

220. W. Glud, K. Keller und W. Klemp:**Die rationelle Darstellung von wäßriger Rhodanwasserstoffsäure.**

[Aus d. Laborat. d. Ges. f. Kohlentechnik m. b. H., Dortmund-Eving.]

(Eingegangen am 17. Mai 1926.)

Die in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Gewinnung wäßriger Rhodanwasserstoffsäure-Lösungen¹⁾ kommen für eine größere Darstellung nicht in Frage. Die gemachten Vorschläge, eine wäßrige Suspension von Mercuri- oder Bleirhodanid mit H_2S zu zerlegen oder aber Bariumrhodanid mit der berechneten Menge Schwefelsäure umzusetzen, haben nur für das Laboratorium Bedeutung und sind umständlich, weil die genannten Metallrhodanide in der Regel erst bereitet werden müssen. Das Verfahren, freien Rhodanwasserstoff mit Amylalkohol zu extrahieren und durch nachheriges Ausschütteln mit Wasser die wäßrige Säurelösung zu bereiten, kommt für die Bereitung größerer Mengen Säure ebenfalls nicht in Betracht. Am geeignetsten erscheint hierfür noch das von Klason²⁾ angegebene Verfahren, wonach eine Kaliumrhodanid-Lösung mit der berechneten Menge Salzsäure angesäuert und dann der freie Rhodanwasserstoff zusammen mit dem Wasser im Vakuum abdestilliert wird. Das Verfahren hat aber den Nachteil, daß es vom Kaliumsalz ausgeht, während die Technik das Ammoniumsalz liefert. Ferner bedingt seine Anwendung in größerem Maßstabe die Unterbringung des abfallenden Chlorkaliums, und außerdem scheint es nicht mit 100-proz. Ausbeute zu arbeiten, denn Klason gibt die Ausbeute nicht an.

Wir haben aus diesen Gründen nach einer anderen, rationellen Darstellungsweise für Rhodanwasserstoffsäure gesucht, der die Mängel der angeführten Verfahren nicht anhaften und die ohne weiteres eine Darstellung dieser Säure in beliebigen Mengen gestattet. Das Verfahren ist auf das technisch in jeden Mengen darstellbare Rhodanammonium aufgebaut und liefert als einziges Nebenprodukt Ammoniumbisulfat, das nach Überführung in neutrales Sulfat jederzeit untergebracht werden kann. Das Destillieren einer mit Schwefelsäure angesäuerten Rhodansalz-Lösung ist deshalb nicht angängig, weil sich ein großer Teil der Rhodanwasserstoffsäure während der Destillation entweder zu polymeren Produkten, wie Persulfocyanensäure oder dergl., zersetzt, und ein anderer Teil durch die vorhandene freie Säure Verseifung bzw. Selbstverseifung zu Ammoniumsulfat und Kohlenoxysulfid erleidet. Man erhält daher nur einen geringen Bruchteil der in der Destillationsblase vorhandenen Säure als Destillat³⁾.

Um zu größeren Mengen Rhodanwasserstoffsäure zu gelangen, wurden die verschiedenen Wege, welche geeignet schienen, die Nebenreaktionen zurückzudrängen, versucht und zunächst mit einer 20-proz. Rhodanammonium-Lösung, welche gerade die zur Freimachung des Rhodanwasserstoffs nötige Menge Schwefelsäure enthielt, gearbeitet. In der Kälte ist eine derartige Lösung einige Zeit haltbar, beginnt aber bald, nach Schwefelwasserstoff zu riechen, sich gelb zu färben und nach weiterer Zeit gelbe Polymerisationsprodukte des Rhodanwasserstoffs auszuschcheiden. Läßt man anderer-

¹⁾ Beilstein, IV. Aufl., Bd. III, S. 142.

²⁾ J. pr. [2] **35**, 405.

