

Eight laboratory reports  
on miscellaneous projects

BAG Target

3413 22/19

— 7

Angefertigt ..... Exemplare

Abteilung: F. K. - Labor.

Verteilt an Gumbel - Gumbel Expl.

Betreff: Kristallreaktionen mit chlorierten Kohlenwasserstoffen.

insges. .... Expl.

Patent Nr. ....

Bericht des Herrn Dr. Pletz

vom 29. Februar 1943

Gesehen vom Abteilungsleiter Prof. Dr. Gumbel

„ „ Vorstand Prof. Dr. Gumbel

BAG Target

3413 22/19

Zirkuliert in nebenstehenden Abteilungen:

Empfänger	Empfangen	Weitergegeben	Unterschrift
<u>Dr. Tampke</u>	<u>20.4.43</u>		
<u>Dr. Dacklauer</u>	<u>30.4.43</u>	<u>10.5.43</u>	<u>Dr. Dacklauer</u>
<u>Dr. Hoog</u>	<u>10.5.43</u>	<u>17. Mai 1943</u>	<u>Hoog</u>
<u>Dr. Greine</u>	<u>20.5.43</u>		
<u>Dr. F.G. Lahn</u>	<u>27.5.43</u>	<u>8.6.43</u>	<u>Lahn</u>
<u>Dr. Nicolaemus</u>	<u>10.6.43</u>	<u>17.6.43</u>	<u>Nicolaemus</u>
<u>Dr. Kefzer</u>	<u>17.6.43</u>	<u>18.6.43</u>	<u>Kefzer</u>
<u>Dr. Brinkmann</u>	<u>18.6.43</u>	<u>22.6.43</u>	<u>Brinkmann</u>
<u>Dr. Thiel</u>	<u>2.7.43</u>	<u>14.7.</u>	<u>Thiel</u>
<u>Dr. Kugel</u>	<u>15.7.43</u>	<u>16.7.</u>	<u>Kugel</u>
<u>F.G. Gumbel</u>	<u>20.7.43</u>	<u>7.8.</u>	<u>Gumbel</u>
<u>Dr. Kohn</u>	<u>12.8.43</u>	<u>16.8.43</u>	<u>Kohn</u>
<u>Dr. Kagenbörner</u>	<u>Offen 20.8.43</u>	<u>27.8.43</u>	<u>Kagenbörner</u>

Aufzubewahren im Zentralarchiv (Direktionsabtlg.) in 1 Expl., eingeg. 29. 3. 43 registr. u. Nr. 11-274

„ „ Archiv der Abtlg. in Expl.

Hö 43/10.

den 23. Februar 1943./Sch.

Austauschreaktionen mit chlorierten Kogasinen.  
=====

Inhaltsangabe:

Es wird über Versuche berichtet, in chlorierten Kogasinen, die in letzter Zeit grosse technische Bedeutung erlangt haben, das Chlor gegen andere Gruppen auszutauschen, um zu neuen wertvollen technischen Produkten zu gelangen. So wurden chlorierte Kogasine mit Aetzalkalien, Alkalisulfit oder -sulfid, Cyankalium, Ammoniak, Amine, Thioharnstoffe usw. umgesetzt. Nach der bisherigen Prüfung dieser Produkte erwiesen sich solche, die durch Umsatz mit Natriumsulfid und solche, die durch Umsatz mit Ammoniak und Harnstoff erhalten wurden, brauchbar als Lederfettungsmittel (Degras-Ersatz), sodass beabsichtigt ist, diese Produkte der C.K. zur Ausprüfung vorzulegen.

====...====

Nachdem Lederöl Hö 1/90-Fabrikationsprodukt geworden ist und in Hö in einer Menge von 200-300 Moto hergestellt wird, lag es nahe, zu versuchen, aus diesem Produkt, das ein chloriertes Kogasin mit einem Chlorgehalt von 40% darstellt, das Chlor ganz oder teilweise abzuspalten oder gegen andere Gruppen auszutauschen durch Umsetzung mit Aetzalkalien, Alkalisulfit oder -sulfid, Cyankalium, Ammoniak, Amine, Thioharnstoff usw.

Bereits in den Jahren 1929-1930 wurden in Mainkur ähnliche Arbeiten durchgeführt, wobei als Ausgangsmaterial natürlich vorkommende, höhermolekulare Kohlenwasserstoffe, wie Erdöle, Vaselineöl, Paraffine usw. verwendet wurden. +)

Gegenüber diesen Ausgangsmaterialien erwiesen sich höhermolekulare aliphatische Kohlenwasserstoffe, die synthetisch durch katalytische Hydrierung der Oxyde des Kohlenstoffs erhalten werden, als besonders geeignet. Als Kohlenwasserstoffgemische der bezeichneten Art wurden für die Untersuchung herangezogen: Kogasin I und Kogasin II. Das verwendete Kogasin I hatte einen Siedebereich von 45-180° und enthielt Kohlenwasserstoffe mit 6-12 Kohlenstoffatomen. Das Durchschnittsmolekulargewicht war 91. Anstelle von Kogasin I wurde dann auch Mepasin I verwendet, das ein nachhydriertes Kogasin I darstellt. Das verwendete Kogasin II hatte einen Siedebereich von 230-320° und enthielt Kohlenwasserstoffe von 12-20 Kohlenstoffatomen und hat ein Durchschnittsmolekulargewicht von ca. 200.

