

diesen. (Es sei noch hingewiesen darauf, daß in Transvaal das Platin hauptsächlich in Dunit gediegen vorkommt, der Chromit aber platinarm ist.)

Aus dem soeben Dargelegten läßt sich der Charakter derjenigen Lagerstätten der Platinmetalle voraussuchen, die durch deren Chalkophilie zustande gekommen sind. Im großen und ganzen ist auch hier anzunehmen, daß das Muttergestein aus magmatischer Spaltung als der basische Anteil des Magmas hervorgegangen ist. In der Tat zeigt das für diesen Lagertyp wichtigste Lager, das des Nickel-Magnetkies-Vorkommens von Sudbury (Kanada), die Erz-anreicherung in Norit, der sich aus dem Magma unter Hinterlassung von Mikropegmatit abspaltete (siehe Abb. 5). Zu erwarten ist ferner, daß das Platinerz vor-



Fig. 5.

wiegend oder doch in größerem Umfange Palladium enthält, als vergleichsweise zu den vorhin beschriebenen Vorkommen zu erwarten wäre. Die Platinmetalle sollen nunmehr als isomorphe Beimengungen in den Sulfiden und Arseniden von Nickel bzw. Magnetkies auftreten. Diese Erwartungen sind in vollem Umfange erfüllt. Es sei nur bemerkt, daß in Sudbury Sperrylith ( $\text{PtAs}_2$ ) entdeckt wurde und Laurit ( $\text{RuS}_2$ ) vorkommt. Für die zukünftige Suche nach Lagerstätten der Platinmetalle kommt gerade dieser Typ in Frage, da er das Platin in ansehnlicher Menge in primären Lagern unter Tarnung enthält. Der Gehalt der Sudbury-Erze beträgt:

Murraymine: 4,20 g Platin pro Tonne + 1 g andere Platinmetalle,

Coppermine: 15 g Platin pro Tonne.

Die norwegischen Lagerstätten, die den Anlaß zu den Untersuchungen von Lunde gegeben haben, gehören dem chalkophilen Typ an. Nach

Vogt enthält der Nickelstein von Ringerike 2,6 g Platin pro Tonne, der von Evje 3 g Platin pro Tonne. Sowohl in Norwegen wie in Kanada bilden die Platinmetalle ein wertvolles Nebenprodukt der Nickelgruben. Es ist möglich, daß geologisch verwandte Lagerstätten des Nickels und Kupfers mit sulfidischen Erzen ebenfalls Platinmetalle führen.

Es ergibt damit die moderne geochemische Betrachtungsweise im Verein mit der physikalisch-chemisch orientierten Lagerstättenforschung, daß beträchtliche Lager von Platinerzen gebunden sind an stark basische Gesteine, die hervorgegangen sind aus magmatischer Spaltung unter beobachteter Hinterlassung saurer. In diesen sind die Platinmetalle gediegen oder in Verbindung mit Chromit enthalten, wenn das Lager als Frühkristallisation eines reinen Gesteinsmagmas zu betrachten ist. Stellt das Lager eine Anhäufung chalkophiler Reste in Erstkristallisationen von Silicaten vor, so finden sich die Platinmetalle verborgen vor in den mit ihnen kristallochemisch verwandten Sulfiden und Arseniden des Nickels, Kupfers oder Eisens. Von geochemischem Standpunkt interessant, jedoch ohne Belang für die Ausbeutung von Lagerstätten ist das Vorkommen der Platinmetalle in Mineralien der Restkristallisationen, worauf Lunde verweist und was darauf deutet, daß die kristallochemischen Verwandtschaftsbeziehungen zwischen den verschiedenen Elementen imstande sein können, die geringen Spuren von Platin usw. in einer späteren Kristallisationsperiode nochmals in einzelnen Mineralien anzureichern, womit die Beobachtung von W. und I. Noddack in Übereinstimmung steht, die in norwegischem Columbit auf 1 g Columbit  $0,1-1,0 \cdot 10^{-6}$  g Platin gefunden haben.

Die Geochemie der Platinmetalle zeigt zusammenfassend demnach die Abhängigkeit der Ausbildung nutzbarer Lagerstätten von kristallochemischer Verwandtschaft zwischen Erz und Gestein und von bestimmten physikalisch-chemischen Bedingungen, die sich aus der Zugehörigkeit der einzelnen Elemente zu bestimmten Schalen der Erde ergeben. [A. 55.]

## Über die Herstellung und einige Eigenschaften von reinem metallischen Silicium.

Von Dipl.-Ing. RUDOLF HÖBLING, Berlin.

(Eingeg. 14. Februar 1927.)

Bei folgenden Versuchen wurde ein in der Glühlampenindustrie lange bekanntes Verfahren, Metalle aus ihren flüchtigen Chloriden abzuscheiden, benutzt. Erst kürzlich hat wieder Koref nach dieser Methode Wolframeinkristalle hergestellt<sup>1)</sup>.

