

Der Eisengehalt im technischen Formamid.(Seine Ursachen und seine Beseitigung)

Dem Eisengehalt im Formamid ist schon seit vielen Jahren keine besondere Beachtung mehr geschenkt worden, weil weder von der Cyannatrium-Fabrik Lu noch von einem der vielen Kleinabnehmer jemals eine Beanstandung in dieser Beziehung gekommen war. Lediglich zur Herstellung des "Spirosal", das als Salicylsäurederivat höchst eisenempfindlich ist, wurde für Leverkusen einige Jahre lang in einer Kleinapparatur ein absolut eisenfreies, allerdings entsprechend teures Formamid gewonnen. -

Die betriebliche Eisenbestimmung war der geringen Bedeutung dieser Analyse entsprechend einfach gestaltet worden. 175 ccm (= 200 g) Formamid wurden in einem Meßzylinder mit 2,5 ccm konz. Salzsäure, 2,0 ccm konz. Salpetersäure, 2,0 ccm verd. Schwefelsäure und 10,0 ccm konz. Ammoniaklösung versetzt, 20 Minuten lang geschüttelt und 24 Stunden stehen gelassen. Die Höhe des abgesetzten Eisenhydroxyds galt als Maß für den Eisengehalt. Eine Formamidprobe für diese Bestimmung wurde aus jedem Kesselwagen vor der Ablieferung nach Lu entnommen. Durch eine Vergleichsanalyse des Analytischen Labor. Op. vom 24.3.1936 wurde festgestellt, daß die normale Sedimentation von ca. 2 cm<sup>3</sup> Eisenhydroxyd einem Eisengehalt im Formamid von 0,0003 Gew. % entspricht. Die einfache Methode wurde im Betrieb weiter beibehalten; eine wesentliche Änderung der Sedimentation wurde nicht beobachtet. Umso überraschender war es daher, als ab Dezember 1938 mehrfach Beanstandungen des Eisengehaltes im Formamid seitens der Cyannatrium-Fabrik Lu eintrafen. Auch von der Palatinechtfarben-Fabrik, die seit einiger Zeit in zunehmendem Maße Formamid verarbeitet, wurde eine Herabsetzung des Eisengehaltes gewünscht. Es wurde daher in Zusammenarbeit mit dem Analyt. Labor. Op. und dem Untersuchungs-Labor. Lu eine eingehende Untersuchung über den Eisengehalt des Formamids und seine Ursachen durch-

geführt. Zum Zwecke einer möglichst genauen Erfassung des für einwandfreie analytische Bestimmungen schon fast zu geringen Eisengehaltes wurden verschiedene Bestimmungsmethoden gewählt.

Im Formamid-Betrieb wurde die oben erwähnte Methode weiter ausgestaltet. Der Niederschlag wurde abfiltriert, ausgewaschen und durch Glühen bis zur Gewichtskonstanz quantitativ als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bestimmt. Das Analyt.Labor. Op. wählte die colorimetrische Bestimmung mit Rhodanammonium, während das Untersuchungs-Labor. Lu mit verschiedenen Methoden arbeitete: a) nach Zerstören des Formamids mit Salpetersäure jodometrisch oder colorimetrisch (mit Rhodanammon); b) durch Ausschütteln mit Thioglykolsäure. -

Ein Vorschlag von Herrn Dr. Fick, die bei Zugabe einer 15%igen Natriumsulfidlösung zum eisenhaltigen Formamid entstehende Färbung zu einer colorimetrischen Methode auszubauen, wurde versucht, scheiterte aber an der wechselnden Eigenfarbe des Formamids, die - unabhängig vom Eisengehalt - lediglich der Bildung von Spuren aldehydischer bräunlicher Kondensationsprodukte zuzuschreiben ist. Zur Bestätigung dafür, daß die gelbliche bis gelbbraune Färbung des Produktes nichts mit dem Eisengehalt zu tun hat, wurden zwei fast wasserhelle und zwei stark gelbbraun gefärbte Formamidproben auf Eisen untersucht. Es enthielten die beiden farblosen Proben 0,0056 bzw. 0,0047 % Fe, die beiden gefärbten dagegen nur 0,0031 bzw. 0,0027 % Fe.