Umsetzungen mit chloriertem Kogasin I:

Bei der Chlorierung von Kogasin I oder Mepasin I bis zu einer Chloraufnahme von 1/2-1 Atom Chlor werden farblose, destillierbare Chlorierungsprodukte erhalten, die beim Austausch mit alkoholischem Ammoniak in einer Ausbeute von etwa 45% grösstenteils primäre Amine ergaben. ++)

Umsetzungen mit chloriertem Kogasin II.

1). Abspaltung des Chlors unter Bildung von Olefinen:

Bei Kogasin II erwies sich für die folgende Umsetzung ein Chlorierungsgrad von

+ ) vgl. DRP 521 622 und 557 245.

++ ) diese Versuche wurden von Herrn Dr. Abdoh durchgeführt.

ca. 40% als am günstigsten, was einer Aufnahme von 3-4 Atomen Chlor entspricht. Bei der Behandlung dieses Chlorierungsproduktes mit Aetzalkalien in alkoholischer Lösung unter Druck wurden dunkel gefärbte, zähe Oele erhalten, die bemerkenswerter Weise trocknende Eigenschaften besitzen. Es wurde auch versucht, das Chlor auf katalytischem Wege durch Ueberleiten über Kontakte, wie Silikagel, Kieselgur, Aluminiumoxyd abzuspalten, wobei ebenfalls Produkte mit trocknenden Eigenschaften erhalten wurden. Diese Arbeitsrichtung konnte infolge Mangels an Arbeitskräften zunächst nicht weiter verfolgt werden.

## 2). Umsetzung mit Natriumsulfit:

Beim Umsatz von Chlorkogasin II mit Natriumsulfit erwies sich ebenfalls ein chloriertes Kogasin mit einem Chlorgehalt von 40% als am günstigsten. Aus diesem Chlorierungsprodukt wurden durch Umsatz mit Natriumsulfit bei 170-180° im Autoklaven Sulfosäuren bezw. deren Natriumsalze in mässiger Ausbeute erhalten, die in ihren Eigenschaften mit Mesapon N nahezu völlig übereinstimmen.

## 3). Umsetzungen mit Cyankalium:

Beim Umsatz von Lederöl Hö 1/90 mit Cyankalium in methyllkoholischer Lösung bei 175-180° wurden Carbonsäuren in zunächst noch mässiger Ausbeute erhalten. Diese Arbeitsrichtung wird noch weiter bearbeitet.

## 4). Umsetzungen mit Ammoniak:

Aus Lederöl Hö 1/90 wurde durch Umsatz mit alkoholischem Ammoniak Amine erhalten, wobei in den meisten Fällen so gearbeitet wurde, dass möglichst viel primärer Stickstoff in den Umsetzungsprodukten enthalten war. Es mussten dabei Temperaturen von 170-190° gewählt werden. So wurde in einem Falle ein Produkt erhalten, das neben ca. 5% Chlor 6,4% titrierbaren Stickstoff und 5,0% primären Stickstoff enthielt. Dieses Amingemisch ist klar löslich in verdünnter Salzsäure. Die Oxäthylierung dieses Produktes ist noch im Gange.

## 5). Umsetzungen mit Harnstoff und Ammoniak:

Besonders wertvolle Produkte wurden erhalten beim Umsatz von chlorierten Kogasinen mit Harnstoffen bezw. Harnstoff und Ammoniak. Bei der Umsetzung von Lederöl Hö 1/90, das sich wiederum als das geeignetste Ausgangsmaterial erwies, mit Harnstoff und wässrigem Ammoniak wurden rotbraune, ziemlich viskose Oele erhalten, in denen neben Chlor Stickstoff enthalten ist und zwar Amidstickstoff und eine geringe Menge titrierbarer Stickstoff. Diese Oele erwiesen sich als Lederfettungsmittel brauchbar und sind dem Degras +) sehr ähnlich. Auch bezüglich der Wasseraufnahme der mit diesen Produkten behandelten Leder besteht mit Degras grosse Aehnlichkeit, ebenso ist die Bindung des Fettes im Leder ähnlich wie bei Degras. Bemerkenswert ist noch, dass die Produkte Gerbstoff-fixierende Eigenschaften besitzen. Es ist beabsichtigt, ein derartiges Produkt der C.K. als Ersatz für Degras vorzulegen.

## 6). Umsetzungen mit Natriumsulfid:

Für die gleichen Zwecke sind auch Umsetzungsprodukte geeignet, die aus Lederöl Hö 1/90 mit Natriumsulfid erhalten wurden. Am geeignetsten für diesen Zweck waren Produkte, die neben 30-35% Chlor 2,5-5% Schwefel enthielten. Diese Substanzen sind bei der Lederfettung hinsichtlich der Bindung des Fettes im Leder, bezüglich des Griffs der behandelten Leder und der Wasseraufnahme dem Degras sehr ähnlich, sodass die Absicht besteht, auch ein solches Produkt der C.K. als Degras-Ersatz vorzulegen.

+ ) Degras ist anoxydierter Tran.

