

205. W. Glud und Cl. Dieckmann: Einwirkung elektrischer Entladungen auf Rhodanwasserstoff¹⁾ (Vorläufig. Mitteil.).

(Eingegangen am 25. April 1930.)

Im Anschluß an die Arbeiten des einen von uns und seiner Mitarbeiter über Gewinnung und Verwertung von Rhodanammonium und Rhodanwasserstoff²⁾ haben wir uns mit der Einwirkung elektrischer Entladungen auf reinen Rhodanwasserstoff beschäftigt und geben in folgendem die Arbeitsweise und das Ergebnis:

Wäßrige Ammoniumrhodanid-Lösung wurde mit Schwefelsäure bei Gegenwart von Ammoniumsulfat umgesetzt und die feuchten Rhodanwasserstoff-Dämpfe bei 20–25 mm Druck sogleich in eine Entladungsröhre, die der von F. Fischer und K. Peters³⁾ benutzten nachgebildet war, destilliert⁴⁾. Dabei ging die schwach blauviolette Farbe des Lichtbandes in ein helles, die Röhre ganz erfüllendes, kräftiges Blau über. Die durch Natronlauge aufgefangenen Zersetzungsprodukte wurden vor der Pumpe auf ihren Gehalt an HCNS und HCN geprüft. Die Versuchs-Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Nummer	I. Gas- Zusatz pro Stde.	II. Druck mm	III./IV. Volt		V. Amp. prim.	VI. Milli-Amp. sek.	VII. VIII. IX.			X. % HCN	XI. Art der Glimmentladung
			prim.	sek.			% HCNS				
							in HCN überf.	unzer- setzt	Verlust		
1	—	11	8	—	6	—	38	46	16	69	} Funken-Induktor; sekun- där weder Strom noch Spannung gemessen. Netzleitung: 220 Volt, 50 Per; Transform.: 220/15000 Volt, 2.5 KVA; I u. E sek. aus d. Über- setzungs-Verhältn. be- rechn. (68.3)
2	15 l H ₂	19	8	—	6	—	30	61	9	77	
3	25 l H ₂	20	8	—	6	—	42	66	2	94	
4	—	16	68	4650	2.7	39	60	13	27	69	
5	10 l Luft	24	100	6830	5.8	85	31	2	67	31	} I u. E sek. an isol. In- strumenten gemessen.
6	15 l N ₂	19	75	5120	2.5	37	57	5	38	60	
7	10 l H ₂	23	115	7850	5.4	79	83	2	15	85	
8	15 l H ₂	19	68	4650	2.8	41	73	3	24	75	
9	15 l H ₂	19	70	4700	2.6	33	74	18	8	90	} I u. E sek. an isol. In- strumenten gemessen.
10	—	12	97	1500	13.0	60	62	20	18	77	
11	—	15	170	2000	8.0	34	80	11	9	90	
12	15 l H ₂	25	200	4000	9.2	37	78	16	6	93	
13	—	14	190	3800	2.5	27	84	13	3	97	} I u. E sek. an isol. In- strumenten gemessen.
14	15 l N ₂	26	198	4500	2.5	29	76	11	13	85	
15	15 l H ₂	25	197	5000	1.5	29	78	18	4	95	
16	15 l H ₂	24	152	4000	4.0	36	89	6	5	96	

¹⁾ Ein ausführlicherer Bericht erscheint in den „Berichten der Gesellschaft für Kohlentechnik“.

²⁾ W. Glud u. W. Klempt, Ztschr. angew. Chem. **40**, 659 [1927], **39**, 1071 [1926]; Ber. Ges. Kohlentechnik **2**, 54. — W. Glud, K. Keller u. W. Klempt, B. **59**, 1384 [1926]; Ber. Ges. Kohlentechnik **2**, 26, 325; Ztschr. anorgan. Chem. **188**, 37 [1930]; Dtsch. Reichs-Pat. 404959, 410418, 411104, 407665, 423860.

³⁾ Ztschr. physikal. Chem. **141**, 185 [1929].

⁴⁾ s. die genauen Angaben: Ber. Ges. Kohlentechnik **2**, 26.

Zur Erzeugung der Glimmentladung wurde zum Teil ein Funken-Induktor, meist jedoch hochgespannter Wechselstrom verschiedener Frequenz benutzt (s. Spalte XI). Der Elektroden-Abstand schwankte bei den einzelnen Versuchen zwischen 25 und 60 cm, die Rohrweite zwischen 4 und 8 cm. Im Laufe einer Stunde wurden meist 25 ccm einer etwa 20-proz. $(\text{NH}_4)\text{CNS}$ -Lösung destilliert. Bei einzelnen Versuchen wurden verschiedene Gase dem Rhodanwasserstoff-Dampfgemisch zugesetzt. Die in Spalte X verzeichneten % HCN beziehen sich stets auf die durch die elektrische Entladung umgesetzte Menge HCNS; während der unzersetzt in die Natronlauge gelangende HCNS nicht darin einbegriffen ist. So bildeten sich z. B. bei Versuch 13 aus 3.48 g HCNS (entspr. 4.49 g $(\text{NH}_4)\text{CNS}$), die das Entladungsrohr passierten, 1.34 g HCN (entspr. 2.93 g HCNS), während 0.448 g unzersetzter Rhodanwasserstoff in der Natronlauge nachgewiesen wurden. Daraus errechnet sich der Verlust an HCNS zu 0.102 g (s. Tabelle 1, Spalte 7, 8, 9).