1. Das an der zitierten Stelle beschriebene Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß über einen in der Achse einer Glasröhre ausgespannten, glühenden, elektrisch geheizten Metallfaden ein mit dem zu zersetzenden Chloriddampf beladener Wasserstoffstrom geleitet wird, wobei die Zersetzung zur Metallabscheidung am Faden und Chlorwasserstoffgasbildung führt; letzteres wird vom strömenden Wasserstoff fortgeführt.

Zu Beginn der Versuche wurde Bombenwasserstoff und gewöhnliches Kalbaisches Siliciumtetrachlorid verwendet, dessen Dampfdruck bei Zimmertemperatur genügend groß ist, um darüberstreichenden Wasserstoff reichlich damit zu beladen. Nachdem die ersten günstigen Bedingungen zur Siliciumabscheidung ermittelt waren, wie Vermeidung von Hähnen, optimale Anwachstemperatur, Gasströmungsgeschwindigkeit usw.,

zeigten die chemischen Analysen (s. § 2), daß die Reaktion nach der Gleichung  $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 = \text{Si} + 4\text{HCl}$  gegen geringe Verunreinigungen viel empfindlicher ist als etwa die Reduktion des Wolframhexachlorids. Nachdem reinstes Kalbaisches Siliciumtetrachlorid verwendet wurde, die Apparatur von der Wasserstoffbombe angefangen nur noch aus miteinander verschmolzenen Glasteilen bestand, konnten Verunreinigungen nur mehr durch den Wasserstoff in die Apparatur gelangen. Wie eingehende Analysen erkennen lassen, schwankten die Verunreinigungen des Rohwasserstoffs in den einzelnen Bomben zwischen hundertstel und ganzen Prozenten. Es wurde nun eine besondere Reinigungsapparatur zwischen Bombe und Bewachsröhre geschaltet. Der Stickstoff aber ließ sich auf keine Weise völlig entfernen, auch nicht, wie in der Literatur behauptet wird, durch Absorption an mit flüssigem Stickstoff gekühlter Kokosnußkohle<sup>2)</sup>.

Es wurde daher ein anderer Weg beschritten und der Wasserstoff aus Zink und Salzsäure hergestellt. Unter den verschiedenen Möglichkeiten schien dieses Verfahren am geeignetsten. Als Grundlage diente eine von

<sup>1)</sup> Koref, Ztschr. Elektrochem. 28, 511 [1922].

<sup>2)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 148, 345 [1925].

Richard bzw. Thomson konstruierte Apparatur<sup>3)</sup>. Diese wurde noch qualitativ und quantitativ verbessert. In Fig. 1 ist die Wasserstoffherstellung schematisch skizziert. In der Praxis empfiehlt es sich, die Kolben 3 und 9 im Verhältnis zum Gefäß 12 größer zu nehmen.

1 stellt eine Bombe mit möglichst reinem Wasserstoff dar. Von hieraus verdrängt man vorerst die Luft aus der gesamten Apparatur, bis bei 15 und 17 kein Knallgas entweicht. Dann spült man noch etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde. Nachdem dieses erreicht ist, läßt man einen langsamen Gasstrom an der Quecksilbersicherheitsflasche 2 vorbei nach Gefäß 3 streichen. Dieses wurde durch Trichter 4 mit reiner Salzsäure (konz. Säure spez. Gewicht 1, verdünnt 1 : 1) gefüllt, welche durch einen nicht gezeichneten Brenner erhitzt (um die Luft auszutreiben) und unter strömendem Wasserstoff auf etwa 60 bis 70° C abgekühlt wurde<sup>4)</sup>. Dann werden die Hähne 3 und 4 geschlossen, 5 und 8 geöffnet, Kolben 6 bis zum Überlauf bei 7, Kolben 9 bis zum Überlaufrohr 11 mit der ausgekochten Salzsäure 1 : 1 unter gelindem Druck der Bombe 1 gefüllt. 12 ist eine mit reinstem Zink gefüllte 3-Stopfen-Flasche; die bei 11 überlaufende Salzsäure entwickelt mit dem Zink sofort reinen Wasserstoff, welcher vorerst mit Zinkchlorid- und Chlorwasserstofflösung gemischt, bei 15 so lange abgelassen wird, bis anzunehmen ist, daß auch bei 13 bzw. 14 oder 17 reiner Wasserstoff entnommen werden kann. Sämtliche Gummistopfen sind mit Siegellack überdeckt (in Figur nicht gezeichnet). Das Zink (Kahlbaum-Zink I) muß vor dem Füllen zu dünner Schicht umgegossen werden, da es in seiner käuflichen Form mit Luft gefüllte Lunker enthält. Zum Ein- bzw. Nachfüllen der Zinkstückchen ist nur die linke Öffnung von Flasche 12 geeignet, wenn nicht eine 4-Stopfen-Flasche zur Verfügung steht.

