

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>1)</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>1)</sup> Ann. Physik 6, 190 [1910].

## Die Gewinnung von Rhodanammium 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 Rhodanammium 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 Rhodanammium insbesondere, wobei an die bekannten Verfahren von Playfair, Conroy, Heslop und Shores und an den Raschen-Prozeß, welcher mit Salpetersäure Blausäure aus Rhodanammium erzeugt, erinnert sei. Ferner behandelt eine ganze Anzahl neuerer Arbeiten die Verwertung des Rhodanammiums, 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.

Rhodansalzen zu Cyaniden mit Wasserstoff oder Gas<sup>3)</sup>, „die direkte Oxydation von Rhodanwasserstoff oder Rhodan ammonium zu Blausäure bzw. Cyaniden“<sup>4)</sup> und „die bequeme fast verlustlose Gewinnung der Rhodanwasserstoffsäure“<sup>5)</sup>, für welche bislang allerdings auch noch eine rationelle Verwendungsmöglichkeit fehlt. Die Gesamtheit der genannten Verfahren, von denen die letzten und aussichtsreichsten erst in der Entwicklung begriffen sind, reicht aber immer noch nicht aus, um die verfügbaren Mengen Rhodan ammonium aufzunehmen. Auch liegen die genannten Verfahren insofern nicht in der wirtschaftlich günstigsten Lage, weil sie nicht den Rhodanrest als solchen, sondern fast ausschließlich nur seine Bruchstücke zur Verwendung bringen, anstatt denselben zu 100% auszunutzen.

Obwohl die Gewinnung des Rhodan ammoniums auf den Kokereien nach dem sogenannten Rhodanatverfahren in der einschlägigen Literatur wiederholt beschrieben ist<sup>6)</sup>, so genügen diese Angaben doch nicht, um danach einen Betrieb einzurichten. Auch gelang es nicht, eine Bestätigung über die früher angeblich in England gemachten praktischen Versuche zu erhalten und darüber Genaueres in Erfahrung zu bringen. Das Prinzip des Rhodanat-Verfahrens beruht darauf, das vom Teer befreite, noch ammoniak-, schwefelwasserstoff- und blausäurehaltige Gas mit einer wässrigen Aufschlammung von Schwefel zu waschen und die Lösung so lange rundum zu führen, bis eine genügende Konzentration an Rhodan ammon durch die Reaktion der Blausäure mit dem Ammonpolysulfid erreicht ist.<sup>7)</sup> Gelegentlich der Ausarbeitung des kürzlich beschriebenen Verfahrens zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus dem Kokereigas<sup>8)</sup> durch die Gesellschaft für Kohlentechnik ergab sich die Möglichkeit, nach günstig verlaufenen Laboratoriumsversuchen das Rhodanat-Verfahren in einer halbtechnischen Versuchsanlage mit etwa 150 cbm stündlichem Gasdurchsatz durchzuarbeiten und gründlich zu erproben. Auf Grund dieser Versuche wurde dann eine Anlage für täglich 60 000 cbm und eine ebensolche für täglich etwa 100 000 cbm im Industriegebiet hergestellt und im Großbetrieb eingehend beobachtet, so daß das Verfahren jetzt als erprobt und betriebssicher auch für sehr große Gasmengen bezeichnet werden darf. Der Verlauf der Anreicherung des Rhodan ammon in der Lösung, wie er bei Anwendung nur eines Wäschers im Laufe von drei Wochen beobachtet wurde, sei nebenstehend tabellarisch wiedergegeben:

Man erkennt daraus, daß der Anstieg der Konzentration ein durchaus gleichmäßiger ist, daß aber die Auswaschung, nachdem eine 20%ige Lösung erreicht ist, nicht mehr quantitativ ist. Es bietet indessen keine Schwierigkeit, höher konzentrierte Lösung zu erzielen, und zwar am einfachsten dadurch, daß man während des Waschbetriebes die Temperatur der Lösung etwas steigert

<sup>3)</sup> W. Gluud, K. Keller und W. Klempf. Ber. Ges. Kohlentechn. [Dortmund-Eving] Bd. I, S. 325.

<sup>4)</sup> D. R. P. 410 418 und 411 104. Eine ausführliche Beschreibung ist bisher noch nicht gegeben.

<sup>5)</sup> W. Gluud, K. Keller und W. Klempf, Ber. Ges. Kohlentechnik [Dortmund-Eving] Bd. II, S. 26; Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1384 [1926].

