

## Über technische Thionatchemie.

## 2. Mitteilung. Verarbeitung des Rhodan ammoniums.

Von Dr. CHRISTIAN J. HANSEN, unter Mitarbeit von Dr. GEORG HILLER,

(Eingeg. 7. Mai 1932.)

## I. Verarbeitung der Cyanverbindungen der Kohlendestillationsgase.

Kohlendestillationsgase enthalten einen Teil des gebundenen Stickstoffs in Form von Cyanverbindungen, und zwar hauptsächlich als Blausäure in einer Menge von der Größenordnung 1 g HCN je Kubikmeter Rohgas. Diese Zahl gilt für moderne Horizontalöfen in Kokereien und Gaswerken. Alte Retortensysteme auf Gaswerken ergeben oft ein Mehrfaches dieses Betrages. Für die technische Verwertung der Cyanverbindungen hat es bisher an einer allgemein ausführbaren Methode gefehlt. Entweder hat man sie durch die bekannte Trockenreinigungsmasse oder durch an einzelnen Orten durchgeführte Waschung des Gases mit alkalischen Eisenhydroxydulsuspensionen entfernt und daraus Ferrocyanosalze oder Berlinerblau gewonnen, wofür jedoch nur ein begrenzter Absatz besteht, oder man hat sie durch Waschen des Gases mit Ammoniumpolysulfiden als Rhodan ammonium abgeschieden, für das ebenfalls nur ein ganz geringer Bedarf im Verhältnis zu der Erzeugungsmöglichkeit vorhanden ist.

Besonders wichtig wird die Cyanfrage vor allem bei der Durchführung der sogenannten Polythionatgasreinigungsverfahren zur Entfernung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff zwecks Erzeugung von Ammonsulfat und Schwefel. Solange hierbei sauer reagierende Waschflüssigkeiten zur Verwendung gelangen, verbleiben die Cyanverbindungen in der Hauptsache im Gase. Nur ein kleinerer Teil gelangt als Rhodan ammonium in die Waschflüssigkeiten, wenn, wie es in der Regel der Fall sein wird, mit gekühltem Gas gearbeitet wird. Hier gelangen Teile der Cyanverbindungen mit dem durch Destillation angereicherten verdichteten Ammoniakwasser in die Waschflüssigkeiten, wo sie sich als Rhodan ammonium wiederfinden. Werden dagegen alkalisch, d. h. ammoniakalisch reagierende Ammonium- bzw. Eisenthionatlösungen benutzt, so wird der gesamte noch im Gase befindliche Cyangehalt von diesen Lösungen aufgenommen, und zwar im ersten Falle unter Bildung von Rhodan ammonium, im zweiten unter Bildung der bekannten braungelben Eisencyan-schlamm e. Im letzteren Falle wird dadurch der Gehalt der Waschlösungen an wirksamem Eisen durch seine Überführung in die erwähnten unlöslichen Verbindungen allmählich immer mehr herabgesetzt, und außerdem ein damit verunreinigter Schwefel, im ersteren Falle ein mit Rhodan ammonium verunreinigtes Ammonsulfat erhalten, das wegen seiner durch den unvermeidlichen Eisengehalt starken Rotfärbung meist nicht absetzbar ist.

Bereits W. Feld hat in dem D. R. P. 237 607 ein derartiges Metallthionatverfahren beschrieben und über Versuche zu seiner technischen Durchführung berichtet, ohne sich aber mit der Cyanfrage auseinanderzusetzen<sup>1)</sup>. Er vertritt die Ansicht, daß sich hierbei in erheblichen Mengen FeS<sub>2</sub> bilden soll, das für die Abnahme des wirk-