Anschließend an den beschriebenen Wasserstoff-Entwicklungsapparat streichen die Gase durch die in Fig. 2 skizzierte Trockenreinigungsapparatur. Die Vortrocknung des sehr feuchten Gases geschah noch in Flasche 16. 18 enthält Kaliumhydroxyd zur Bindung des Chlorwasserstoffgases. Durch Hahn 19 streicht das Gas über eine Batterie von Schwefelsäuregefäßen (20) zu einem Manometer (21), welches je nach Quecksilberhöhe in der Apparatur nur einen bestimmten Druck zuläßt, aber jedenfalls früher das Gas entweichen läßt als das Manometer von 12. 22 stellt eine Batterie von 6 Phosphorpentoxydröhrchen dar, 23 eine Kühlschlange zum Kühlen mit flüssiger Luft oder Stickstoff, 24 eine auf 170° C heizbare Röhre, mit Lithium- bzw. Lithiumhydridstückchen gefüllt (zur Bindung letzter Reste von Stickstoff), 25 ein Absorptionsgefäß mit Silicagel oder Kokosnußkohle, mit flüssigem Stickstoff gekühlt. 26 stellt ein durch eine mit Öl gefüllte Haube vakuumdichtes Rossignolventil dar, 27 noch ein Manometer, 28 ein U-Rohr, welches, durch flüssige Luft gekühlt, gewissermaßen als Rückschlagventil wirkt, um die gesamte Apparatur gegen eventuell zurückdiffundierende Dämpfe zu schützen. Dem gleichen Zweck dient auch die

Glasfeder 29. Die Verbindungsdichtung von Glas und Metall geschah durch Siegellack. Soll mit verdünntem Wasserstoff gearbeitet werden, so ist es angezeigt, die Saugwirkung der Pumpe nur bis Ventil 26 gehen zu lassen, so daß Manometer 27 hochsteigt, während die ganze übrige Apparatur unter Druck steht.

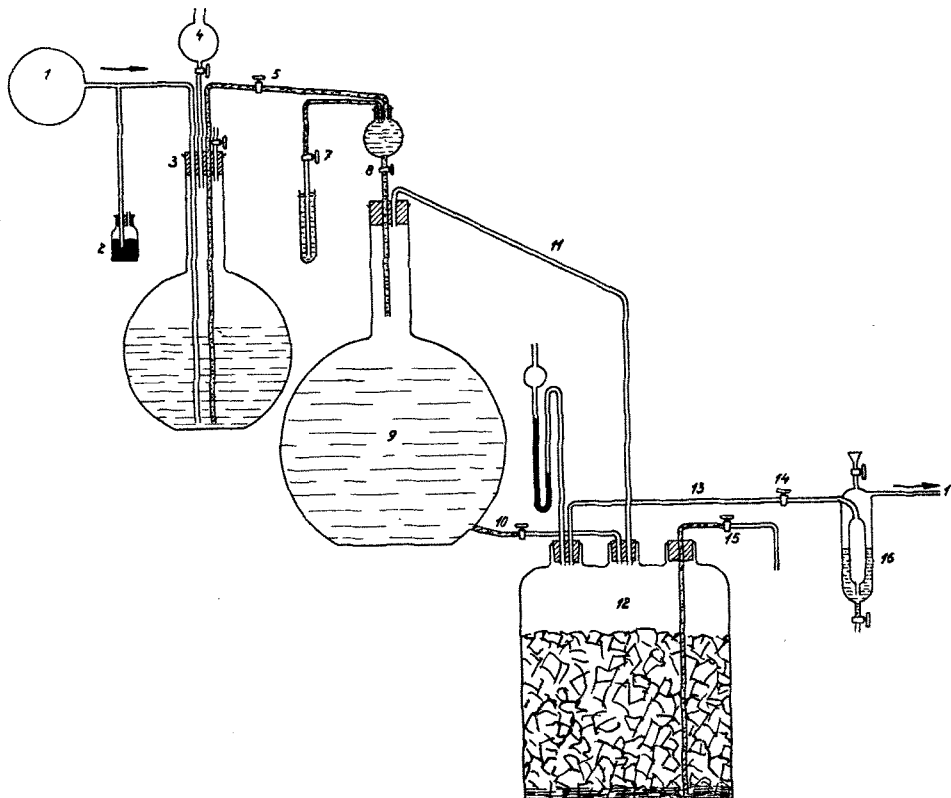


Fig. 1.

Der Aufbau der Apparatur bzw. die Zweckmäßigkeit der einzelnen Teile wurde dauernd durch chemische Analyse verfolgt. Im Gegensatz zu anderen Autoren<sup>5)</sup> wurde eine direkte Bestimmung des Stickstoffs durch Verbrennen von einigen Litern Wasserstoff über Kupferoxyd verwendet. Dabei mußte Wasser als Absperrflüssigkeit wegen seines Lösungsvermögens für Luft zugunsten von Quecksilber vermieden werden. Es gelang auf diese Weise, einen Wasserstoff von 2–3 · 10<sup>-3</sup>% Stickstoff zu erhalten bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 20 bis 30 l in der Stunde. Ohne Anwendung der Kühlmittel und