Die Zahlen zeigen, daß sich Rhodanwasserstoffsäure zu rund 95 % in Blausäure spalten läßt; dabei scheidet sich elementarer Schwefel in der Entladungsröhre ab, und nebenher entstehen Schwefelwasserstoff und schweflige Säure infolge von Nebenreaktionen des stets in großen Mengen anwesenden Wasserdampfes. Bei den Versuchen mit dem Funken-Induktor ist der Prozentsatz des unzersetzten Rhodanwasserstoffs offenbar deshalb größer, weil die vom Funken-Induktor abgegebene Energie nicht ausreicht. Immerhin zeigen schon diese Versuche einen Unterschied in der Blausäure-Ausbeute, je nachdem, ob man die Rhodanwasserstoffsäure mit oder ohne Beimischung anderer Gase in das Entladungsrohr eintreten läßt. Der gleiche Einfluß zeigt sich, vielleicht in etwas geringerem Maße, bei den Versuchen mit 50-periodigem Wechselstrom. Dabei wirkt Luft-Zusatz stark zersetzend auf die Rhodanwasserstoff-Dämpfe, während Wasserstoff-Zusatz die Blausäure-Ausbeute fördert. Diese Unterschiede verwischen sich mehr und mehr, wenn man mit höher frequentem Wechselstrom arbeitet. Bei 10000 Perioden erhält man schon ohne Gaszusatz eine 95-proz. HCN-Ausbeute, die durch Verdünnung mit Wasserstoff nicht noch weiter erhöht wird. Stickstoff scheint keinen wesentlichen Einfluß auf die Reaktion zu haben. Bei allen Versuchen hat sich jedoch deutlich gezeigt, daß Wasserstoff-Zusatz auch die Bildung elementaren Schwefels am meisten begünstigt, doch läßt sich die Bildung von Schwefelwasserstoff nie ganz vermeiden.

Die Zahlenangaben des angegebenen Versuches 13 zeigen, daß die stündlich umgesetzte Menge HCNS nur klein ist (im Durchschnitt 1–3 g HCN pro Stunde). Der Stromverbrauch pro 1 g HCN berechnet sich zu rund 70 bis 100 Wattstunden⁵⁾. Um diese Verhältnisse günstiger zu gestalten, wurde versucht, mit konzentrierteren Ammoniumrhodanid-Lösungen eine wasserdampf-ärmere Rhodanwasserstoffsäure zu erhalten und durch schnelleres Destillieren den stündlichen Umsatz zu erhöhen. Tabelle 2 zeigt einige Versuchs-Resultate.

⁵⁾ Unter Berücksichtigung von $\cos \varphi$ müssen diese Zahlen noch mit schätzungsweise 0.8 multipliziert werden.

Tabelle 2.

Nr.	Druck mm	Volt		Amp. prim.	Milli. Amp. sek.	% HCNS			Konzentrat. d. (NH ₄)CNS- Lösung. %	Watt- stdn. pro 1g HCN ²⁾	% HCN	destilliert
		prim.	sek.			in HCN überf.	un- zer- setzt	Ver- lust				
1	14	200	2000	1.0	30	74	26	—	32.6	25	93	25 ccm in 40 Min.
2	14	197	5000	0.9	30	82	8	10	36.1	39	89	25 „ „ 40 „
3	15	197	3000	4.0	33	48	50	2	35.4	25	97	50 „ „ 40 „
4	11	200	6000	1.2	50	67	24	9	72.0	51	88	25 „ „ 40 „
5	9	198	4000	0.7	32	81	19	—	65.0	70	100	10 „ „ 50 „
6	12	200	3500	0.7	30	53	34	13	65.0	30	81	25 „ „ 50 „

Sämtliche in Tabelle 2 angeführten Versuche wurden mit Wechselstrom von 10000 Perioden ohne Gassatz durchgeführt. Die prozentuale Ausbeute an HCN bleibt im wesentlichen wie vorher. Der Stromverbrauch läßt sich jedoch auf 25 Wattstunden pro 1 g HCN erniedrigen. Die Unterschiede in der unzersetzt durchgehenden Menge HCNS bei den Versuchen 1 und 2 sind in der verschiedenen Weite der Entladungsrohre begründet, die beim Arbeiten mit konzentrierteren Dämpfen eine Rolle spielt. Je enger das Rohr ist, desto geringer ist die Menge des unzersetzten Rhodanwasserstoffs, aber desto größer sind die prozentualen Verluste an HCNS. Wird die Rhodanwasserstoffsäure wesentlich schneller destilliert (s. Vers. 3), so wird die Stromausbeute nicht vorteilhafter, und rund 50% HCNS passieren das Entladungsrohr unzersetzt. Arbeitet man mit gesättigter (NH₄)CNS-Lösung (s. Vers. 4), so vergrößert sich wieder der Stromverbrauch, so daß auch dadurch eine Verbesserung nicht erzielt wird. Bei den Versuchen 5 und 6 wurde die (NH₄)CNS-Lösung nicht mit H₂SO₄, sondern mit 87-proz. H₃PO₄ umgesetzt (es gelingt auf diese Weise, eine rund 60-proz. HCNS ohne Verlust zu destillieren). Hier gilt aber auch das gleiche wie vorher: Bei langsamem Destillieren bleiben die Verluste und die unzersetzt durchgehenden Anteile an HCNS klein bei schlechter Stromausnutzung. Erhöht man die Umsatzgeschwindigkeit, so kehren sich die Verhältnisse um.

Zusammenfassend ergibt sich, daß Rhodanwasserstoffsäure-Dämpfe unter dem Einfluß elektrischer Glimmentladung in recht glatter Reaktion Blausäure abspalten. Unter den Versuchs-Bedingungen konnten etwa 80% gespalten werden, von denen 95—100% als HCN wiedererhalten wurden. Je nach den Versuchs-Bedingungen bilden sich nebenher wechselnde Mengen SO₂, H₂S und S.

Dortmund-Eving, April 1930.