samen Eisengehaltes seiner Lösungen verantwortlich gemacht werden muß<sup>2)</sup>. Wie wir später sehen werden, trifft das in keiner Weise zu, und es besteht daher die Vermutung, daß er damals mangels einer vorgeschalteten Rhodanwäsche sich über die Rolle der oben erwähnten Eisencyan-schlamm e nicht klar gewesen ist. Auch bei der technischen Durchführung seines später vorgeschlagenen Ammoniumpolythionatverfahrens, wofür Funke berichtet<sup>3)</sup>, ist auf die Entstehung des Rhodan ammoniums keine Rücksicht genommen, da auch das hierbei erzeugte Ammonsulfat Rhodan ammonium enthalten hat, sei es, daß er teilweise eine ammoniakalische Reaktion der Waschflüssigkeiten vor sich gehabt hat, sei es, daß mit dem verdichteten Ammoniakwasser das Rhodan ammonium in die Waschflüssigkeiten hineingekommen ist.

Klar erkennen läßt sich die Bedeutung der Cyanfrage bei dem vom Verfasser ausgearbeiteten Verfahren des D. R. P. 476 382 der I. G. Farbenindustrie, über dessen technische Durchführung Overdick berichtet hat<sup>4)</sup>. Dies Verfahren bedient sich an wenigstens einer bestimmten Stelle einer absichtlich ammoniakalisch gehaltenen Ammoniumpolythionatlösung, und es werden daher hierbei sämtliche im Gase enthaltenen Cyanverbindungen von der Waschflüssigkeit unter Bildung von Rhodan ammonium aufgenommen, wie dies vom Verfasser bereits bei der Ausarbeitung des Verfahrens im Laboratorium festgestellt worden war. Es entsteht daher als Endprodukt des Waschvorganges eine stark rhodan ammoniumhaltige Ammoniumthion-sulfatlösung, die, wenn nicht eine besondere Art der Verarbeitung angewandt wird, über die unten im Abschnitt III berichtet werden wird, ein rhodan ammoniumhaltiges Ammonsulfat ergibt. Nach dem Verfahren des englischen Patentes 321 982 (I. G. Farbenindustrie) wird dies in der Hauptsache dadurch vermieden, daß die rhodan ammoniumhaltige Ammonsulfatlösung fraktioniert eingedampft wird. Dabei bleibt das Rhodan ammonium infolge seiner großen Löslichkeit in der Mutterlauge. Jedoch gelingt es nach der erwähnten Arbeit von Overdick nicht, ein vollständig rhodan ammoniumfreies Sulfat zu erzeugen. Schließlich ist aber auch durch dies Verfahren die Cyanfrage nicht gelöst, sondern nur verschoben insofern, als damit immer noch das Problem der Verarbeitung des so gewonnenen Rhodan ammoniums offen bleibt, und man somit nicht ein Stück weiterkommt, als wenn man die Cyanverbindungen durch eine vorgeschaltete Rhodanwäsche entfernt; auch in diesem Falle wird immer eine gewisse Menge Rhodan ammonium in die Waschflüssigkeiten gelangen müssen, und zwar mit dem zugesetzten verdichteten Ammoniakwasser.

Aus diesen Gründen ist es daher erforderlich, neue Wege zur Beseitigung des Rhodan ammoniums unter

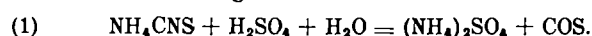
<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 24, 290 [1911].<sup>2)</sup> Funke, Gas- u. Wasserfach 1925, 420.<sup>3)</sup> Overdick, Ztschr. angew. Chem. 43, 1048 [1930].<sup>4)</sup> Feld, Ztschr. angew. Chem. 25, 705 [1912].

gleichzeitiger Verwertung möglichst des gesamten Gehaltes des Gases an Cyanverbindungen aufzusuchen. Der nächstliegende Weg hierzu besteht in der Überführung des Rhodanammoniums in Ammonsulfat, und zwar in einer solchen Form, daß auch aus der unvermeidlich mit Rhodanammonium verunreinigten Waschflüssigkeit ein weißes rhodanammoniumfreies Sulfat entsteht.