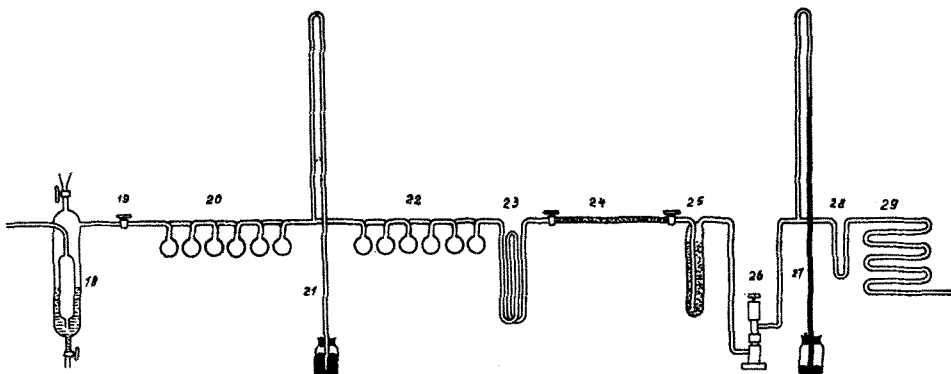


Fig. 2.

Nichtheizung der Lithiumröhre kann man mit einer Höchstverunreinigung bis zu 0,01% rechnen.

<sup>5)</sup> Richards l. c.

<sup>3)</sup> Richards: Experimentelle Untersuchungen; Darstellung von reinem Wasserstoff, S. 68 [1909].

<sup>4)</sup> Tammann, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 158, 17.

<sup>6)</sup> James David Edwards Preparation and Testing of Hydrogen High Purity, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 1919, 961.

Fig. 3 stellt die eigentliche Bewachsapparatur dar. Grundsätzlich wird sich bei derartigen Prozessen eine Querstellung des Fadens zur Gasströmungsrichtung empfohlen, da in der Längsrichtung gehalten die Gaszone um den Faden herum rasch an zu zersetzendem Material verarmt, welches, durch

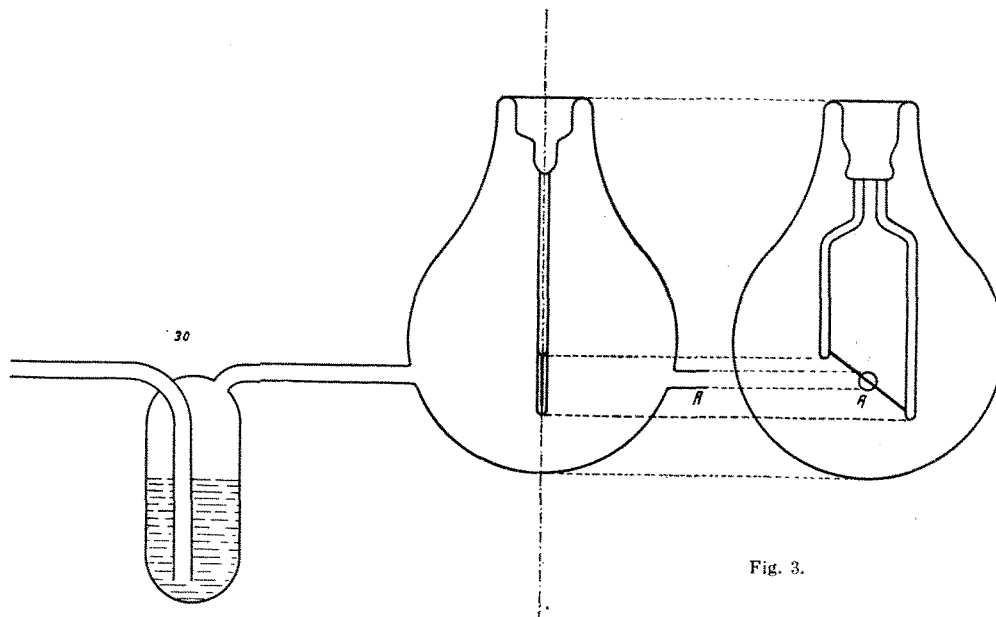


Fig. 3.

raschere Strömungsgeschwindigkeit nachgeführt, bei längeren Fäden 100–200 l pro Stunde erfordern würde. Die Größe der Glasglocke wird durch zwei Faktoren begrenzt. Einerseits soll sie durch Leitung und Strahlung nicht zu hoch erwärmt werden, andererseits verringert der zunehmende Querschnitt die Strömungsgeschwindigkeit. Schließlich müssen tote Räume vermieden werden. Als Stromzuführungen wurden 30–40 Amp. Lampenfüße verwendet, deren innere Enden aus Nickelstäbchen bestehen. Auf diese wurden (in der Figur nicht gezeichnet) Kohle- oder Graphitklötzchen aufgeschraubt und erst an diese der Glühfaden meist aus Kohle befestigt. Die verlängerte Abgasröhre A wurde mittels Schlauch mit einer Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure verbunden, um Rückdiffusion von Luft zu verhindern.

