

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1924 bis Januar 1926 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Bode�stein unternommen, dem ich zu großem Danke verpflichtet bin. Herrn Dr. G. M. Schawab, Würzburg und Herrn Privatdozent Dr. P. Günther, Berlin, danke ich für ihre fördernden Ratschläge. Für die Temperaturmessungen war mir von der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft ein Millivoltmeter überlassen, für das ich ebenfalls bestens danken möchte.

[A. 132.]

Die Umwandlung von Rhodanammon in Schwefelkohlenstoff und Mellon und Zersetzung des Mellons in Ammoniak und Kohlensäure*).

Von Dr. W. GLUUD, Dr. K. KELLER und Dr. W. KLEMP.

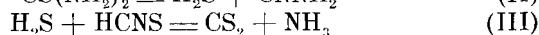
Lab. d. Ges. f. Kohlentechnik m. b. H., Dortmund-Eving.

(Eingeg. 5. Juni 1926.)

Erhitzt man trockenes Rhodanammonium über seinen Schmelzpunkt, so färbt sich die Schmelze braun, fängt bei etwa 160° an, sich zu zersetzen, entwickelt Ammoniak, Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff und hinterläßt einen gelblich weißgefärbten Rückstand, der je nach der bei der Zersetzung angewandten Temperatur verschiedene Zusammensetzung hat, und aus einem Gemisch sehr stickstoffreicher Verbindungen besteht, die in der Literatur unter den Namen: Melam, Melamin, Melem, Ammelid, Ammelin, Mellon usw. beschrieben sind. Daneben enthält er Additionsprodukte dieser Verbindungen mit Rhodanwasserstoff, wie z. B. Melam-Rhodanid, Melam-Rhodanid, Guanidin-Rhodanid usw. Delitsch und Völhard erhielten Guanidin-Rhodanid als Hauptbestandteil der Schmelze bei mehrstündigem Erhitzen von Rhodanammonium auf 220°, und benutzten es zur Reindarstellung von Guanidin¹). Wird die Temperatur bei der Rhodanschmelze auf etwa 300° gesteigert, so wird der erhaltene Rückstand einheitlicher, da die in ihm enthaltenen verschiedenen Produkte schließlich sämtlich in Mellon (C₆N₉H₃) übergehen. Die bei der Rhodanschmelze erhaltenen Ausbeuten an Schwefelkohlenstoff gibt Liebig²) mit 19,5% des Gewichtes des angewandten Rhodanammoniums an. Auch Claus erhält nur 20% des Gewichtes des angewandten Rhodanammoniums als Schwefelkohlenstoff³), während 50% nach folgender Gleichung der Theorie entsprochen hätten:



Nach neueren Untersuchungen⁴) geht der Reaktion eine Umwandlung des Rhodanammoniums in Thioharnstoff voraus. Der Thioharnstoff soll dann in der Hitze in Schwefelwasserstoff und Cyanamid dissoziieren, und der Schwefelkohlenstoff sekundär aus einer Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und freiem Rhodanwasserstoff (der durch Dissoziation aus Rhodanammonium hervor geht) entstehen:



Durch diese Formulierung wird das Auftreten von

*). D. R. P. Nr. 407 665 IV/12 k und 423 860 IV/12 i, Ges. f. Kohlentechnik m. b. H.

¹⁾ J. pr. Ch. 8, S. 240 (2), 9, S. 10; Ber. 7, 92 [1874]; J. B. 1874, 816.

²⁾ A. 10, S. 17.

³⁾ A. 179, S. 119.

⁴⁾ Kral, J. Chem. Soc. 103, 1378—1391, C. 1913, II, 1926.

Schwefelwasserstoff bei der Reaktion gut erklärt, und auch die Gleichung (III) wird wahrscheinlich durch die Angaben Völckels⁵), die auch Kral bestätigt, wonach trockenes Bleirhodanid mit Schwefelwasserstoff glatt Schwefelkohlenstoff liefert⁶).