Im folgenden sind die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen zusammengestellt, wobei Analysen des Formamid-Betriebes mit "F", des Analyt.Labor.Op. mit "Op." und des Untersuchungs-Labor.Lu mit "Lu" gekennzeichnet sind. Alle Angaben beziehen sich auf Gew.% (g Fe in 100 g Formamid.)

1)	<u>Formamidautoklav I</u> (verzinnt)	<u>Formamidautoklav II</u> (V2A-plattiert)
	0,0002/F <sup>1)</sup> 0,0003/F <sup>1)</sup>	0,0009/F    0,0007/F

Bei diesen Bestimmungen wurde jeweils eine Probe des fertigen

1) Dieser Eisengehalt wird durch das flüssige  $\text{NH}_3$  (0,0001 Gew.% Fe) und den Methyl ester (0,0003 Gew.% Fe) verursacht.

Reaktionsgemisches den Autoklaven entnommen und in einer Glasappara-  
tur auf Formamid weiter verarbeitet. Dadurch ist unter Ausschluß der  
übrigen Betriebsapparatur ein einwandfreier Vergleich des durch die  
Autoklaven verursachten Eisengehaltes mit dem im fertigen technischen  
Formamid gewährleistet worden.

2) Nach der Destillation (Vorlage 6)

0,0012/F.    0,0009/F    0,0020/F

0,0007/Op.    0,0007/Op.

0,0019 } Lu { (Zerstörung mit Salpetersäure)  
0,0018 }    { (Thioglykolsäure).

3) Nach dem Seitz-Filter (Einlauf in die Kesselwagen)

0,0021/F

0,0026/F

0,0015/Op.

4) Vor Abfahrt der Kesselwagen nach Lu

(nach ein- bis mehrtägigem Stehen bei Op.34)

Tag:	Kesselwagen Nr.:	Analyse F	Analyse Op. <sup>1)</sup>	Analyse Lu <sup>1)</sup>
24. 3.36	nicht mehr fest- stellbar		0,0003	
11.11.38	515 309	-	0,001	
22.11.38	515 356	-	0,003	
24.11.38	515 276	0,0027	-	
29.11.38	515 290	0,0032	-	
30.11.38	515 242	-	0,003	
3. 1.39	515 290	0,0052	-	
8. 1.39	515 323	0,0028	-	
12. 1.39	515 323	0,0052	0,0047	
14. 1.39	515 154	0,0045	0,0008	{ 0,0019 0,0014
4. 2.39	515 323	0,0028		
6. 2.39	515 356	0,0035		
11. 2.39	515 309	0,0056		

1) Die in Op.34 genommenen Proben wurden in Glasflaschen nach Op. 94  
bezw. Lu 510 gebracht.

Tag:	Kesselwagen Nr.:	Analyse F	Analyse Op. <sup>1)</sup>	Analyse Lu <sup>1)</sup>
11. 2.39	515 242	0,0031		
12. 2.39	515 323	0,0047		
25. 2.39	515 356	0,0032		

5) Nach Ankunft der Kesselwagen in Lu  
(mit ein- bis mehrtägigem Stehen bei Lu 499)

Tag:	Kesselwagen Nr.:	Analyse F <sup>2)</sup>	Analyse Op. <sup>2)</sup>	Analyse Lu
? 1926	nicht mehr bekannt	-	-	0,003
18. 6.36	" " "	-	-	0,0009
1.11.38	" " " " " "	-	-	0,008
1.11.38	" 515 " 242 " "	-	-	0,012
2/7.12.38	" 515 " 242 " "	-	-	0,008
7/7.12.38	" 515 " 242 " "	-	-	0,0085

(H = nach telefonischer Mitteilung durch Herrn Dr. v. Nagel.)