**Arbeitsvorgang:** Nachdem die ganze Apparatur mit reinem Wasserstoff erfüllt ist, wird unter nicht zu schwachem Spülen das Anwachsgefäß von allen Seiten mittels einer Gasflamme auf etwa 400° erwärmt, mindestens jedoch etwas höher, als die nachfolgende Erwärmung durch den glühenden Faden ausmacht. Es geschieht dieses, um Reste von am Glase unsichtbar, aber sehr fest haftendem Wasser zu entfernen. Nach dem Abkühlen wird vom verlängerten Rohr A aus mittels eines rechtwinklig gebogenen, schmalen Trichters das Gefäß 30 mit Siliciumtetrachlorid gefüllt, nach dem Verbinden mit der Waschflasche noch  $\frac{1}{4}$  Stunde gespült und dann der Strom eingeschaltet und so der etwa 0,3 mm starke Kohlenfaden auf eine Temperatur von etwa 1000° C gebracht. Anwachstemperaturen von 1100–1150° lassen den Aufwuchsprozeß zwar rascher vor sich gehen, jedoch ist damit leicht eine Gefahr der Siliciumcarbidbildung verknüpft, welche bei 1200° C regelmäßig unter enormer Temperatur- und Widerstandssteigerung eintritt<sup>7)</sup>. Sehr bald beginnt der Faden dicker zu werden, zugleich sinkt seine Temperatur. Es muß daher dauernd der im Stromkreis eingeschaltete Widerstand gleichmäßig verringert werden. Hierzu bedarf es einer Reihe entsprechend abgestufter Widerstände. In einigen Stunden kann der Faden zu einem 4 mm dicken Siliciumstab gewachsen sein, in dessen Mitte sich unversehrt der Kohlenfaden be-

findet. Dickere reine Stäbe herzustellen, ist auf diesem Wege nicht möglich, da bei Einhalten der Aufwachtemperatur von mindestens 900° auf der Oberfläche mit noch Stärkerwerden des Stabes die im Innern höhere Temperatur zur Carbidbildung führt. Scheidet man bei noch tieferer Temperatur ab, so wird die Korngröße des aufwachsenden Siliciums immer kleiner und die Oberfläche erst grau und schließlich braun, ohne aber jemals zu sogenanntem amorphen Silicium zu führen. Diese Kornverkleinerung ist auch beim Niederschlagen anderer Elemente zu beobachten und steht mit den Rekristallisationsvorgängen in Einklang. Wird von den ausgeführten Vorsichtsmaßregeln eine unterlassen, so erhält man kein reines Metall. Da die Bildungstemperatur des Wolframsilicides tiefer liegt als 800°, so ist es nicht möglich, auf Wolfram reines Silicium aufwachsen zu lassen, stets wird sich ein Kern aus Silicid bilden.

2. Es wurden sowohl auf Kohlenfäden aufgewachsene Produkte als auch solche mit Wolframsilicidseele analysiert. Das Silicium wurde in siliciumfreier Natronlauge gelöst, wobei der unversehrte Kohlenfaden zurückgewogen wurde. Im anderen Falle wurde nach dem Eindampfen mit Salzsäure und Abrauchen der Kieselsäure mit Fluorwasserstoff-Schwefelsäure die Wolframsäure mit Soda geschmolzen und das Wolfram mit Mercuronitrat gefällt.

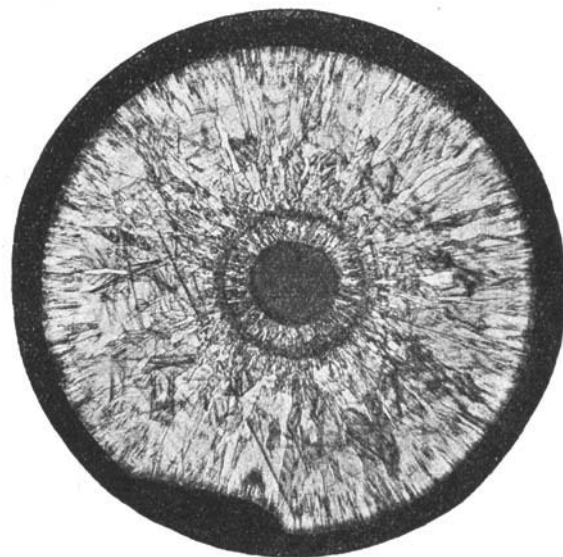


Fig. 4.

Die Analysen ergaben mit Berücksichtigung der Genauigkeitsgrenze 100%. Beispiele:

- Silicium auf Kohle:  
Einwage: 70,7 mg. Roh-SiO<sub>2</sub> 0,1556 mg, verflüchtigt 0,1512 mg . . . . 99,92% Si.
- Silicium auf Wolframseele:  
Einwage: 91,0 mg. Roh-SiO<sub>2</sub> 191,2 mg, verflüchtigt 182,2 mg, 6,35 mg W . . . . 6,972 W . . . . 93,5% Si.

Ferner wurden direkte Rückstandsbestimmungen durch Auflösen einer größeren Einwage in Natronlauge, Zurückwiegen des Kohlenfadens und Abrauchen mit Fluorwasserstoff-Schwefelsäure gemacht, die sämtlich keinen Rückstand ergaben.

<sup>7)</sup> T a m m a n n, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 115, 141 [1925].

Die äußerst schwierige und umständliche analytische Untersuchung auf etwa geringe Mengen gelöster Gase, welche bereits in Angriff genommen war, wurde daraufhin nicht weiter fortgesetzt.