Bemerkenswert für den Umsatz mit Natriumsulfid ist noch folgendes: Beim Umsatz mit Natriumsulfid entstehen kaum Doppelbindungen und das Chlor wird nahezu vollständig durch Schwefel ersetzt, während bei allen anderen beschriebenen Umsetzungen ein Teil des Chlors durch eine neue Gruppe ersetzt wird und ein anderer Teil so abgespalten wird, dass eine Doppelbindung entsteht. Durch Variation der Umsetzungsbedingungen konnte der Chlor- und Schwefelgehalt weitgehend variiert werden. So konnten Produkte mit 13% Chlor und 13% Schwefel erhalten werden, die jedoch für Lederfettungszwecke wegen der grossen Hydrophilie nicht geeignet waren. Es sei noch bemerkt, dass Chlorkogasinsulfide auch für andere Zwecke, z.B. als Weichmachungsmittel für Kunststoffe, als Buhaplastifikator, als Schädlingsbekämpfungsmittel, in Prüfung sind.

### Beschreibung einiger Versuche:

#### 1). Umsetzung von Lederöl Hö 1/90 mit alkoholischem Ammoniak:

800 g Lederöl Hö 1/90 und 800 g Sprit werden in einen Autoklaven eingefüllt, dann drückt man bis zur Sättigung gasförmiges Ammoniak in die Bombe und erhitzt noch 5 Stunden auf 170-180°C. Dann wird der Sprit verdampft, mit Wasser und etwas Natronlauge durchgeschüttelt und sodann mit Wasser neutral gewaschen.

Ausbeute: 450 g eines rotbraunen Oeles, das sich klar in verdünnter Salzsäure löst.

Analyse: 4,17% Chlor; 6,38% titrierbarer Stickstoff; 5,00% primärer Stickstoff.

#### 2). Umsetzung von Lederöl Hö 1/90 mit wässrigem Ammoniak und Harnstoff:

3000 g Lederöl Hö 1/90 versetzt man mit 1500 g Harnstoff und 500 g wässrigem Ammoniak (25%) und erhitzt in einem Autoklaven 1 Stunde auf 135-150° und 6 Stunden auf 150-160°. Dann wird mit 4 1/2 l Wasser bei 60-70° ausgerührt und im Scheidetrichter dreimal mit je 4 l Wasser durchgeschüttelt, im Vakuum entwässert und heiss abgesaugt.

Ausbeute: 2430 g eines hellbraunen, grünlich fluoreszierenden Oeles.

Analyse: 29,60% Chlor; 1,77% N, Viskosität  $\eta$  50° 48 cps.

Die Viskosität des Ausgangsmaterials war  $\eta$  50° 21,8 cps. Die Chlorstabilität dieses Produktes ist deutlich verbessert gegenüber dem Ausgangsmaterial. Das Produkt wurde von unserer Ledertechnischen Abteilung als Degras-Ersatz geprüft und soll wegen seiner guten Eigenschaften demnächst der C.K. vorgelegt werden.

#### 3). Umsetzung von Lederöl Hö 1/90 mit Natriumsulfid:

1080 g Lederöl Hö 1/90 versetzt man unter Rühren mit 400 g fein gepulvertem technischem Natriumsulfid, wasserfrei, und erhitzt 12 Stunden auf 175-180°C. Das Reaktionsprodukt wird zur Entfernung von überschüssigem Natriumsulfid und von Kochsalz mehrmals mit Wasser ausgewaschen und dann im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 780 g eines rotbraunen Oeles.

Analyse: 32,76% Chlor; 4,72% Schwefel, Viskosität  $\eta$  50° 93,2 cps.

Die Chlorstabilität des Produktes ist gegenüber dem Ausgangsmaterial deutlich verbessert. Kupfer wird auch nach 24-stündigem Erhitzen auf 100° nicht verändert. Das Produkt wurde als Lederfettungsmittel in unserer Ledertechnischen Abteilung geprüft und als Ersatz für Degras, dem es in allen seinen Eigenschaften sehr ähnlich ist, als geeignet befunden, sodass auch dieses Produkt als Degras-Ersatz der C.K. vorgelegt werden soll.

Platz

Angefertigt 9 Exemplare

Abteilung: Aranz. Abt.

Verteilt an Dr. Wimmacker Expl.  
Dr. Kasper „  
Zentral-Archiv „  
„ „  
„ „

Betreff: Über den derzeitigen  
Stand der Einsektionen-  
kation in der 9. g.

insges. \_\_\_\_\_ Expl.

Patent Nr. \_\_\_\_\_

Bericht des Herrn Dr. Wimmacker

vom 18. 11. 19 42

Gesehen vom Abteilungsleiter Dr. Wimmacker ✓

„ „ Vorstand Prof. Dr. Laubenthal

B

BAG Target

3413 22/19

Zirkuliert in nebenstehenden Abteilungen:

*Handwritten notes:*  
10.5.43  
Kasper

Empfänger	Empfangen	Weitergegeben	Unterschrift
<u>Dr. Tampus</u>	<u>20.4.43</u>	<u>15.5.43</u>	<u>[Signature]</u>
<u>Dr. Rothweiler</u>	<u>14.5.43</u>	<u>15.7.43</u>	<u>Rothweiler</u>
<u>Dr. Eggert</u>	<u>15.5.43</u>	<u>18.5.43</u>	<u>Dr. Eggert</u>
<u>Dr. Lerbj</u>	<u>18.5.43</u>	<u>19.5.43</u>	<u>Dr. Lerbj</u>
<u>Dr. Koch</u>	<u>19.5.43</u>	<u>9.6.43</u>	<u>Dr. Koch</u>
<u>Dr. Haas</u>	<u>9.6.43</u>	<u>12.6.43</u>	<u>Haas</u>
<u>Dr. Wegant</u>	<u>1.7.43</u>	<u>2.7.43</u>	<u>Wegant</u>
<u>Dr. Deveser</u>	<u>15.6.43</u>	<u>16.6.43</u>	<u>Deveser</u>
<u>Dr. Podschus</u>	<u>2.7.43</u>	<u>15.7.43</u>	<u>[Signature]</u>
<u>Dr. Reiter</u>	<u>18.6.43</u>	<u>30.6.43</u>	<u>[Signature]</u>
<u>Dr. F. Beyer</u>	<u>17.6.43</u>	<u>17.6.43</u>	<u>[Signature]</u>
<u>Dr. Schültheis</u>	<u>17.7.43</u>	<u>20.7.43</u>	<u>[Signature]</u>
<u>Dr. Zähne</u>	<u>26.7.43</u>	<u>2.8.43</u>	<u>[Signature]</u>

Aufzubewahren im Zentralarchiv (Direktionsabtlg.) in 1 Expl., eingeg. 9.2.43 registr. u. Nr. 11265

„ „ Archiv der Abtlg. in \_\_\_\_\_ Expl.

Tampfanzer	Tampfanzen	Weitergegeben	Unterschrift
Prof. Dr. Orthner	3. 8. 43	19. 8. 43	<i>[Signature]</i>
Dr. Siliunelschmidt	19. 8. 43	25. 8. 43	<i>[Signature]</i>
Dr. Kallou	26. 8. 43	28. 8.	<i>[Signature]</i>
Dr. Thiel	10. 9. 43	19. 10.	<i>[Signature]</i>
Dr. Grom	21. 10. 43	22. 11. 43	<i>[Signature]</i>
Dr. Moosbrugger	3. 5. 44	26. 5. 44	<i>[Signature]</i>

Über den derzeitigen Stand der Schwefelsäurekonzentration in der I.G.

Referat zur 1. Sitzung der Kommission: Säure DAG/IG  
am 18. November 1942 in Berlin.

Das Problem der Konzentration von Schwefelsäure auf  $66^{\circ} \text{Bé}$ , d.h. auf ca. 96%, das durch das Aufkommen des Kontakt-Schwefelsäureverfahrens und die gleichzeitige Verdrängung des Kammerverfahrens an Bedeutung und Interesse verloren hatte, trat zu Beginn des ersten Weltkrieges im Jahre 1914 sprunghaft in den Vordergrund, als man vor der Notwendigkeit stand, einerseits grosse Mengen Abfallsäure aus den Nitrierbetrieben der Sprengstoff-Fabriken wieder aufzukonzentrieren und andererseits die grossen Mengen von verdünnter Schwefelsäure zu regenerieren, die bei der Konzentration von Salpetersäure nach Pauling in Form von ca. 70%iger Schwefelsäure anfielen.

Von den zahlreichen Konstruktionen, die in der Literatur für diese Zwecke vorgeschlagen worden sind, haben sich für die Ausführung in der Technik nur 3 Verfahren in grösserem Ausmass durchsetzen können, und zwar das Verfahren nach Kessler, nach Galliard sowie das im Laufe des Weltkrieges entwickelte Pauling-Verfahren.

Das Prinzip des Kessler-Verdampfers beruht darauf, das heisse Verbrennungsgas dicht über die Oberfläche von verdünnter Schwefelsäure geleitet werden, wobei sich diese unterhalb ihres Siedepunktes, d.h. bei ca.  $17-19^{\circ} \text{C}$  abkühlt. In einer ausgeschauerten Wanne wird mit Hilfe von Feuerbrücken, die teilweise in die Säure eintauchen, das Gas in enge Berührung mit der Oberfläche gebracht und durch Verdunstung unterhalb des Siedepunktes Wasser verdampft. In einem anschliessenden Rekuperator geben die Gase einen Teil ihrer Wärme sowie die mitgerissenen Säurenebel an die ihnen entgegenlaufende dünne Schwefelsäure ab, die dabei vorkonzentriert wird. Solche Kessler-Verdampfer wurden in grosser Zahl gebaut und sind im IG-Werk Wolfen noch heute in Benutzung. Sie arbeiten praktisch nur für eine Konzentration von ca. 92% und leisten diese Konzentration auf Grund ihrer guten Wärmeausnutzung verhältnismässig billig. Da sich diese niedrige Konzentration von Schwefelsäure bei der Herstellung von konzentrierter Salpetersäure jedoch nicht günstig auswirkt, haben sich diese Verdampfer gegenüber dem später zu beschreibenden Pauling-Verfahren nicht halten können. Will man die Kessler-Verdampfer auf 96%ige Schwefelsäure arbeiten lassen, so steigen die durch Nebelbildung verursachten Säureverluste. Gleichzeitig nehmen die Materialschwierigkeiten überhand. Diese Materialschwierigkeiten - als Ausgangsmaterial für die Wanne eignet sich am besten



Volvic-Lava - verbunden mit der Schwierigkeit der Abscheidung grosser Mengen Säurenebel aus den abziehenden Gasen, sind auch verantwortlich dafür, daß das Kessler-Verfahren sich nach dem Weltkriege nicht gehalten hat und daß auch in Wolfen, wo an der Verbesserung dieses Verfahrens mit grösstem Erfolg gearbeitet worden ist, neue Konzentrationsanlagen nach dem Kessler-Prinzip nicht mehr hergestellt wurden.