25.10.38	"Formamid für Vakuumversuche"	0,0124	0,0062	0,012
25.10.38	515 276	0,0083	0,0026	0,008
29.11.38	515 290	0,0078	-	0,008
3.12.38	515 242	0,0097	0,003	0,0085
11. 1.39	515 323	-	-	{ 0,0070 0,0058

Wenn auch einzelne Werte etwas streuen, so läßt sich doch aus obiger Aufstellung zusammenfassend folgendes aussagen:

1) Der durch die Formamidautoklaven bzw. durch die Ausgangsmaterialien verursachte Eisengehalt beträgt 0,0002 bis höchstens 0,001%

- 1) Die in Op.34 genommenen Proben wurden in Glasflaschen nach Op.94 bzw. Lu 510 gebracht.
- 2) Die in Lu 599 genommenen Proben wurden in Glasflaschen nach Op.34 bzw. Op.94 gesandt.
- 3) Von diesen 4 durch Herrn Dr. Fick in Glasflaschen übersandten Proben noch die erste ("für Vakuumversuche") nach Methylamin, die vierte (515 242) wies eine rotorange-grünschillernde Fluoreszenz auf.

- 2) Die Destillation bringt eine Vermehrung des Eisengehaltes auf einen Bereich von 0,001 - 0,002 %.
- 3) Durch das Seitz-Filter, d.h. vor dem Einlauf in die Kesselwagen, erhöht sich der Eisengehalt nur ganz unwesentlich auf 0,0015 - 0,0026 %.
- 4) In den Kesselwagen nach ein- bis mehrtägigem Stehen in Oppau wird bereits eine beträchtliche Menge Eisen aufgenommen. Die festgestellten Werte bewegen sich zwischen 0,001 und 0,005 %; das Mittel liegt bei 0,0035% Fe.
- 5) Auf dem Transport nach Lu und während der Standzeit bei der Cyannatrium-Fabrik tritt eine weitere, ganz bedeutende Erhöhung des Eisengehaltes im Formamid ein. Die dort gefundenen Fe-Werte betragen 0,006 bis 0,012 % mit einem Mittelwert von 0,0089 % (hierbei sind die beiden Werte aus den Jahren 1926 und 1936 sowie die drei Ergebnisse des Analyt.Labor.Op. nicht berücksichtigt).
- 6) Die Eisenanalysen der Formamid-Fabrik stimmen mit den Ergebnissen des Untersuchungs-Labor.Lu meist gut überein, während die nach der Methode des Analyt.Labor.Op. gefundenen Werte ausschließlich wesentlich niedriger liegen.
- 7) Gegenüber den wenigen aus den Jahren 1926 und 1936 vorliegenden Analysen hat der Eisengehalt im Formamid nach den neueren Bestimmungen um ein Mehrfaches zugenommen.

Zu den genannten 7 Punkten ist folgendes zu bemerken:

Zu 1) Die Aufstellung eines V2A-plattierten Autoklaven wurde versuchsweise vorgenommen, da die Verzinnung jeweils nur etwa 2 Jahr hält, sehr teuer ist und außerdem derartige Mengen Zinn von der Überwachungsstelle nicht mehr genehmigt werden, sofern andere Werkstoffe verwendet werden können.

Zu 2) Hier kann durch Ersatz einer ca. 50 m langen eisernen Druckleitung und verschiedener anderer Destillationsteile aus eisenhaltigen Edelmetallmaterialien durch Aluminium Abhilfe geschaffen werden, wobei allerdings zu bedenken ist, daß Aluminium einen sehr unzuverlässigen Werkstoff darstellt, sodaß - abgesehen von Korrosionsschwierigkeiten für die Formamid-Fabrik - bei den Formamid verarbei-

enden Betrieben das Problem "Eisengehalt" durch das Problem "Aluminiumgehalt" abgelöst werden könnte.<sup>1)</sup>

Zu 3) Wenn auch die durch das Seitz-Filter verursachte geringe Erhöhung des Eisengehaltes im Formamid noch stören sollte, so müßte ein neues Filter mit einem eisenfreien oder gummierten bzw. sonstwie geschützten Gehäuse beschafft werden.