Unsere Versuche gingen aus von der Beobachtung, daß beim Schmelzen von feuchtem Rhodannatrium starke Zersetzungerscheinungen auftreten. Diese Vorgänge sollten näher studiert werden, wozu zunächst Rhodanammonium als Versuchsmaterial benutzt und mit Wasserdampf bei erhöhter Temperatur behandelt wurde. Hierbei wurde außer der großen Flüchtigkeit des Salzes mit überhitztem Wasserdampf eine so reichliche Ausbeute (etwa 80% der Th.) an Schwefelkohlenstoff beobachtet, wie sie bisher in der Literatur noch nicht verzeichnet ist. Als günstigste Temperatur für die Schmelze erwiesen sich etwa 250°; ist die Temperatur tiefer, so verläuft die Schwefelkohlenstoffbildung in zu geringem Umfange; ist sie höher, so wird die Flüchtigkeit des Rhodanammoniums mit überhitztem Wasserdampf so groß, daß ein beträchtlicher Teil des Salzes unzersetzt überdestilliert, ein Fall, der auch eintritt, wenn die Wasserdampfmengen zu reichlich bemessen sind. Bei späteren Versuchen ließ sich das Übergehen unzersetzen Rhodanammons durch die Anwendung einer schwach wirkenden Kolonne aus dem Destillationsgefäß völlig vermeiden. Eine weitere Vereinfachung erfuhr das Verfahren dadurch, daß nicht mehr von festem, geschmolzenem Rhodanammonium, in welches man Wasserdampf leitete, sondern statt dessen von Rhodanammoniumlösung ausgegangen wurde. Diese Lösung wurde in ein auf etwa 250° erhitztes Gefäß eintropfen gelassen, wobei der verdampfende Wassergehalt der Lösung den für die Reaktion nötigen Wasserdampf lieferte. Die Schwefelkohlenstoffausbeute blieb bei dieser vereinfachten Arbeitsweise gleich gut. Dasselbe war der Fall, als direkt rohe, technische Lösung mit etwa 24% Rhodanammonium benutzt wurde. Eine Steigerung der Salzkonzentration der Lösung beeinflußt die Schwefelkohlenstoffbildung nicht günstig, so daß für die weiteren Versuche stets 24%ige Lösung benutzt wurde. Da die Rhodanlauge bzw. das schmelzende Salz alle Metalle stark angreift, so war auf die Auswahl eines geeigneten Materials, in welchem das Verdampfen der Rhodanlösung vor sich geht, besonders Bedacht zu nehmen.

Zahlreiche Versuche wurden in einem Aluminiumgefäß ausgeführt. Dabei war die Schwefelkohlenstoffausbeute stets gut, das zurückbleibende Mellon enthielt aber regelmäßig bis etwa 25% Aluminium, ein Zeichen,

⁵⁾ Pogg. A. 65, 313.

⁶⁾ Ob die Schwefelkohlenstoffbildung sich tatsächlich in dem Sinne der obigen Gleichung vollzieht, mag dahingestellt bleiben, auf Grund unserer Versuche glauben wir aber nicht, daß die obigen Gleichungen den Vorgang ausschließlich umfassen, denn der Umsatz zwischen Schwefelwasserstoff und Rhodanwasserstoff verläuft durchaus nicht so glatt, wie man nach Kral erwarten sollte. Bringt man z. B. Rhodanwasserstoffdampf bei Gegenwart von Wasserdampf mit Schwefelwasserstoff bei erhöhter Temperatur zusammen, so tritt kaum Schwefelkohlenstoff auf, anderseits wird die Schwefelkohlenstoffbildung durch die Gegenwart von Wasserdampf beim Erhitzen von Rhodanammonium stark befördert. Hiernach liegt es nahe, zu vermuten, daß bei der Reaktion zwischen Bleirhodanid und Schwefelwasserstoff besondere Verhältnisse, die sich nicht ohne weiteres verallgemeinern lassen, vorliegen. Die Vielseitigkeit der Formen, welche das Rhodanammonium annehmen kann (NH₄SCN, NH₄NCS, NH₂CSNH₂), macht die Wahrscheinlichkeit, daß bei der Schwefelkohlenstoffbildung mehrere Reaktionen miteinander wettkäufen, sehr groß.

daß das Metall stark angegriffen wurde¹⁾). Bessere Ergebnisse wurden mit Nickel erhalten; zwar wird dasselbe auch angegriffen, überzieht sich aber sehr bald mit einer grünen festhaftenden Schutzschicht, und das erhaltene Mellon ist so gut wie völlig frei von Nickel. Die späteren Versuche wurden daher ausschließlich in einem Nickelgefäß durchgeführt.