3. Sofern die Anwachstemperatur nicht zu tief war (s. bei 1), hatten die erhaltenen Produkte eine ziemlich glatte, glänzende Oberfläche mit deutlich blauem Schimmer. Abb. 4 zeigt einen Querschnitt durch reines

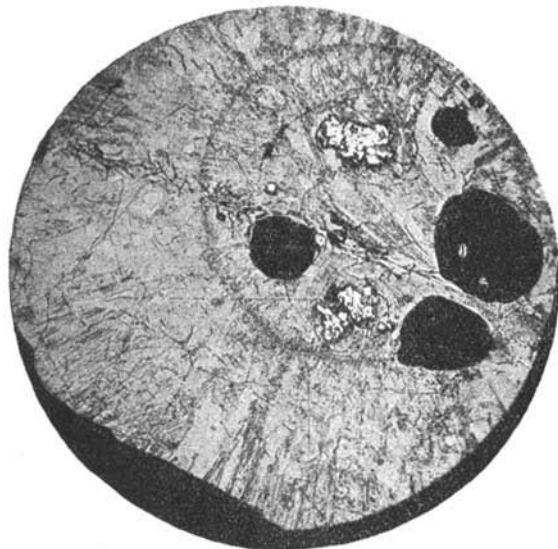


Fig. 5.

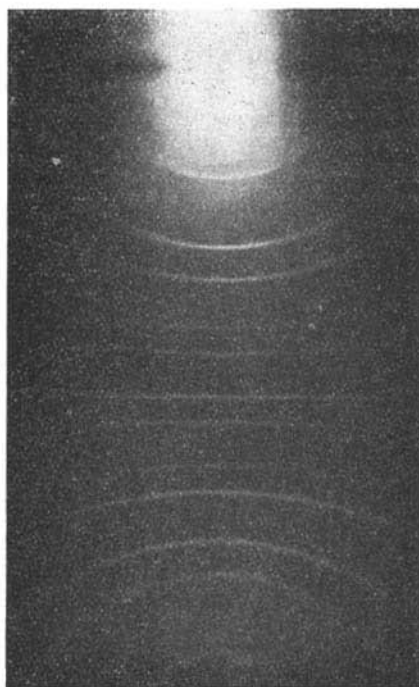
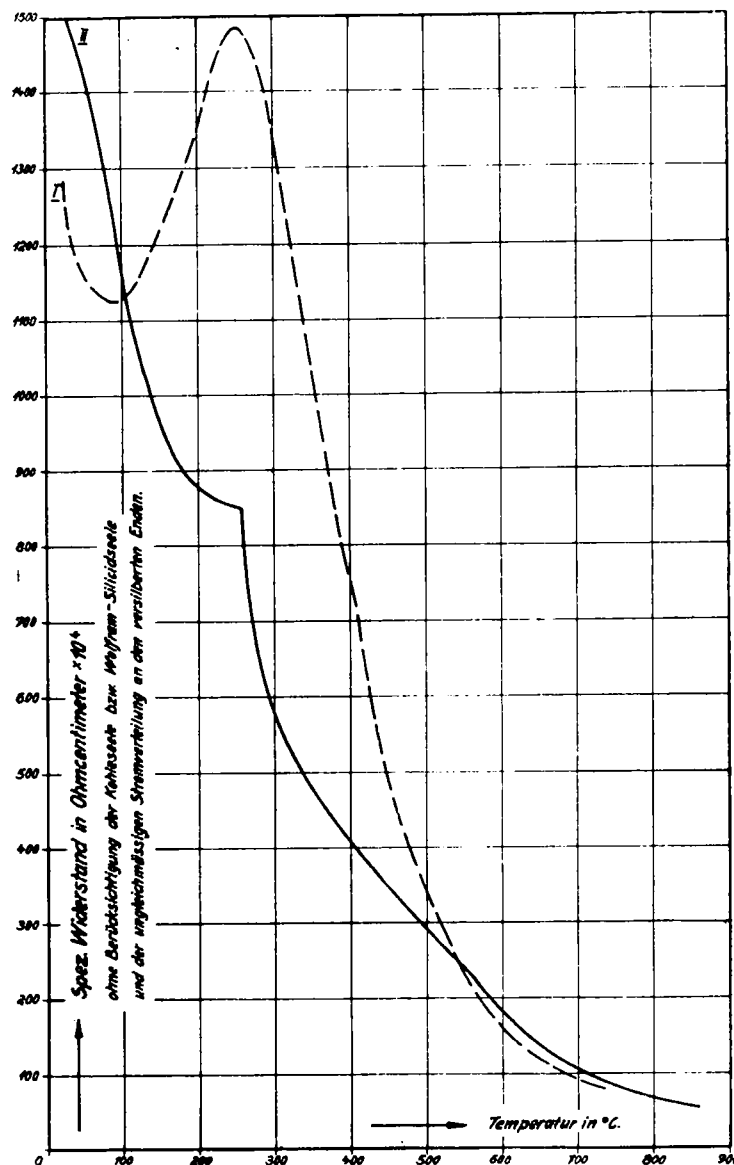


Fig. 6.