Zu 4) und 5) Die Haupteisenquelle bilden offensichtlich die eisernen Kesselwagen, die schon während des Stehens in Oppau, ganz besonders aber durch die Bewegung des Inhalts während des Rangierens und auf der Fahrt nach Lu ein Mehrfaches der beim Verlassen der Formamid-apparatur schon vorhandenen Eisenmenge an das Produkt abgeben. - Das Formamid gelangt mit einer Temperatur von 50 - 55° in die Kesselwagen. Von dem schon mehrmals erwogenen Einbau eines Kühlers in die Abfülleitung wurde abgesehen, da bei Undichtigkeiten des Kühlers die Entwertung einer ganzen Wagenladung Formamid durch Wasser verursacht werden könnte. Andererseits ist es in der kalten Jahreszeit sogar erwünscht, das Formamid möglichst heiß in die Kesselwagen einlaufen zu lassen, damit das Produkt, dessen Gefrierpunkt bei +1° liegt, noch flüssig nach Lu 499 kommt und beim Abfüllen keine Schwierigkeiten bereitet. Trotzdem mußte dort an besonders kalten Tagen verschiedene Male gefrorenes Formamid aufgetaut werden, was mit einer lokalen Überhitzung von Teilen der Kesselwände - also der Berührungsfläche Eisen/Formamid - verbunden ist. Wir haben aus diesem Grunde der Cyannatrium-Fabrik schon wiederholt vorgeschlagen, einen geheizten Abstellraum für die abzufüllenden Kesselwagen zu schaffen, sei er auch nur provisorisch aus Holz oder Zeltplanen errichtet. -

Zu 6) Wenn auch die Analysen der Formamid-Fabrik Op. und des Untersuchungs-Labor.Lu gut übereinstimmen, so deutet doch folgende Überlegung darauf hin, daß die wesentlich niedrigeren Werte des Analyt.Labor.Op. der Wirklichkeit näher kommen.

Nimmt man den Eisengehalt Ausgang Formamidapparatur nur mit 0,001 % an, so bedeutet das bei einer Formamidproduktion von 45 500 t

1) Zu diesem Punkte hat uns Herr Dr. Lange bereits mitgeteilt, daß für seine Palatinechtfarben-Fabrikation ein Aluminiumgehalt im Formamid mindestens so schädlich sein würde wie das Eisen.

seit Bestehen dieser Apparatur einen Eisenverschleiß von  $455 \text{ kg} = 57,8 \text{ dm}^3$  Eisen. Diese Eisenmenge entspricht einer 10 mm starken Eisenplatte von 1 m Breite und 5,78 m Länge oder einer 82 m langen Leitung von 40 mm lichter Weite und 5 mm Wandstärke. - Ein solcher Verschleiß wäre gleichbedeutend mit der vollständigen Vernichtung der in der Formamidapparatur vorhandenen Eisenteile. Dies ist aber nicht der Fall. Fast alle diese Teile, darunter auch die unter 2) erwähnte 50 m lange eiserne Leitung, sind seit 1925 in Betrieb und noch gut erhalten. - Es scheint also ein Angriff von Eisen erst dann zu erfolgen, wenn neben dem Formamid auch noch Luft und Feuchtigkeit Zutritt haben, wie dies bei den Kesselwagen der Fall ist. -

Stellt man eine ähnliche Überlegung für den Kesselwagenverschleiß an (unter Zugrundelegung eines Fe-Gehaltes von 0,009%), so müßten auch hier bereits starke Abnützungen der Kesselwagenbehälter vorliegen. Es wurden bisher jedoch bei allen Revisionen der Kesselwagen nur Schäden an den Fahrgestellen gefunden; ein einziges Mal wurde eine Undichtigkeit einer Nietstelle an einem Behälter festgestellt. -