Nach verschiedenen Zwischenstufen wurde schließlich der Apparatur die in Fig. 1 dargestellte Form gegeben, die mit geringfügigen Änderungen auch ohne weiteres in die Technik übernommen werden kann, weil sie schon weitgehend allen Anforderungen Rechnung trägt. Die Rhodanlösung tropft aus dem Zulaufgefäß a in den Aluminiumtopf b von 900 ccm Inhalt, welcher den Nickeleinsatz c enthält. In der Wandung des Aluminiumtopfes befindet sich in einem besonderen Kanal das Thermometer d, das die Einhaltung einer Temperatur von 230—260° zu beobachten gestattet. Die entwickelten Dämpfe steigen durch die 40 cm lange, 1,3 cm weite, mit Glasperlen beschickte Kolonne e auf und gelangen in das mit 200 ccm 10%iger Schwefelsäure gefüllte auf etwa 90—100° gehaltene

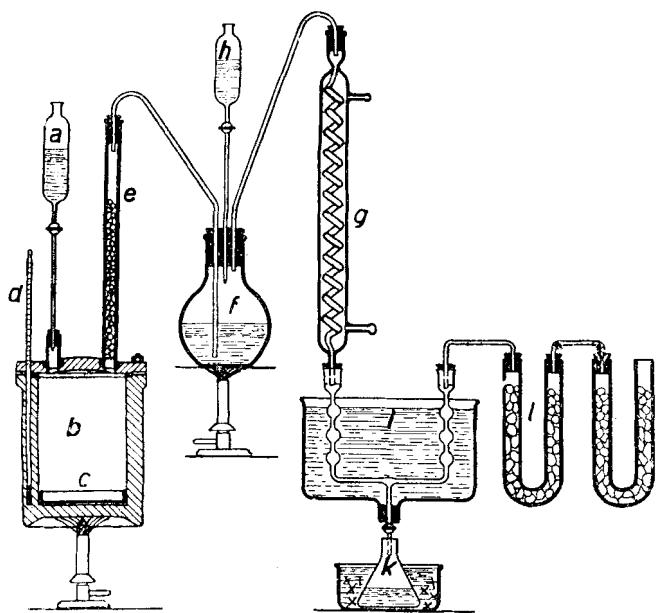


Fig. 1.

Gefäß f. Hier wird den Dämpfen das Ammoniak entzogen, während der größte Teil des Wassers unkondensiert zum Kühl器 g weitergeht. In dem Maße, wie die in f enthaltene Schwefelsäure durch das hinzutretende Ammoniak abgestumpft wird, fließt aus dem Tropftrichter h langsam 90%ige Schwefelsäure nach. Ist die Apparatur einige Zeit in Betrieb, so scheidet sich in f, analog den Vorgängen in den üblichen Ammoniakkästern, festes, neutrales Ammonsulfat aus (um neutrales Sulfat zu erhalten, darf die angegebene Säurekonzentration nicht überschritten werden). Im Kühl器 g wird dann das gesamte mit der ursprünglichen Rhodanlösung zugeführte Wasser kondensiert und der größte Teil des Schwefelkohlenstoffs zugleich mit den Wasserdämpfen niedergeschlagen. Der Intensivkübel i, der in kaltem Wasser lagert, vervollständigt die Abscheidung des Schwefelkohlenstoffs, der zusammen mit dem Wasser in das Vorratsgefäß k bequem abgelassen werden kann. Das nachfolgende angeschlossene System l von mit aktiver Kohle beschickten Rohren hält dann noch letzte Reste von Schwefelkohlenstoff fest. Die Anwendung dieser Vorsichtsmaßnahme ist nötig, weil während der Reaktion dauernd Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid (infolge von Zersetzung des Mellons) entweichen und Schwefelkohlenstoffdämpfe mit sich führen. Infolge des hohen Molekulargewichtes des Schwefelkohlenstoffs hält die aktive Kohle diesen bevorzugt fest, und zwar vermag

¹⁾ Kupfer eignet sich für den vorliegenden Zweck nicht, weil es oberflächlich Sulfid bildet, das leicht abblättert.

1 g Kohle etwa 1 g Schwefelkohlenstoff zu binden. Der von der Kohle festgehaltene Schwefelwasserstoff wird durch nachfolgenden Schwefelkohlenstoff leicht verdrängt. Bei Hintereinanderschaltung mehrerer Kohlenrohre ist daher eine weitgehende Trennung von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff möglich dergestalt, daß sich der Schwefelwasserstoff nur in den letzten Rohren findet.