³⁾ vergl. hierzu Glud und Schneider, Ber. d. Ges. f. Kohlentechnik, Heft 4, S. 186.

seits eine derartige frisch bereitete Lösung in siedende, hochkonzentrierte Ammoniumsulfat-Lösung eintropfen unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserdampf, so gelingt es, etwa 20–30% des angewandten Rhodanwasserstoffs im Destillat zu erhalten. Die Hauptmenge bleibt aber im Destillationskolben zurück. Bei diesen Versuchen zeigte sich, daß die Ausbeute im Destillat um so besser wurde, je höher konzentriert und damit je höher siedend die Ammoniumsulfat-Lösung gewählt wurde. Da mit Ammoniumsulfat keine über 108.2° siedende Lösungen erhalten werden können, so wurde statt des neutralen Salzes das sehr viel leichter lösliche Ammoniumbisulfat angewandt und in derartig hochsiedende Bisulfat-Lösungen verschiedener Konzentration eine 20-proz. Rhodanammonium-Lösung eintropfen gelassen. Bei diesen Versuchen war die Ammoniumrhodanid-Lösung ebenfalls mit Ammoniumbisulfat statt mit Schwefelsäure angesäuert worden.

Die Ausbeute an wäßrigem Rhodanwasserstoff war hierbei zwar besser, erreichte aber in keinem Fall die Theorie. Bemerkenswert ist, daß der Destillations-Rückstand dann stets fast völlig frei von Rhodan war, wenn der Kochpunkt der angewandten Siedeflüssigkeit über 140° lag. Der an der Ausbeute fehlende Anteil des Rhodans war offenbar zu Ammoniumsulfat und Kohlenoxysulfid verseift, worauf auch der starke Schwefelwasserstoff-Geruch schließen ließ. Bei gleichzeitigem Durchleiten von Wasserdampf bei sonst gleichen Versuchsbedingungen stellte sich die Ausbeute an Rhodanwasserstoff noch etwas günstiger.

Wenn somit zwar ein Weg gefunden war, um den im Destillationsgefäß vorhandenen freien Rhodanwasserstoff bei Atmosphären-Druck überzudestillieren, so war andererseits mit der Anwendung der höher siedenden Badflüssigkeit noch der Nachteil verbunden, daß die Verluste durch Verseifung infolge der höheren Temperatur größer wurden. Um dies zu vermeiden, wurden die folgenden Versuche im Vakuum bei etwa 25 mm Quecksilberdruck ausgeführt. Hierbei wurde eine angesäuerte Rhodanammonium-Lösung in eine Ammoniumbisulfat-Lösung, die in 100 ccm etwa 140 g $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ enthält und bei gewöhnlichem Druck bei etwa 140° siedete, eintropfen gelassen. Der Rhodanwasserstoff wurde in praktisch quantitativer Ausbeute im Destillat erhalten, gleichgültig, ob der Versuch mit oder ohne Zufuhr von Wasserdampf ausgeführt wurde. Beim Arbeiten ohne Wasserdampf-Zufuhr konnte auf diese Weise durch Zutropfen 20-proz. Rhodanammonium-Lösung je nach der Menge des abdestillierten Wassers leicht ein Destillat mit 16 und mehr Prozent an freiem Rhodanwasserstoff erhalten werden⁴⁾.

Für die Gewinnung größerer Mengen Rhodanwasserstoff hat das beschriebene Verfahren indessen noch den Nachteil, daß die Siedeflüssigkeit allmählich immer unwirksamer wird, weil das Ammoniumbisulfat, welches mit der Rhodanammonium-Lösung zusammen zugesetzt wird, zur Bildung von Ammoniumsulfat Veranlassung gibt, das sich teilweise krystallinisch abscheidet und dadurch die Destillation lästig macht, teilweise sich aber auch mit dem Ammoniumbisulfat zu $\frac{3}{4}$ -saurem Salz umsetzt und dadurch den

⁴⁾ Als Nebenresultat ergibt sich aus diesen Versuchen ein Verfahren zur Beschleunigung der Verseifung von Rhodanammonium, denn bei Verwendung hochsiedender Ammoniumbisulfat-Lösung als Siedeflüssigkeit kann die vollständige Verseifung des Rhodanammoniums in kürzester Zeit durchgeführt werden.