Es ergibt sich hieraus, daß die im Formamid enthaltenen Eisenmengen wesentlich kleiner sein müssen als die gefundenen Analysenwerte dies wiedergeben. - Vielleicht liegt dies an der Art der Probe-Entnahme. Nach Mitteilung des Untersuchungs-Labor.Lu müssen die dort abgegebene Formamidproben erst filtriert werden, weil sie durch suspendierte Rostteilchen getrübt sind. Da nun Formamid Eisenoxyd verhältnismäßig gut löst, nimmt der Gehalt an gelöstem Eisen in den Proben während des Transportes zum Untersuchungs-Labor. bzw. während des Stehens bis zur Filtration ständig zu. - Das Formamid wird aber vor der Verladung in Op.34 durch ein Seitz-Filter klar filtriert, sodaß die Rostteilchen nur aus dem Kesselwagen in die Analysenproben kommen können.

Zu 7) Eine Erklärung für die starke Zunahme des Eisengehaltes gegenüber den Jahren 1926 und 1936 kann in betrieblichen Maßnahmen der Formamid-Fabrik und in der Art des Kesselwagenversandes nicht gefunden werden. Sie ist sehr wahrscheinlich auf Änderungen in den Analysenmethoden bzw. in der Art der Probe-Entnahme zurückzuführen.

Als erste Maßnahme zur Verringerung des Eisengehaltes im Formamid ist die Verwendung von Aluminiumkesselwagen beschlossen worden, von denen probeweise 2 Fahrzeuge in Betrieb genommen wurden;

weitere 10 Wagen sind bestellt. Da die Behälter bei den eisernen Kesselwagen 18 - 19 t fassen, die der Aluminiumwagen jedoch nur etwa 15 t aufnehmen, bedeutet der Übergang zu Aluminiumkesselwagen eine Vermehrung des Wagenparks und damit der Standgelder, Rangier- und Leihgebühren um 25% oder monatlich etwa RM 350,--. Für den Ersatz eiserner Apparaturteile der Formamid-Fabrik durch andere Werkstoffe müßte ein Programm auf RM 30 000,-- eingereicht werden, was einer monatlichen Amortisation von RM 250,-- entsprechen würde. Ein weiteres Programm auf RM 120 000,-- müßte aufgestellt werden, wenn anstelle der Leihwagen 10 betriebseigene Aluminiumkesselwagen angeschafft würden.

Die Verteuerung des Formamids bei einer Produktion von 600 Moto würde dementsprechend betragen:

- |   |            |
|---|------------|
| a) bei Einführung von Aluminium-Leihwagen               | 0,06 Pf/kg |
| b) bei praktisch vollständiger Beseitigung des Eisens   | 0,1 "      |
| c) bei Beschaffung betriebseigener Aluminiumkesselwagen | 0,2 "      |