Mit der vorstehend geschilderten Apparatur können in 1 Stunde 200 ccm 24%ige Rhodanlösung mit 1% freiem Ammoniak verarbeitet werden (spez. Gewicht der 24%igen Lösung = 1,065), entsprechend 48 g NH_4CNS ; daraus werden erhalten:

75 g Ammonsulfat = 97—100% d. Th.

14 g Schwefelkohlenstoff in der Vorlage

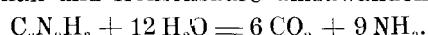
3,4 g Schwefelkohlenstoff in der Kohle, zusammen

17,4 g = 74,3% der Theorie. Das in der Vorlage enthaltene Wasser ist frei von Ammoniak, enthält aber noch etwa 0,5 g Schwefelwasserstoff, während aus der Kohle 3,5 g Schwefelwasserstoff gewonnen werden konnten. Die Gesamtausbeute an Schwefelwasserstoff beträgt demnach etwa 20% des Gesamtschwefels. Von dem im ganzen zugesetzten Wasser wurden 180 ccm in der Vorlage k abgeschieden, d. h. 90% des angewandten Volumens der Rhodanlösung. Im Destillationsgefäß b bleiben zurück 10,5 g Mellon.

Man erhält somit aus 1 kg Rhodanlösung 81,7 g CS_2 , 267 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 45,6 g Mellon bzw. aus 1 kg Rhodanammon:

362 g CS_2 , 1188 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 219 g Mellon.

Das bei der Reaktion erhaltene Mellon ist ein hellbraun gefärbtes amorphes, trockenes, körniges Produkt. Über seine Umsetzung liegen bisher in der Literatur keine Angaben vor. Es war somit kein Anhaltspunkt vorhanden, für dieses bei der Reaktion lästige Nebenprodukt eine Verwendung zu finden. Die Beobachtung, daß bei der Schwefelkohlenstoffdarstellung stets Kohlendioxid auftritt, brachte uns auf den Gedanken, daß diese Kohlensäure einer Umsetzung zwischen Mellon und Wasserdampf ihre Entstehung verdankt. Wenn dem so war, mußte es gelingen, das gesamte Mellon mit Wasserdampf in Ammoniak und Kohlensäure umzuwandeln.



Die diesbezüglich angestellten Versuche ergaben, daß sich die obengenannte Reaktion bei genügend hoher Temperatur mit außerordentlicher Leichtigkeit abspielt. Ein hierfür besonders günstiges Mellon erhält man, wenn man im Anschluß an die Rhodanzersetzung die Temperatur noch etwas steigert und noch kurze Zeit nach Aufhören des Zulaufs der Rhodanlösung Wasser eintropfen läßt. Das Mellon, das gern harte Krusten bildet, und hartnäckig Schwefel festhält, nimmt dann brüchige Struktur an, gibt seinen Schwefel ab und läßt sich dann leicht aus dem Reaktionsgefäß entfernen. Wird derartiges Mellon in einem Eisenrohr gelagert und bei 500° Wasserdampf darübergeleitet, so ist dasselbe in kurzer Zeit restlos verflüchtigt, und die theoretischen Mengen an NH_3 und CO_2 werden erhalten. Die benötigten Wasserdampfmengen sind so gering, daß in der Vorlage ohne weiteres ein Ammoniakwasser mit 12 und mehr Prozent NH_3 erhalten werden kann. Beim Arbeiten im Eisenrohr ist unnötige Überhitzung tunlichst zu vermeiden, weil durch die zersetzende Wirkung des heißen Eisens sonst leicht Ammoniakverluste auftreten.

Es ist nicht ausgeschlossen, das so sehr stickstoffreiche Mellon direkt als Düngemittel zu verwenden, da die bei unseren Versuchen durch stark überhitzten Wasserdampf in kürzester Zeit erzwungene Auflösung

des Mellons in Kohlensäure und Ammoniak sich vermutlich auch in längerer Zeit, aber von selbst, ebenfalls im Ackerboden vollziehen wird. — Wenn dies der Fall ist, so könnte das Mellon ein Düngemittel darstellen, das keine bodenfremden Bestandteile mitbringt. [A. 144.]