An sich ist die Entfernung der Cyanverbindungen aus ammoniak- und schwefelwasserstoffhaltigen Gasen unter Gewinnung von Rhodanammonium ein technisch längst gelöstes und nicht besonders schwieriges Problem, worüber z. B. Gluud u. Klempt<sup>5)</sup> berichten. Die Auswaschung der Cyanverbindungen unter Bildung von Rhodanammonium geht unter Zusatz von fein verteiltem Schwefel zu der ammoniakalischen Waschflüssigkeit unter den im Kokereigas vorliegenden Bedingungen sehr leicht vor sich, indem sich dabei aus Ammoniak und Cyanwasserstoff Cyanammonium, aus Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Schwefel Ammoniumpolysulfid bildet, welches letzteres den Polysulfidschwefel leicht an Cyanammonium abgibt unter Bildung von Rhodanammonium.

Ausgedehnte Versuche im Laboratorium der Heinrich Koppers A.-G. in Essen ergaben nun, daß Rhodansalze, insbesondere das Rhodanammonium, sich durch Erhitzen in wäßriger Lösung in Gegenwart von schwefliger Säure, schweflige Säure enthaltenden oder schweflige Säure abgebenden Mitteln in Ammonsulfat, Schwefel und Kohlendioxyd überführen lassen.

An sich ist es zwar schon sehr lange bekannt, daß Rhodanammonium durch Erhitzen in schwefelsaurer Lösung in Ammonsulfat und Kohlenoxysulfid übergeht nach der Gleichung:

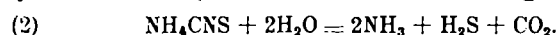


Diese Umsetzung ist jedoch praktisch mit normalen Mitteln überhaupt nicht durchzuführen, da sie höherer Temperatur bedarf und die freie Rhodanwasserstoffsäure enthaltende Reaktionsflüssigkeit sich in vieler Beziehung noch aggressiver verhält als Salzsäure.

Es wurden daher zunächst Überlegungen angestellt, die Schwefelsäure durch schweflige Säure zu ersetzen, um dadurch vielleicht einen auch apparativ durchführbaren Sulfatbildungsprozeß zu erreichen. Trotzdem die Aussichten hierfür eigentlich nicht groß waren, wurde das Ziel wider Erwarten doch erreicht. Bevor aber auf diese neuen Umsetzungen und ihre technische Durchführung eingegangen wird, soll zunächst aus Gründen der Systematik das Ergebnis später vorgenommener Untersuchungen vorweggenommen werden.

## II. Totale Hydrolyse des Rhodanammoniums (Engl. Pat. 311 725).

Läßt man bei der Umsetzung des Rhodanammoniums mit Schwefelsäure nach Gleichung 1 die dazu erforderliche Schwefelsäure fort, so würde für die reine Hydrolyse des Rhodanammoniums mit Wasser folgendes gelten:



Diese Umsetzung ist bisher noch nicht verwirklicht worden. Es ist z. B. nur bekannt, daß sich Rhodanammonium beim Erhitzen in trockenem Zustande auf 170–180° in Thioharnstoff um-

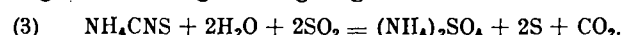
wandelt<sup>6)</sup>, oder daß sich beim Auftropfen einer wäßrigen Lösung auf 250° heiße Bleche Ammoniak und Schwefelkohlenstoff neben mellenartigen Körpern der Formel:  $\text{C}_6\text{N}_8\text{H}_8$  bilden<sup>7)</sup>. Nach einer anderen Angabe soll beim trocknen Erhitzen von Rhodanammonium neben Ammoniak und Schwefelkohlenstoff auch Schwefelwasserstoff entstehen<sup>8)</sup>.