#### Zusammenfassung.

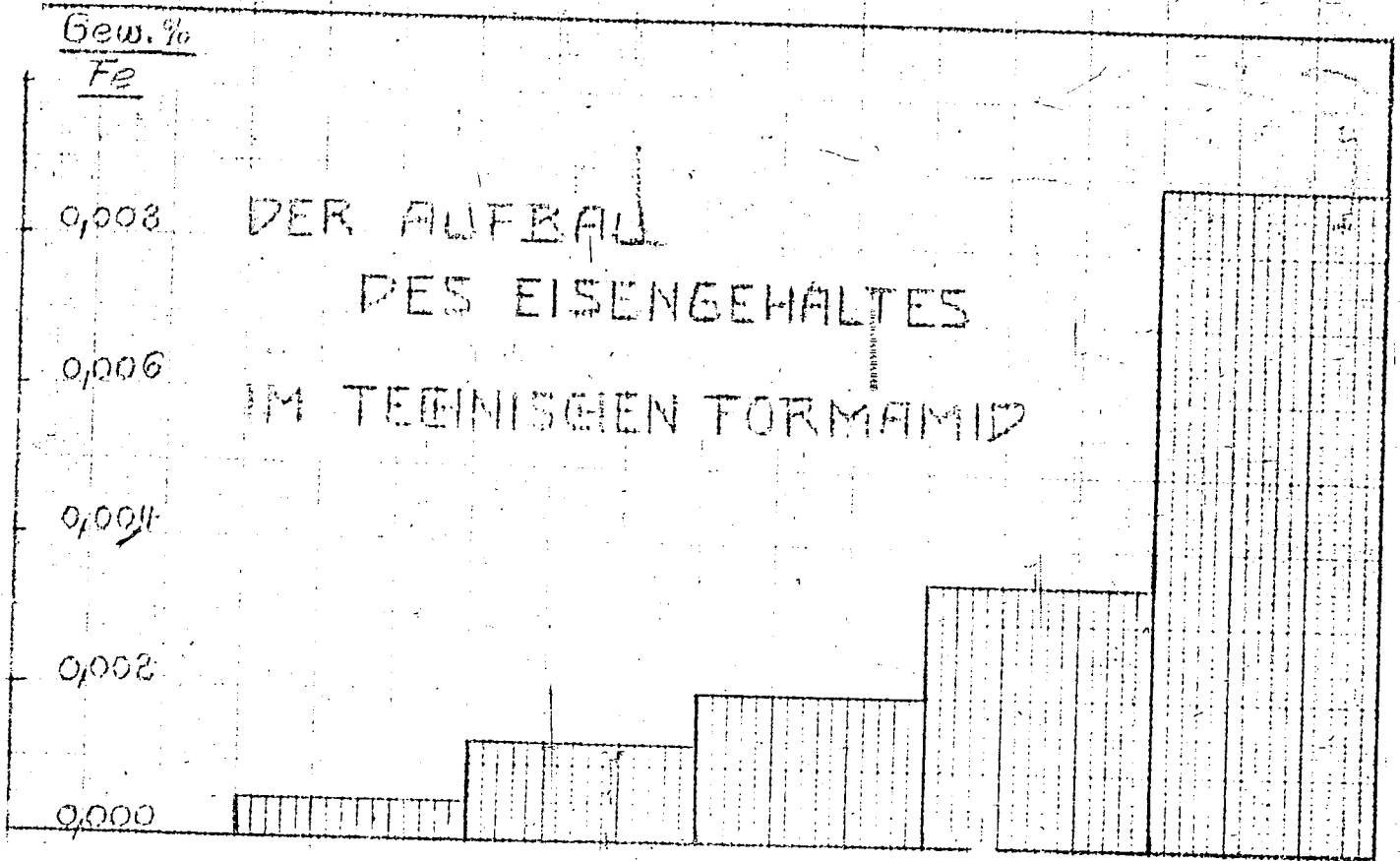
Auf Wunsch der Anorganischen Abteilung Lu wurden Untersuchungen über die Herkunft des Eisengehaltes im technischen Formamid vorgenommen. Es wurde festgestellt, daß die Hauptmenge des Eisens durch den Kesselwagentransport in das Produkt gelangt.

Der Bericht enthält Vorschläge zur Verringerung bzw. Beseitigung dieses Eisengehaltes und Angaben über die voraussichtliche Verteuerung des Formamids durch die hierbei notwendigen Maßnahmen.

Im Rahmen der Untersuchungen wurde auch ein Vergleich verschiedener Analysenmethoden zur Bestimmung so geringer Eisenmengen angestellt. Es wurde ferner nachgewiesen, daß der analytisch gefundene Eisengehalt im Formamid gegenüber dem tatsächlichen Eisenverschleiß der Formamidapparatur bzw. der Kesselwagen zu hoch ist.

Anlage: 1 Kurvenblatt.





↑  
AUTO-  
KLAVEN

↑  
DESTIL-  
LATION

↑  
SEITZ-  
FILTER

↑                    ↑  
KESSEL-WAGEN

OP. 34                    LU 499

FABRIKATION

VERSAND