Grundsätzlich in ähnlicher Weise arbeitet auch das Gaillard-Verfahren. Hier wird die über einem Wärmeaustauscher vorgewärmte Schwefelsäure mittels einer Düse in einem hohen ausgemauerten Turm versprüht, der mit von unten nach oben aufsteigenden, ca. 1000° heißen Verbrennungsgasen erhitzt wird. Während des Niederfallens geben die Säuretröpfchen ihr Wasser an die Gase ab. Solche Gaillard-Anlagen waren in Deutschland mit Erfolg in Betrieb. Noch über das Jahr 1920 hinaus lief im Werk Griesheim der I.G. eine solche Anlage. Für sie gilt bezüglich der Säureverluste sowie der Materialschwierigkeit das gleiche wie für die Kessler-Apparate.

In Verbindung mit dem Verfahren zur Konzentration von Salpetersäure mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure wurde von Pauling das nach ihm benannte Verfahren entwickelt, das sich in den Jahren des Weltkrieges schnell gegenüber allen übrigen Verfahren durchsetzte. Das grundsätzliche Patent von Pauling, das allerdings später infolge einer Nichtigkeitklage zum Teil außer Kraft gesetzt wurde, ist das DRP 299 774 vom Jahre 1915, dessen Anspruch darauf abgestellt ist, daß zur Konzentrierung ein Hochkessel aus Gußeisen oder Gußeisenlegierung verwendet wird. Voraussetzung dafür, daß das Gußeisen diesen Bedingungen standhält, ist das Einhalten einer Konzentration von mindestens 95% in der siedenden Schwefelsäure. Dies wird dadurch erzielt, daß die dünne Schwefelsäure über einen auf den Kessel aufgesetzten Dephlegmator den aufsteigenden Schwefelsäuredämpfen entgegenläuft und schon mit einer Konzentration von ca. 35% in den Kessel gelangt, wo der verhältnismässig grosse Vorrat an siedender Schwefelsäure die augenblickliche Verdampfung der einlaufenden Wassermengen garantiert. Schon im Jahre 1918 hatte sich das Pauling-Verfahren durchgesetzt. Historisch ist interessant, daß schon am Ende des Krieges in unserem Werke höchst eine Konzentrationsanlage bestand, die im Oktober des Jahres 1918 in 140 Pauling-Kesseln sowie 24 Kessler-Apparaten 46.000 to Schwefelsäure konzentrierte.

Bei der sorgfältigen Bearbeitung, welche die Schwefelsäure-Konzentration in den Jahren der Nachkriegszeit erfuhr, ist das Pauling-Verfahren in seinen Grundgedanken erhalten geblieben, wenn man von einzelnen konstruktiven Verbesserungen absieht. Die Ursache dafür liegt in der sehr einfachen Apparatur und in der großen Unempfindlichkeit ihres Betriebes. Eine Pauling-Apparatur, wie sie in grös-

serer Anzahl innerhalb der IG verwendet wird, ist in Abbildung 1 dargestellt. Diese Abbildung zeigt die Standard-Apparatur, die sich aus den langjährigen Erfahrungen in Höchst entwickelt hat. Mit ähnlichen Anlagen arbeiten auch die übrigen grossen Konzentrationsanlagen in Oppau und Wolfen. Konstruktive Einzelheiten sind in den einzelnen Werken oft in verschiedener Weise gelöst, ohne daß sichergestellt ist, ob die eine oder die andere Lösung besser ist.

Der Kessel hat einen Durchmesser von 1900-2000 mm. Bei einer Füllhöhe zwischen 1400-1700 mm liegt das Füllvolumen bei 4-5 cbm. Von den auf diesem Gebiete konstruierenden Firmen Pauling und Büsching sind in der Folgezeit die verschiedensten Verbesserungen vorgeschlagen worden. Allgemein hat sich als Erfahrung ergeben, daß der Pauling-Kessel umso sicherer arbeitet, je weniger Einbauten und komplizierte Apparateile an ihm angebracht werden. Dies gilt für Kragen und Tropfrinne an den unteren Seiten der Kessel wie auch für die Rührwerke, die immer wieder vorgeschlagen worden sind. Es ist zwar sicher, daß der Wärmeübergang durch solche Rührwerke verbessert wird, es ist aber auch nicht klargelegt, ob nicht durch eine Rührung das Kesselmaterial an seiner Oberfläche leidet. Im Interesse der Vergrößerung der Heizfläche hat Oppau die Kessel außen mit Rippen versehen. Wenn auch damit zweifellos grosse Vorteile verbunden sind, so bestehen andererseits in der jetzigen Zeit grosse Schwierigkeiten, derartige Spezialkessel geliefert zu bekommen.

Schwierig und unklar ist bisher die Frage nach dem Material des Kessels. Am 18.6.1943 wurde unter dem Eindruck der ungeheuren Teigerung der Herstellung von Pauling-Kesseln in einer Sitzung in Höchst versucht, gemeinsam mit den Giessereien zu einem Erfahrungsaustausch zu kommen. Es ergab sich dabei, daß die Giessereifirmen zu einem Erfahrungsaustausch schwer zu bewegen sind. Wahrscheinlich liegt auch das Geheimnis brauchbarer Kessel nicht so sehr in der Zusammensetzung des Gases als in der Art der dabei angewandten Giessereitechnik.