Geröstete Maisflocken.

Eine Zollfrage.

Von J. BUCHWALD und H. KÜHL
Institut für Müllerei, Berlin N 65.

(Eingeg. 17. Mai 1926.)

Das Warenverzeichnis zum Zolltarif unterscheidet unter „Flocken aus Getreide“ 1. lediglich durch Dämpfen und Walzen oder Quetschen erzeugte, 2. geröstete oder sonst weiter bearbeitete. Die ersten gehörten der Tarifposition 165 des Zolltarifs an, während letztere zu Position 199 gehören und mit einem wesentlich höheren Zoll belegt sind. Die Beurteilung von bräunlich gefärbten Maisflocken nach Position 199 durch eine Zollstelle gab Veranlassung zu einem Einspruch des Warenempfängers, welcher das Vorliegen eines Röstprozesses bestreit und die Flocken als nur gedarrt bezeichnete.

Sowohl das Darren, als auch das Rösten der Flocken hat Anwendung höherer Temperaturen zur Voraussetzung, durch welche in ersterem Fall die zu Flocken gequetschten Grieße nur getrocknet, also in ihrem Äußern, besonders der hellen oder gelblich-weißen Farbe, nicht geändert werden sollen, auch geschmacklich sollen sie unverändert bleiben. Das Darren ist also nur ein Prozeß zwecks Konservierung der Flocken, das Rösten bedingt aber weitgehende Veränderungen der Flocken im Äußern, sie werden gelbbräunlich geröstet, und eine stoffliche Veränderung geht damit parallel.

Die Frage, wann Maisflocken als geröstet, wann als gedarrt anzusehen sind, hat also wissenschaftliches und praktisches Interesse. Das Rösten bedingt entschieden eine stoffliche Veränderung der Flocken, es werden ursprünglich nicht vorhandene Produkte gebildet. Das Darren hat keine stoffliche Veränderung zur Voraussetzung. Die Frage lautet jetzt: „Wann ist von einem Darren, wann von einem Rösten zu reden?“

Da für beide Prozesse Wärme erforderlich ist, so erschien es uns für Durchführung von Versuchen im Bereich der Möglichkeit zu liegen, Flocken in einem Heizraum sowohl zu darren als auch zu rösten. Wir waren der Ansicht, daß die Temperaturhöhe in einem Heizraum bald zu einem Darren, bald zu einem Rösten führen müsse, daß das Hinzutreten der Flamme nicht erforderlich sei.

Nach unserer Überlegung muß man von einem Rösten sprechen, sobald stofflich veränderte Produkte, nämlich charakteristische Röstprodukte auftreten.

Die Wärmezufuhr bedingt zunächst ein Verdampfen des Wassers, das natürlich in den Flocken enthalten ist. Nach dem Verdampfen des natürlichen Wassers werden keine wesentlichen Veränderungen mehr stattfinden, wenn die Temperatur so niedrig gehalten wird, daß die Zersetzung der organischen Substanz ausgeschlossen ist. Wird die Temperatur in dem Heißluftraum erhöht, so wird eine Wärme erreicht werden, bei der die Zersetzung der organischen Substanz eintritt. Wir können sie als Rösttemperatur bezeichnen. Erhitzen wir noch stärker, so wird bei ganz bestimmten Wärmegraden die Substanz entflammen.

Diese Überlegung führt uns dahin, lediglich die Temperaturhöhe für die Entscheidung heranzuziehen, ob von einem Darren oder Rösten gesprochen werden kann.

Bei dem Rösten tritt erstens eine Verfärbung in Braun ein infolge der Karamellisierung der Kohlehydrate, zweitens in engster Beziehung zu diesem Vorgang eine Vermehrung der in Wasser kolloidlöslichen Bestandteile.