Silicium. Man erkennt deutlich die saubere Grenze zwischen Kohlenfaden und Silicium. Abb. 5 zeigt deutlich eingewachsene Kristalle von Verunreinigungen; sie entstammt einem ohne die beschriebenen Kautelen, nämlich mit unreinem Wasserstoff und gewöhnlichem Siliciumtetrachlorid durchgeführten Versuch. Die Röntgenaufnahme (Abb. 6) ergibt eine ausgesprochene Diamantstruktur. Vergeblich wurde versucht, Silicium warm oder gar kalt zu bearbeiten. Auch in der in der Glühlampenindustrie für Wolfram verwendeten Hämmemaschine ließ es sich bei etwa 1400° nicht bearbeiten. Im Gegenteil macht es den Eindruck, als ob es in glühendem Zustande noch spröder sei als in kaltem. An der Luft erhitzt, ist es

in dieser kompakten Form sehr beständig und bekommt nur eine leichte Anlauffarbe. Die ursprünglich erhaltenen 93- bis 99%igen Siliciumstäbe ließen in ihrer Sprödigkeit keinen Unterschied feststellen. Inzwischen ist in der Zeitschrift für Metallkunde eine kurze Notiz<sup>9)</sup> über die Bearbeitbarkeit des Siliciums erschienen, welche die negativen Befunde auf ganz anderem Wege bestätigt.

Der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient betrug röntgenographisch gemessen:  $\alpha_{18-950^\circ \text{C}} = 3,55 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ <sup>10)</sup>. Eine der interessantesten Eigenschaften des Siliciums ist wohl seine elektrische Leitfähigkeit, die be-



kanntlich wie beim Kohlenstoff mit der Wärme zunimmt. Beim gewöhnlichen Einklemmen solcher Siliciumstäbe mit Kohlenseele in Messinghalter ergeben sich ganz enorme Übergangswiderstände, die merkwürdigerweise erst beim Heißwerden verschwinden. Selbstverständlich war für guten Kontakt gesorgt. Auch Eintauchen der Stabenden in Quecksilber oder Eintauchen in Woodmetall ergab

<sup>9)</sup> „Bearbeitbarkeit des Siliciums“. Ztschr. Metallkunde 7, 6233 [1926].

<sup>10)</sup> K. Becker, Ztschr. Physik 1926, 37.

<sup>11)</sup> Dieser Wert ist noch insofern mit einem kleinen Fehler behaftet, weil die optisch gemessene Temperatur von 950° eine schwarze Temperatur ist, während bei der Berechnung des Ausdehnungskoeffizienten 950° als wahre Temperatur angenommen wurde.

Tabelle.

Siliciumstab 0,34 cm Durchmesser; Länge = 3,6 cm mit  
Wolframsilicidseele; Ausgangswolframdraht 100  $\mu$ .

Temp. °C	Volt	Amp.	Ohm
25	2,06	0,420	4,91
60	4,30	0,950	4,53
115	7,35	1,620	4,53
148	8,46	1,774	4,78
175	9,7	1,920	5,05
200	10,7	2,000	5,35
300	13,7	2,59	5,29
405	11,40	4,05	2,81
525	8,2	7,3	1,12
600	6,75	11,5	0,587
735	6,35	19,0	0,234

Siliciumstab 0,138 cm Durchmesser; Länge = 5,7 cm mit  
Kohlenseele 300  $\mu$ .

Temp. °C	Volt	Amp.	Ohm
30	7,7	0,130	59,2
50	13,0	0,240	54,2
100	21,7	0,494	43,9
152	26	0,700	37,2
212	27	0,820	33,0
315	25,7	1,340	19,2
480	23	1,86	12,35
520	22	2,12	10,37
650	18	3,60	50,00
770	15,6	5,5	28,4
860	14,6	7,35	19,85

keine besseren Kontakte. Erst das Versilbern der Enden durch aus Silberoxyd mit Lavendelöl reduzierten Silber behob diese Erscheinung.

Nebenstehende Kurven stellen den Verlauf der spezifischen Widerstände bei Temperaturen von 25 bis etwa 800° dar. Ähnlich wie in der Arbeit von Königsberger und Schilling<sup>11)</sup> sind die dargestellten Leitfähigkeiten nicht als absolute Werte aufzufassen, da der Einfluß der Seele und die ungleichmäßige Stromverteilung an den Enden nicht berücksichtigt wurden. Kurve I zeigt ein deutliches Maximum bei 260°, Kurve II nur einen Knickpunkt. Das Material von I war 3,4 mm stark, während II nur 1,4 mm im Durchmesser maß; bei letzterer machte sich die Wirkung der Kohlenseele stark bemerkbar, während bei I die Seele aus Wolframsilicid sicherlich sehr schlecht leitete. Ein Knickpunkt zwischen 400 und 500°, wie ihn Königsberger und Schilling außerdem zwischen 200 und 300° beobachteten, konnte nicht festgestellt werden.