Besondere Aufmerksamkeit muß der Ausführung der Feuerung gewidmet werden. Hier liegt der Schlüssel für die Haltbarkeit des Kessels. Die Ausführungsformen, die hierfür verwandt worden sind, sind in der IG nicht einheitlich. Gemeinsam ist allen Ausführungsformen der Grundgedanke, den Kesselboden vor einer Stichflamme zu schützen und für eine gleichmässige Verteilung der Feuergase zu sorgen. Dieser Zweck wird erreicht durch eingebaute Feuertrücken oder Roste aus keramischem Material. Bemerkenswert ist die Konstruktion von Wolfen, die durch einen von der Sohle der Feuerung hochgemauerten Pilz die Flamme von der Mitte des Kessels fernhält. Sehr gut hat sich die Anwendung von Intensiva-Brennern in Höchst bewährt, wo man die Flamme

in 80 Einzelbrenner auflöst, die mit ihrer Flamme den Kesselboden nicht berühren.

Die Feuergase müssen so geführt werden, daß der Deckel mitgeheizt wird. Eine große Zahl aller Schwierigkeiten in Pauling-Konzentrationsanlagen liegt in der vorzeitigen Zerstörung des Deckels, die nur dadurch verhindert werden kann, daß die Rauchgase zwangsläufig über den Kesseldeckel geführt werden. Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß der Deckel nach aussen sorgfältig durch aufgeschüttete Schlacke gegen Abstrahlung geschützt ist. Auf diese Weise ist erreicht worden, daß Kessel, die eine mittlere Lebensdauer von 2-3 Jahren haben, von den Deckeln um das Doppelte überlebt werden. Die Mauerungen der Feuerungen werden heute mit einem Eisenmittel umgeben, um den Zutritt von Falschluff zu verhindern.

Von entscheidender Bedeutung für die sichere Führung des Kessels ist auch die Gestaltung des Deckelmotors. Alle Sonderkonstruktionen, insbesondere Glockendüsen aus Eisensilicium haben sich nicht bewährt, da diese Kolonnen einerseits Verschmutzung und andererseits Temperaturwechselbeanspruchungen ausgesetzt sind. Infolgedessen haben sich in der IG durchweg ausgemauerte Füllkörperkolonnen bewährt, die mit Kasehigringen gefüllt sind. Diese Füllkörperkolonnen sind leicht auszubauen, die Kolonnenschüsse können leicht ausgewechselt werden, schwer zu beschaffende Ersatzteile werden nicht benötigt. Die Kolonnen sind in höchst 3 m hoch; sie bestehen aus je 4 schmiedeeisernen Schüssen von 500 mm l. M. Einzelheiten über die Ausführung dieser Kolonnen sowie über die Dichtung mit dem Kesseldeckel können aus Spezialzeichnungen entnommen werden.

Bei der Ausführung des Einspritz-Kondensators wie auch des Schwefelsäurekühlers haben sich Formen entwickelt, die in grossen Zügen der Abbildung zu entnehmen sind und auf deren Schlierung im einzelnen verichtet werden soll.

Für die erfolgreiche Durchführung des Verfahrens hängt alles davon ab, daß die Säurekonzentration im Kessel richtig gehalten wird. Eine Unterschreitung der Konzentration unter 94% führt zu einer schnellen Zerstörung der Kessel. Die Belastung der von uns verwendeten Kessel liegt optimal bei 12 t auf 60<sup>3</sup>. Bei einer Heizfläche von 10 m<sup>2</sup> beträgt die Wasserverdampfung je m<sup>2</sup> und Stunde Heizfläche 23 kg. Selbstverständlich kann die Leistung des Kessels auch gesteigert werden, was in höchst in Zeiten der Anspannung des Betriebes auch immer wieder geschehen ist. Eine solche Überlastung wird immer mit einer Verkürzung der Haltbarkeit des Kessels bezahlt. Es ist deswegen müßig, daß sich Konstruktionsfirmen um die Leistungsfähigkeit ihrer Kessel streiten. Das Entscheidende ist nicht allein durchgesetzte Menge sondern auch die Haltbarkeit des Kessels, die durch die Schlammabscheidung aus

der Säure stark beeinträchtigt wird.

Für den wirtschaftlichen Betrieb ist ferner die richtige Ausführung des Dephlegmators entscheidend. Schlecht arbeitende, insbesondere zu groß konstruierte Kolonnen zeigen am Dephlegmatorausgang zu hohe Temperaturen, da nichtkonzentrierte Schwefelsäuredämpfe übergehen. Unter Berücksichtigung eines nicht zu hohen Druckes im Kessel sollen die Kolonnen möglichst klein dimensioniert sein, damit ein inniger Austausch zwischen aufsteigenden Säuredämpfen und herabrieselnder Säure gewährleistet ist. Bei richtiger Führung sind die abziehenden Brüden praktisch säurefrei. Die Verluste liegen unter 0,5%. In tatsächlichen Betrieb sind sie schwer genau auf ihre Ursachen zurückzuführen, da Verluste durch Bildung von  $SO_2$  das wirkliche Bild überdecken.