<sup>6)</sup> Köhler: Die Industrie der Cyanverbindungen. Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig 1914, S. 73; Bertelsmann: Die Erzeugung des Leuchtgases, Verlag Enke, Stuttgart 1911, S. 199; Volkmann: Chem. Technologie des Leuchtgases, Spamer, Leipzig 1915, S. 170.

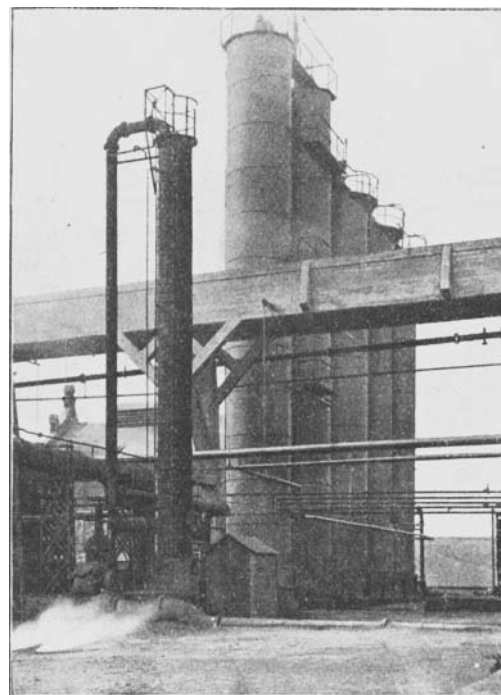
<sup>7)</sup> D. R. P. 136 397 und 192 534; Engl. Pat. 13 653 (1901), 22 710 (1902) und 8166 (1903).

<sup>8)</sup> W. Gluud und R. Schönfelder. Ber. Ges. Kohlentechn. [Dortmund-Eving] Bd. II, S. 97; Stahl u. Eisen 47, 453 [1927].

Die untenstehende Abbildung gibt eine Ansicht eines Rhodanwäschers für 60 000 cbm Gas. Im Hintergrund sind die fünf großen Wäscher für Ammoniak und Benzol erkennbar. Zum Versand kleinerer Mengen dienten bis-

Datum 1926	Gas- menge cbm/Std.	NH <sub>4</sub> CNS Gehalt der Lösung in %	Blausäure		
			vor dem Wäscher g/cbm	hinter dem Wäscher g/cbm	Aus- waschung in %
24. 1.	2 300	0,0	nicht untersucht		
25. 1.	2 200	2,0	0,54	—	100
26. 1.	4 200	3,8	0,60	0,012	98
27. 1.	2 400	5,7	0,48	0,007	98,5
28. 1.	2 600	7,7	0,49	0,021	95,7
29. 1.	2 400	9,8	0,46	0,006	98,7
30. 1.	2 400	11,2	0,47	0,002	99,6
31. 1.	2 500	13,5	nicht untersucht		
1. 2.	2 300	15,6	0,61	0,003	99,5
2. 2.	2 300	17,2	0,52	0,006	98,8
3. 2.	2 300	19,0	0,75	0,007	99,0
4. 2.	2 300	20,4	0,61	0,019	96,8
5. 2.	2 600	21,9	0,61	0,006	99,1
6. 2.	2 400	24,8	0,70	0,031	95,6
7. 2.	2 600	25,7	0,78	0,075	90,4
8. 2.	2 300	28,0	0,80	0,17	79,0
9. 2.	2 200	28,6	0,78	0,14	82,0
10. 2.	2 400	30,1	0,80	0,163	79,6

lang Holzfässer. Die Gewinnung von reinem Rhodan ammon aus der Lauge bietet bei richtig geleiteter Wasche, so daß die Entstehung von Ammonthiosulfat auf ein Minimum zurückgedrängt wird, keinerlei Schwierigkeit und gestaltet sich ungleich einfacher als die bisher vielfach geübte Rhodan ammongewinnung aus ausgebrauchter Gasreinigungsmasse.



Rhodan ammongewinnungsanlage.

Wenn also Cyanwasserstoff für sich, d. h. getrennt von Schwefelwasserstoff, aus dem Gase ausgewaschen werden soll, so ist dafür das Rhodanatverfahren am geeignetsten. Leider steht seiner Verbreitung die mangelnde Absatzmöglichkeit für die Rhodansalze im Wege, so daß es auch aus diesem Grunde wünschenswert wäre, wenn es gelänge, für die Rhodansalze eine breitere Absatzbasis als bisher zu schaffen.

[A. 53.]