Versuche zeigten nun, daß sich die Umsetzung nach Gleichung 2, also die totale Hydrolyse, durchführen läßt, wenn das Rhodanammonium in wäßriger Lösung auf Temperaturen von etwa 250° und höher erhitzt wird. Die Umsetzung beginnt bereits etwas bei 200°, doch wird hierbei innerhalb mehrerer Stunden nur ein kleiner Teil zersetzt. Bei der angegebenen Temperatur ist die Umsetzung jedoch in kurzer Zeit quantitativ. Die Versuche lassen sich wegen der dabei auftretenden sehr hohen Drucke nur schwierig in Einschmelzröhren durchführen. Es wurde daher ein von der Firma Andreas Hofer in Mülheim-Ruhr angefertigter Autoklav aus Chromnickelstahl benutzt, der sich für diese Versuche gut bewährte. Es wurden bei 20%igen Lösungen Drucke von über 300 atü beobachtet. Bei der heutzutage hochentwickelten Hochdrucktechnik dürfte es keine besonderen Schwierigkeiten bieten, dies Verfahren technisch durchzuführen. Die Umsetzung verläuft über verschiedene Zwischenstufen, deren Aufklärung im einzelnen noch aussteht.

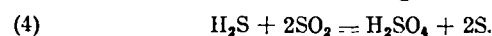
Außerdem wurde noch das Verhalten von Kalium- und Calciumrhodanid untersucht. Letzteres ließ sich teilweise, naturgemäß unter Bildung von Calciumcarbonat, ersteres überhaupt nicht auf diese Weise zerlegen. Offensichtlich spielt bei diesen Umsetzungen die Wasserstoffionenkonzentration die entscheidende Rolle, zumal auch die Hydrolyse des Rhodanammoniums durch schwache Säuren wie Essigsäure beschleunigt wird.

## III. Überführung des Rhodanammoniums in Ammonsulfat, Schwefel und Kohlendioxyd mit schwefliger Säure usw. (Engl. Pat. 309 565, 314 972).

Einerlei, wie der Reaktionsmechanismus im einzelnen zunächst ist, muß für die Überführung des Rhodanammoniums in Ammonsulfat, Schwefel und Kohlendioxyd zunächst mit schwefliger Säure folgende Bruttogleichung angenommen werden:



Es wäre hiernach also rechnermäßig eine Verbindung der nach Gleichung 2 anzunehmenden Umsetzung mit nachfolgender Überführung des dabei entstehenden Schwefelwasserstoffes mit schwefliger Säure in Schwefelsäure nach Gleichung 4 anzunehmen:



Diese führt naturgemäß über eine Reihe von Zwischenverbindungen und soll somit über den eigentlichen Reaktionsmechanismus nichts Näheres aussagen, da hierbei, wie wir am Beispiele des Bisulfites sehen werden, Polythionate und Thiosulfat auftreten. Die Umsetzung selbst beginnt in wäßriger Lösung bereits unterhalb 100° merklich zu werden. Zu ihrer vollkommenen Durchführung bedarf sie wesent-

<sup>5)</sup> Findlay, Proc. Chem. soc. London 20, 49; Chem. Ztrbl. 1904, I, 1069; Journ. chem. Soc. London 85, 403; Chem. Ztrbl. 1904, I, 1405.

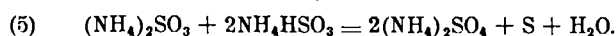
<sup>7)</sup> Gluud, Ztschr. angew. Chem. 39, 1071 [1926]; D. R. P. 407 665, 423 860.

<sup>8)</sup> Beilstein, IV. Aufl., 1921, Bd. III, S. 181.

<sup>5)</sup> Gluud u. Klempt, Ztschr. angew. Chem. 40, 659 [1927].