Die Unkosten der Schwefelsäure-Regeneration werden bestimmt durch den Wärmeverbrauch. Die Wärmebilanz des Verfahrens ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt. Theoretisch setzt sich die erforderliche Wärmemenge wie folgt zusammen:

Erwärmung der Schwefelsäure von 50 auf 320°	=	21.500 WE
Dehydratationswärme	=	10.900 "
Verdampfungswärme von 50 kg Wasser je 100 kg $SO_3$	=	19.000 "
insgesamt:		51.500 WE.

Praktisch arbeiten die Anlagen mit einem Wärmebedarf von 95.000 WE je 100 kg  $SO_3$  bei einem Generatorgas von 1400 WE/cbm. Dies entspricht einem Nutzeffekt von ca. 54%. Bei einem Wärmepreis von ca. 0,50 RM je 100.000 WE ist der Wärmebedarf in den Kosten von entscheidender Bedeutung. Es hat deswegen nicht an Überlegungen gefehlt, den als schlecht zu bezeichnenden Wirkungsgrad der Pauling-Apparatur zu verbessern.

Oppau wärmt die Verbrennungsluft mit Hilfe der Rauchgase in Wärmeaustauschern auf 250-270° vor. Bei Verbrennung des Generatorgases mit 150% der theoretischen Luftmenge werden dabei ca. 12% Gas gespart. Man kann mehrere Öfen auf einen Wärmeüberträger schalten. Betriebssicherer ist jedoch die Ausstattung einzelner Öfen mit je einem Wärmeaustauscher. Die Vorwärmung der Verbrennungsluft wird auch von Pauling durchgeführt.

Wolfen wälzt einen Teil der Verbrennungsgase mit Heißgasventilatoren um. Dabei wird infolge des günstigeren Wärmeüberganges eine Ersparnis von ca. 10% erzielt. Am günstigsten kann man die Wärme der Rauchgase ausnutzen, wenn man diese mit der Schwefelsäure direkt in Verbindung bringt, wie das im Prinzip beim Kessler-Verdampfer verwendet wird. Dieser Weg wurde in Höchst beschritten, wo man die 69%ige

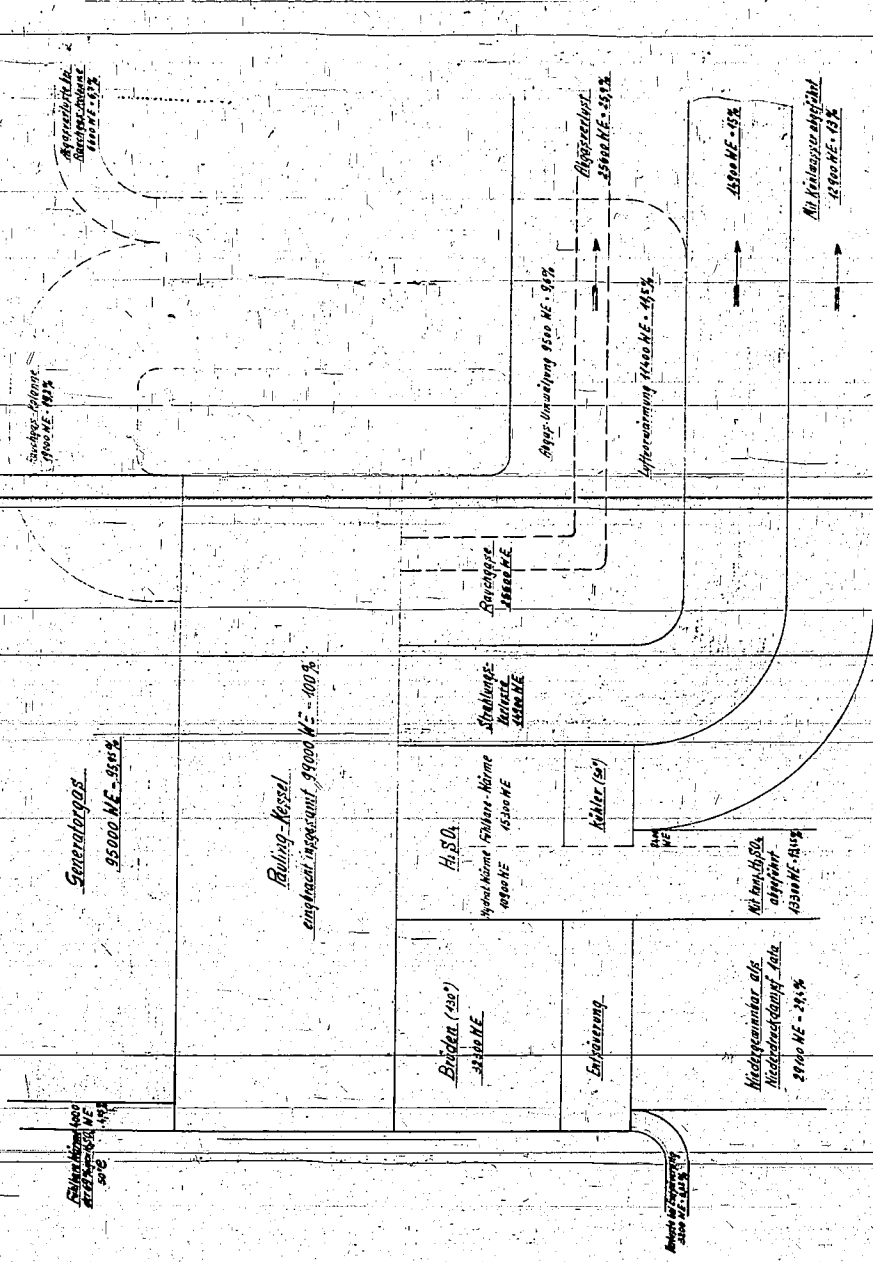
Schwefelsäure in einer sogenannten Rauchgaskolonne mit den aus der Ofenfeuerung austretenden 450° heißen Gasen in Berührung brachte. Ein verlustfreies Arbeiten wurde nur dadurch möglich, daß die Kolonne mit Schwefelsäure überschwemmt wurde. Grundsätzlich ist auf diese Weise eine Ersparnis von ca. 20% der Wärmemenge möglich. Das Verfahren hat sich aber noch nicht endgültig als brauchbar erwiesen, da noch Materialschwierigkeiten zu überwinden sind, und da infolge des kleinen Konzentrationsgefälles und der grossen Säuremenge nicht die Abgase aller Öfen für die gesamte Säuremenge nutzbar gemacht werden können, wenn man nicht zusätzlich konzentrierte Schwefelsäure umpumpen will.

