefels zu SO₂ beruht bei diesen Versuchen auf der Reduktion der Kohlensäure bei höheren Temperaturen in Berührung mit Kohlenstoff. Dieselbe beginnt nach Naumann und Pistor* bei ungefähr 530° C. in Berührung mit glühendem Kohlenstoff; jedoch ist die Reduktion immer noch abhängig von der Art des Überleitens der Kohlensäure und von der Größe der Berührungsfläche. Ebenso wie nun die Kohlensäure den Kohlenstoff vergast, so führt sie auch den Schwefel des Koks durch Oxydation in eine gasförmige Verbindung über, und zwar in Schwefeldioxyd: $2\text{CO}_2 + \text{S} = 2\text{CO} + \text{SO}_2$. Eine Überführung des Schwefels zu Kohlenoxysulfid scheint wegen des oxydierenden Einflusses der Kohlensäure ausgeschlossen. Die Erklärung für die große Menge des bei 900° und ganz besonders des bei 1000° C. vergasten, aber in den Vorlagen nicht bestimmbar Schwefels liegt in der Bildung von Schwefeltrioxyd neben Schwefeldioxyd: $3\text{CO}_2 + \text{S} = 3\text{CO} + \text{SO}_3$. Einen überraschenden Beweis für die Bildung von Schwefeltrioxyd neben Schwefeldioxyd bei höheren Temperaturen lieferte eine größere Reihe von Versuchen, die im Anfang der vorliegenden Arbeit gemacht worden waren. Bei denselben war die Kohlensäure aus

* „Bericht der Deutsch-Chemischen Gesellschaft in Berlin“ 1885 S. 1647 ff.