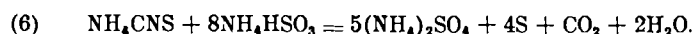
lich höherer Temperaturen von oberhalb 150°, möglichst 160–180°. Die Umsetzungen sind quantitativ, insbesondere in bezug auf die Menge des gebildeten Ammoniaks, die genau der Gleichung 3 entspricht. Bei Ausführung der Versuche in Einschmelzröhren findet man meist etwas Schwefelwasserstoff wie auch bei den weiter unten noch zu beschreibenden Umsetzungen, und zwar im Gasraum über der Flüssigkeit. Dies erklärt sich daraus, daß ein Teil desselben sich der Umsetzung entzieht, weil er bei dem meist sehr großen toten Raum oberhalb der Lösung, der auch meist die Reaktionstemperatur nicht erreicht, nicht genügend mit der Flüssigkeit in Berührung kommt. Zur vollkommenen Durchführung der Umsetzung verwendet man zweckmäßig einen kleinen Überschuß an schwefliger Säure.

In entsprechender Weise kann die Umsetzung mit Ammoniumbisulfit erreicht werden. Hierzu sind je Mol. zu zersetzenden Rhodanammoniums 8 Mol. Bisulfit erforderlich. Diese verhältnismäßig große Menge erklärt sich daraus, daß 2 Mol. Bisulfit mit 1 Mol. Sulfit bereits nach früheren Untersuchungen in Ammonsulfat und Schwefel übergehen<sup>9)</sup>:



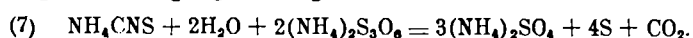
Da 1 Mol. Rhodanammonium zu seiner Überführung in Sulfat 2 Mol.  $\text{SO}_2$  erfordert, so verbleibt, wenn man diese von 8 Mol. Bisulfit abrechnet, ein der Gleichung 5 entsprechender Rest von 4 Mol. Bisulfit + 2 Mol. Sulfit.

Die Bruttogleichung für die Bisulfitumsetzung des Rhodanammoniums lautet demnach:



Auch diese Umsetzung beginnt bereits bei Temperaturen unterhalb 100°. Wird z. B. eine etwa 70%ige Ammoniumbisulfitlösung nach vorheriger Zugabe von einer der Gleichung 6 entsprechenden Menge Rhodanammonium in einem Einschmelzrohr im Wasserbade auf etwa 100° erhitzt, so tritt darin sehr bald eine starke Schwefelabscheidung ein, während die gleiche rhodanammoniumfreie Bisulfitlösung auch nach 24 Stunden sich nicht im geringsten verändert hat und ihren ursprünglichen Bisulfitgehalt zeigt. Nach 8 Stunden enthält die rhodanammoniumhaltige Lösung nur noch etwa die Hälfte des ursprünglichen Rhodanammoniums, daneben aber erhebliche Mengen Polythionat und Thiosulfat. Der Zerfall des Rhodanammoniums beginnt also schon unter der Einwirkung des Bisulfites. Die hierbei entstehenden Zersetzungsprodukte wirken dann in bekannter Weise weiter auf unverbrauchtes Bisulfit ein, wodurch sich der weitere Umsetzungsverlauf erklärt. Zur vollständigen Umsetzung sind die gleichen Bedingungen wie bei der schwefligen Säure maßgebend, also Temperaturen von oberhalb 150°.

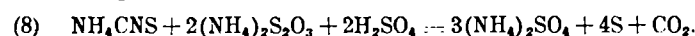
In gleicher Weise läßt sich Rhodanammonium mit Polythionatlösungen umsetzen. Jedes Mol. der verschiedenen Polythionate zerfällt bekanntlich beim Erhitzen in wäßriger Lösung unter Bildung von 1 Mol. Ammonsulfat, 1 Mol.  $\text{SO}_2$  und Schwefel. Da 1 Mol. Rhodanammonium nach Gleichung 3 zur Zersetzung 2 Mol.  $\text{SO}_2$  erfordert, so ist hier 1 Mol. eines Polythionates gleichwertig mit 1 Mol.  $\text{SO}_2$ . Hiernach ist folgende Mengengleichung zu erwarten:



Auch diese Umsetzung ist unter den gleichen Bedingungen durchführbar wie in den oben beschriebenen Fällen. Sie ist technisch bei dem sogenannten C. A. S.-

Verfahren, auf das in einer späteren Mitteilung noch zurückzukommen sein wird, in großem Maße durchgeführt worden. Gerade bei der Durchführung solcher Umsetzungen in größeren Autoklaven mit wenig schädlichem Raum oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche enthält das Abgas keinen Schwefelwasserstoff mehr, so daß sich hier also die Umsetzung wirklich quantitativ entsprechend der Gleichung 7 durchführen läßt.

Auch Gemische von Ammoniumthiosulfat und Schwefelsäure sind verwendbar. Da 1 Mol. Thiosulfat mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  primär in 1 Mol. Sulfat, 1 Mol.  $\text{SO}_2$  und Schwefel zerfällt, entsteht so die Gleichung:



Im Laboratorium vorgenommene genaue Zersetzungsversuche ergaben, daß die gebildete Ammoniakmenge bei den verschiedenen Umsetzungen genau der Theorie entspricht, wie das besonders scharf festgestellt werden kann, wenn Alkalirhodanide mit Alkalibisulfit usw. zersetzt werden. In diesem Falle stammt alles gefundene Ammoniak aus dem Rhodanion, wodurch also an sichersten der Zerfall in der beschriebenen Richtung dargestellt wird.

#### IV. Materialfragen.

Die technische Durchführbarkeit derartigen Umsetzungen — auch solcher ohne Rhodanammonium — ist in der Hauptsache eine Materialfrage, und zwar wenigstens insoweit, als die für die benutzten Apparate erforderlichen Zubehörteile in Frage kommen. Es ist zwar bei der heutzutage in der chemischen Industrie hochentwickelten Ausmauerungstechnik insbesondere von Druckgefäßen für höhere Temperaturen und saure Lösungen leicht, die Autoklavenwandungen sicher gegen Säureangriffe zu schützen. Um so mehr Schwierigkeiten aber bietet die Frage der Armaturen, insbesondere der Beheizungselemente. Aus Gründen der Wärmeökonomie ist man hier auf eine indirekte Beheizung angewiesen, da man sonst beim direkten Einblasen von Dampf zu verdünnte Lösungen und somit zu hohe Eindampfkosten bekommt.

Das beste der chemischen Industrie bisher zur Verfügung stehende Material sind die bei der Fried. Krupp A.G. in Essen entwickelten austenitischen Chromnickelstähle. Diese weisen einerseits eine erhebliche Beständigkeit gegen schweflige Säure und ihre sauren Salze auf, und zwar auch bei höherer Temperatur, können aber auch andererseits durch Passivierung in gewissem Umfange gegen Schwefelsäure stabilisiert werden, nicht dagegen gegen z. B. Salzsäure. Diese Beständigkeit<sup>10)</sup> geht allerdings nicht so weit, daß sie verdünnter Schwefelsäure bei den hier in Frage stehenden Temperaturen widerstehen könnten. Besonders erschwert werden die Verhältnisse dadurch, daß zu dem reinen Säureangriff, der vermutlich elektrolytischer Art ist, noch die Einwirkung der schwefligen Säure und des nascierenden Schwefels wie bei allen Polythionatumsetzungen hinzukommt, gegen den außer gewissen Edelmetallen alle Reinmetalle und Legierungen ganz besonders empfindlich sind. Daher bot die Verwendung dieser Werkstoffe bei den in Frage kommenden verhältnismäßig hohen Temperaturen im vorliegenden Falle wenig Aussicht auf Erfolg, vor allem, da aus Gründen einer quantitativen Umsetzung des Rhodanammoniums am Schluß der Operation stets etwas überschüssige freie Schwefelsäure erforderlich ist, wie das

<sup>9)</sup> Hansen, D. R. P. 265 167; Amer. Pat. 1 101 740.