Die nebenstehende Tabelle gibt nur einen Auszug der abgelesenen Punkte wieder, welche zur Berechnung der Kurven I und II benutzt wurden.

Die Arbeit wurde in den Laboratorien der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung G. m. b. H. (Osram) ausgeführt, die Analysen durch Herrn Dr. G. Heyne, die röntgenographischen Untersuchungen und ein Teil der elektrischen Leitfähigkeitsmessungen durch Herrn Dr. Karl Becker.

Herrn Direktor Dr. Skaupy, auf dessen Veranlassung die Arbeit ausgeführt wurde, sowie den Herren Dr. H. Ewest und Dr. F. Koref danke ich für das Interesse und die vielseitigen Ratschläge bei der Ausführung dieser Arbeit.

[A. 18].

<sup>11)</sup> Ann. Physik 6, 190 [1910].

## Die Gewinnung von Rhodanammonium auf Kokereien.

Von Dr. W. GLUD und Dr. W. KLEMP.

Gesellschaft für Kohlentechnik m. b. H., Dortmund-Eving.

(Eingeg. 27. April 1927.)

Die Rhodansalze sind in der Kokerei-Industrie in so großen Mengen (etwa 20 000 t pro Jahr) mit Leichtigkeit und so billig darstellbar, daß auf diese Großproduktion an dieser Stelle hingewiesen werden soll, um Wissenschaft und Technik anzuregen, diesem Erzeugnis mehr Aufmerksamkeit als bisher zu schenken. Infolge ihrer Zusammensetzung aus vier verschiedenen Elementen, ihrer leichten und vielseitigen Reaktionsfähigkeit sollte man meinen, daß die Rhodansalze schon einen größeren Verwendungsbereich gefunden hätten, als es tatsächlich der Fall ist, zumal der billige Preis, zu welchem die Salze erhältlich sind (1 kg Rhodanammonium stellt sich in Form von 30%iger Lösung auf fast 10 Pf. Erzeugungskosten, ohne das darin enthaltene Ammoniak!), zu ihrer Verwendung besonderen Reiz gibt. Trotzdem fehlt bis heute für Rhodansalze eine Großverwendung, die derartig erhebliche Mengen, wie sie oben genannt sind, aufnehmen könnte. Es gibt zwar zahlreiche Kleinverwendungen für Rhodansalze, so in der Färberei, Druckerei, Photographie, Farbstoff-Industrie, im Laboratoriumsbetrieb usw., aber der Kleinbedarf jeder dieser speziellen Anwendungsmöglichkeiten hat es mit sich gebracht, daß die Rhodansalze in weiteren Kreisen auch nur als Spezialpreisen erhältlich (1 kg = M. 2,— bis 2,50) bekannt geworden sind. Der niedrige Preis beruht darauf, daß der wertvolle Bestandteil im Rhodan, nämlich die Blausäure, ein Abfallprodukt der Gaserzeugung ist, ein Schädling, dessen Entfernung fast zu Selbstkosten nur erwünscht ist. Die Kosten erstrecken sich nur auf die

Gaswäsche, d. h. den geringen Betrag für Abschreibung eines einfachen Wäschers, die Pumpkosten und den Anschaffungswert des Schwefels, welcher zwar den Hauptposten darstellt, aber ein billiges Ausgangsmaterial und zudem Bestandteil des erzeugten Produktes ist. Die Größe der verfügbaren Mengen an Rhodansalzen hat in den riesigen Mengen von etwa 10 Milliarden cbm Kokereigas, die das Industriegebiet pro Jahr erzeugt, ihre Ursache, da jeder Kubikmeter durchschnittlich 0,7 und nicht selten sogar 1 g Blausäure enthält. Nach dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse bietet sich schon eine ganze Reihe Verarbeitungsmöglichkeiten für Rhodansalze und Rhodanammonium insbesondere, wobei an die bekannten Verfahren von Playfair, Conroy, Heslop und Shores und an den Raschen-Prozeß, welcher mit Salpetersäure Blausäure aus Rhodanammon erzeugt, erinnert sei. Ferner behandelt eine ganze Anzahl neuerer Arbeiten die Verwertung des Rhodanammoniums, so zum Beispiel „die Umwandlung desselben in Ammonsulfat durch Verseifen mit Schwefelsäure“<sup>1)</sup>, ein Verfahren, welches als Nebenprodukt Kohlenoxysulfid liefert und das bei den heutigen Ammoniakpreisen mit nicht ganz ungünstigem wirtschaftlichen Effekt durchführbar ist, ferner „die Umwandlung in Schwefelkohlenstoff und Ammoncarbonat bzw. Mellon“<sup>2)</sup>, „die Reduktion von

<sup>1)</sup> W. Glud, G. Schneider und R. Schönfelder. Ber. Ges. Kohlentechn. [Dortmund-Eving] Bd. I, S. 186.

<sup>2)</sup> W. Glud und W. Klempt. Ber. Ges. Kohlentechn. [Dortmund-Eving] Bd. II, S. 54; Ztschr. angew. Chem. 39, 1071 [1926]; D. R. P. 423 860 und 407 665.