Säuregrad der Lösung abstumpft und ihren Siedepunkt erniedrigt. Um die Zusammensetzung der Siedeflüssigkeit unverändert zu erhalten, mußte daher die zutropfende Lösung derart angesäuert werden, daß nach Abtreiben des Rhodanwasserstoffs nur Ammoniumsulfat zurückbleibt. Man erreicht dies in einfacher Weise dadurch, daß man die Rhodanammonium-Lösung als solche zutropfen läßt und gleichzeitig, getrennt davon, eine äquivalente Menge verdünnter Schwefelsäure. Mit diesem Verfahren gelingt es, auch während längerer Versuchsperioden beliebige Mengen wäßriger Rhodanwasserstoffsäure in nahezu quantitativer Ausbeute zu gewinnen.

Zur Darstellung von Rhodanwasserstoffsäure-Lösungen verfährt man daher zweckmäßig wie folgt: In einen 1 l fassenden Claisen-Kolben, der mit 2 Tropftrichtern versehen ist und dessen Destillationsrohr durch einen kräftig wirkenden Kühler (Schlangenkühler) mit einer eisgekühlten Saugflasche verbunden ist, werden 10 ccm Wasser, 40 g Ammoniumsulfat und 30 g konz. Schwefelsäure eingefüllt und ein paar Siedesteinchen zugegeben. In den einen Tropftrichter werden 120 ccm verd. Schwefelsäure (100 g 96-proz. Säure mit Wasser auf 120 ccm aufgefüllt), in den anderen 300 ccm 25-proz. Ammoniumrhodanid-Lösung gegeben. Der Kolbeninhalt wird bei einem Druck von 20—30 mm Quecksilber im Wasserbad auf 60° erwärmt; sobald die ersten Tropfen überdestillieren, werden dann unter ständiger Einhaltung von Druck und Temperatur die Schwefelsäure und Rhodanlösung in den Kolben eintropfen gelassen. Hierbei ist darauf zu achten, daß Schwefelsäure und Rhodanlösung möglichst in den ihnen angewandten Mengenverhältnissen entsprechenden Anteilen zutropfen und die gesamte Flüssigkeit etwa in demselben Maße eintropft, wie sich das Destillat in der Vorlage ansammelt. Man beendet die Destillation, sobald etwa 300 ccm Destillat aufgefangen sind. Im Destillationskolben hat sich dann bereits festes Ammoniumsulfat abgeschieden.

Auf diese Weise kann man leicht in 15 Min. etwa 100 ccm 18—20-proz. Rhodanwasserstoffsäure mit einer Ausbeute von 96—100% d. Th. herstellen.

Bei höherer Konzentration der zugetropften Rhodanammonium-Lösung oder falls man geringere Mengen Destillat abnimmt als das Volumen der zugetropften Lösung beträgt, ist die Möglichkeit gegeben, auch Rhodanwasserstoffsäure von höherer Konzentration zu erhalten.

Die in der Literatur über die Haltbarkeit wäßriger Rhodanwasserstoff-Lösungen gemachten Angaben, daß eine 5-proz. Lösung als haltbar angesehen werden kann, konnte bestätigt werden. Noch nach 26 Tagen war sie nahezu unverändert. Lösungen mit ca. 6% und mehr Rhodanwasserstoff zeigten dagegen nach mehrtägigem Stehen in verschlossenen Flaschen bereits eine beträchtliche Abnahme ihres Rhodantiters. Hand in Hand geht damit eine mehr oder minder reichliche Abscheidung gelber Produkte (Persulfocycansäure).