<sup>10)</sup> Fritz, Krupp. Monatsb. 11, 267 [1930].

auch bei Thionatumsetzungen an sich, wie wir in einer späteren Mitteilung sehen werden, zweckmäßig ist. Im übrigen läßt sich auch dann, wenn die Umsetzungen an sich zu einer neutralen Sulfatlösung führen würden, betriebsmäßig nie mit Sicherheit vermeiden, daß infolge ungenauer Bemessung der Zusammensetzung der zu verarbeitenden Lösung infolge der großen analytischen Schwierigkeiten am Schluß der Umsetzung mit freier Säure zu rechnen ist. Praktisch muß man also immerhin mit einem gewissen Spielraum nach der Seite eines Gehaltes an freier Säure rechnen, der erfahrungsgemäß mindestens 1% beträgt.

Wider Erwarten zeigte sich aber immer wieder, daß die austenitischen Chromnickelstähle und andere ähnlich konstituierte Legierungen, über die hier aus bestimmten Gründen einstweilen noch nicht gesprochen werden kann, noch bei der außerordentlich hohen Temperatur von 200 bis 220° vollkommen beständig sein können, und zwar bei Gehalten an freier Schwefelsäure bis zu etwa 5%. Während sie unter diesen Umständen glatt zerstört werden, wenn sie mit einer etwa 40%igen Ammonsulfatlösung mit 2% freier Schwefelsäure in Berührung stehen, ist das bei der Durchführung von Polythionatumsetzungen mit oder ohne Rhodan ammonium nicht mehr der Fall, vorausgesetzt, daß sie an sich einwandfrei hergestellt und insbesondere richtig vergütet sind, solange in der Lösung noch kleine Mengen unersetzter Thionate, also vor allem Thioschwefelsäure und Polythionsäuren, vorhanden sind. Dies ist leicht zu erreichen, da die Zersetzung der letzten Thionat Spuren verhältnismäßig langsam erfolgt, so daß die Operation ohne weiteres rechtzeitig abgebrochen werden kann. Als Anhalt für die erforderlichen Mengen dient ein Verbrauch von etwa 0,5 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  Jodlösung auf 100 cm<sup>3</sup> umgesetzter Lösung. Dies entspricht 0,74 g Thiosulfat im Liter. Diese Menge ist viel kleiner als das entsprechende Äquivalent an freier Schwefelsäure von 2% oder 20 g im Liter. Entsprechend sind im Großbetrieb Autoklavenheizschlangen und sonstige mit der Reaktionsmischung in Berührung kommende Teile aus molybdänhaltigem V4A verschiedener Art mehreren tausend Einzeloperationen von 6 bis 8stündiger Dauer ohne die geringste Beschädigung ausgesetzt worden. Erst durch diese Entdeckung des Thionatschutzes ist die Durchführung derartiger Umsetzungen überhaupt technisch möglich geworden. Nähere Angaben siehe Engl. Pat. 310 549 und 356 739.