Diese Annahme haben wir in nachfolgender Weise experimentell begründet:

Maisflocken von heller, weißer Farbe wurden bei 105° fünf Stunden in einem Heißluftschrank belassen. Es trat innerhalb dieser Zeit keine Farbenänderung ein, die Maisflocken waren in stofflich unveränderte Trockenmasse verwandelt. Wurden die Maisflocken bei 193° fünf Minuten belassen, so konnten wir eine beginnende Verfärbung feststellen. Die Zeitspanne hatte entschieden zum Verdampfen des natürlich vorhandenen Wassers

ausgereicht, die Temperatur, eine Zersetzung herbeizuführen. Nach weiteren fünf Minuten erschienen die ursprünglich weißen Maisflocken stark gelbbräunlich gefärbt, sie besaßen etwa den Farbton der vom Zollamt zur Untersuchung eingesandten und als geröstet bezeichneten Flocken. Nach fünfzehn Minuten langem Erhitzen bei 193° waren die Maisflocken intensiv braun gefärbt und zeigten im hohen Maße Farbe und Geruch starkgerösteter Kohlehydratprodukte (Malzkaffee). Diese Versuchsreihe läßt schon deutlich erkennen, daß der Unterschied zwischen Darren und Rösten lediglich durch die Temperaturhöhe, die zur Anwendung gelangt, gegeben ist.

Wir haben unsere Ansicht dann weiterhin durch Bestimmung der kolloidlöslichen Bestandteile gestützt. Das von uns angewandte Verfahren war folgendes: Die Maisflocken wurden in einem Mörser fein zerrieben, und die Masse durch Sieb 8 der Zollbehörde abgesiebt. 4 g wurden mit 96 ccm Wasser in einem Erlenmeyerkolben innig vermisch und in einem Wärmeschrank bei etwa 40° 1½ Stunden belassen. Nach dieser Zeit wurde durch ein Pergamenthartfilter von Schleicher & Schüll abfiltriert. Dann wurden 50 ccm des klaren, schwach opaleszierenden Filtrates in tariertter Schale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, und nach Erkalten wurde durch Wägung der Trockenrückstand bestimmt.

Das interessante Ergebnis dieser Untersuchung deckte sich mit dem unserer ersten Versuchsreihe und rechtfertigte vollkommen unsere mitgeteilte Beurteilung gedarpter oder gerösteter Maisflocken.

In dem soeben mitgeteilten Untersuchungsgange geprüft, ergaben die zollamtlich als geröstet bezeichneten Maisflocken von bräunlicher Farbe 31,43 % in Wasser kolloidlösliche Substanz.

Maisflocken von heller weißer Farbe dagegen, die fünf Stunden bei 105° getrocknet waren und innerhalb dieser Zeit ihre Farbe nicht veränderten, lieferten 14,53 % in Wasser kolloidlösliche Substanz.

Maisflocken von ursprünglich heller, weißer Farbe, die zehn Minuten im Heißluftraum auf 193° erhitzt waren, lieferten 19,92 %.

Die unter gleichen Bedingungen fünfzehn Minuten erhitzten Maisflocken ergaben einen in Wasser kolloidlöslichen Rückstand von 38,15 %.

Fassen wir die Ergebnisse kurz zusammen, so stützen sie unsere Annahme, daß Darren und Rösten sich nur durch die Temperaturen unterscheiden, die zur Anwendung gelangten. Der Grad des Röstens wird natürlich auch, sobald die Rösttemperatur erreicht ist, durch die Zeitdauer bedingt.

Nach diesen Untersuchungsergebnissen war die Reklamation des Warenempfängers als zu Unrecht bestehend abzulehnen. Die Zollbehörde hatte die Maisflocken richtig als geröstet und nach Position 199 gehörig beurteilt.

[A. 121.]

Eine neue Chinhydronlektrode.

Von M. KÖHN.

Bodenkundliches Institut der Forstlichen Hochschule
Eberswalde.

(Eingeg. 20. J. II 1926.)

In der Methodik der elektrometrischen p_{H} -Bestimmung bedeutet die Einführung des Chinhydrons einen wesentlichen Fortschritt. Die bisher übliche Art der Verbindung von Bezugselektrode und zu untersuchender Flüssigkeit mittels Kaliumchlorid-Agar-Heber wirkt aber bei der Ausführung einer größeren Zahl von Messungen störend, da die Herstellung dieser Verbindung, die Reinigung der Heber usw. eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt. Diesen Nachteil vermeiden einige bekannte Elektrodenkonstruktionen, wie z. B. die von Tréne¹⁾, bei der die Bezugselektrode in Form einer Porzellanzelle mit unglasiertem Boden direkt in die zu untersuchende Lösung getaucht wird, wobei der vorher mit Standardlösung getränkten porösen Boden der Bezugselektrode die Rille des Kaliumchloridhebers übernimmt. Eine andere

¹⁾ Z. Elektroch. 1924, H. 21/22.