Die Erklärung dieser auch wissenschaftlich für das Korrosionsproblem und die Erklärung der Passivierungsercheinungen wichtigen Beobachtung ist zurzeit nicht möglich und bedarf noch eingehender wissenschaftlicher Arbeit. Einesteils kann man dabei von einer elektrolytischen Erklärung ausgehen. An sich sind diese Legierungen, wenn sie unmittelbar nach der erforderlichen Wärmebehandlung durch Glühen bei etwa 1100° mit nachfolgendem Abschrecken in kaltem Wasser durch Beizen von der entstandenen Zunderschicht befreit worden sind, noch nicht passiv. Sie werden aber durch einfaches Liegen an der Luft in einigen Stunden selbsttätig passiviert, ebenso durch Behandeln mit Salpetersäure sofort. Die Luftpassivierung kann beschleunigt werden durch Erwärmen an der Luft auf etwa 200°<sup>11)</sup> und auch durch anodische Behandlung. Umgekehrt werden die so passivierten Legierungen entpassiviert durch katodische Behandlung usw. Nimmt man nun an, daß die Angriffe der Legierungen elektrolytischer Natur sind, indem zwischen elektrochemisch verschiedenen Gefügebestandteilen Lokalströme auftreten, so können Thionat Spuren dies unter Umständen verhindern, da man sie als amphotere Depolarisatoren auffassen kann, die also anodisch oxydabel, kathodisch reduzierbar sind und somit die angreifenden Lokalströme unwirksam machen können. Eine andere und vielleicht auch richtigere Erklärung liegt in der Annahme einer Absättigung der freien Oberflächenvalenzen ähnlich wie durch Sauerstoff, wie sie in der erwähnten Arbeit von Fritz auf S. 267 erwähnt wird, durch Schwefel und Schwefelverbindungen, die dann noch stabiler sein muß als die durch Sauerstoff. Eine genauere Feststellung einer solchen Erscheinung durch Untersuchung der Oberfläche ist kaum durchführbar, da sie bei haltbaren Stücken sich immer mit einer sichtbaren Schicht schwefelhaltiger Substanzen überzieht, an der nicht gearbeitet werden darf, ohne die Schutzwirkung zu zerstören.

Dieser Schutz durch Einwirkung der Schwefelverbindungen ist so wirksam, daß auch am Schluß der Umsetzung neben freier Schwefelsäure vorhandene kleine Rhodan ammoniummengen ihn nicht aufheben. Dies ist um so bemerkenswerter, als die genannten Legierungen gegen freie Rhodanwasserstoffsäure bereits in der Kälte vollkommen unbeständig sind und von verdünnten, mit Schwefelsäure angesäuerten Rhodan ammoniumlösungen schnell ähnlich wie durch Salzsäure aufgelöst werden.

<sup>11)</sup> Fritz, a. a. O. S. 267.

[A. 48.]

## Die Herstellung von Mononatriumcyanamid und Cyanamid aus Dinatriumcyanamid<sup>1)</sup>.

Von Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. OTTO LIEBKNECHT, Berlin.

(Vorgetragen in der Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 13. Juni 1932.)

(Eingeg. 25. Juni 1932.)

Wasserfreies Mononatriumcyanamid wurde schon von Drechsel (1) hergestellt durch Zusammengießen einer absolut alkoholischen Lösung von Cyanamid und einer ebensolchen Lösung von Natriumalkoholat. Hierbei scheidet sich das Mononatriumcyanamid als sandiges Pulver aus. Löst man das aus Kohle, Ammoniak und Natrium (13), oder aus Natriumamid und Cyannatrium (14) erhaltene Dinatriumcyanamid in Wasser auf, so wird durch Hydro-

lyse gleichfalls Mononatriumcyanamid gebildet, das, wie von Wilhelm Traube (2) zum ersten Male beschrieben worden ist, mit 2H<sub>2</sub>O kristallisiert (vgl. auch Drechsel [3]). Die Ausbeute beträgt aus verschiedenen Gründen nur etwa 68%.

Das in folgendem beschriebene Verfahren führt in ausgezeichneter Ausbeute zum wasserfreien Mononatriumcyanamid und von diesem weiter zum freien Cyanamid, wobei gleichfalls Dinatriumcyanamid als Ausgangsmaterial verwendet wird.

Das Dinatriumcyanamid wird in einer Kugelmühle fein gemahlen, das Pulver in absoluten Alkohol unter

<sup>1)</sup> Die Arbeit wurde viele Jahre vor dem Krieg in dem Laboratorium der Versuchsstation der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roeßler, Frankfurt a. M., der ich für die Möglichkeit der Publikation auch an dieser Stelle aufrichtig danken möchte, ausgeführt.