Es ist auch versucht worden, die übrigen Quellen des Wärmeverlustes zu vermindern. Die fühlbare Wärme der 320° heißen Säure könnte man in Wärmeaustauschern zur Vorwärmung von dünner Schwefelsäure oder zur Hochkonzentration von Salpetersäure einsetzen. Beide Verwertungsmöglichkeiten scheitern vorerst am Material. In Höchst wurde versucht, 200° heiße Schwefelsäure in Rohrleitungen zu pumpen, was aber technisch nicht durchführbar war.

Gegenüber erscheint es nicht ungunstig, die abziehenden Brüden technisch zu verwerten. Es wurde versucht, aus diesen Brüden die Schwefelsäure in Koksfiltern abzuscheiden und die restlichen Säurespuren mit siedender 10-20 %iger Natronlauge auszuwaschen. Auf diese Weise gelang es, 95% der Brüden als säurefreie Wasserdämpfe von 1 atü zu gewinnen. Es ist geplant, diese Dämpfe in der Salpetersäure-Vorkonzentration einzusetzen.

Mit der Ausnutzung der Rauchgase kann der Wirkungsgrad des Regenerationsprozesses auf über 50 % gesteigert werden, wodurch die wirtschaftliche Überlegenheit des Pauling-Verfahrens gegenüber den anderen zur Erörterung stehenden Verfahren noch wesentlich erhöht wird. Es ist zu wünschen, daß durch den jetzt in gesteigertem Maße eintretenden Erfahrungsaustausch die Wirtschaftlichkeit der Konzentrationsapparaturen noch weiter gesteigert wird, was im Hinblick auf die große Zahl der in Betrieb befindlichen Konzentrationsanlagen außerordentlich wünschenswert wäre.

*Wärmebilanz der Schwefelsäure-Konzentration mit 69% auf 76% Schwefelsäure für 100kg SO<sub>2</sub>*



Sch. 1761  
 20.05.1914



Angefertigt 4 Exemplare

Abteilung: Aceton-Essigsäure

Verteilt an Dr. Roth / Dr. Möller

Dr. Nicodemus / Dr. Wolfram Dr. Fuchs  
Zentral-Archiv  
Betreff: Nickel-Zinkoxyd-Kontakte zur Glycerogen-Herstellung.

insges. 4 Expl. Patent Nr.

Bericht des Herrn Dr. Otto Fuchs

vom 24. Sept. 1942

Gesehen vom Abteilungsleiter Dr. Dr. Roth ✓

„ „ Vorstand Prof. Dr. Lautenschläger

BAG Target

3413 22/19

Zirkuliert in nebenstehenden Abteilungen:

Empfänger	Empfangen	Weitergegeben	Unterschrift
Dr. Kiesskalt	17.10.42	19.10.42	[Signature]
Dr. Patat	21.10.42	4.11.42	[Signature]
Dr. Ehrhart	27.4.43	10.5.43	Dr. Ehrhart
Dr. Kimmmer	10.5.43	17.5.43	[Signature]
Dr. Sinn	14.5.43	18.5.43	Sinn
Dr. Freises	27.5.43	1.6.43	Fr.
Dr. Dählbauer	2.6.43		
Prof. Dr. Orkner	8.6.43	12.6.43	[Signature]
Dr. Rümme	15.6.43	16.6.43	Rümme
Dr. Kelger	17.6.43	28.6.43	K
Dr. Häshen	29.6.43	4.7.43	H

Aufzubewahren im Zentralarchiv (Direktionsabtlg.) in 1 Expl., eingeg. 8.10.42 registr. u. Nr. 71256

„ „ Archiv der Abtlg. in Expl.



Nickel-Zinkoxyd-Kontakte zur Glycerogen-Herstellung.  
=====I n h a l t

	Seite
Zusammenfassung	1
I. Problemstellung	2
II. Versuchsmethode	3
III. Zinkoxyd als Träger	5
1) Vergleich von ZnO- und Bims-Kontakt	5
2) Verhältnis Ni:ZnO	9
3) Verhältnis Ni:Zucker	10
4) Reduktionstemperatur und -Zeit bei der Kontaktherstellung	12
5) Abhängigkeit der Alterungsbeständigkeit von der Ni-Menge und der Reduktionstemperatur	13
6) Ausgangsmaterial	14
7) Art der Ausfällung	15
8) Zusatz von Aktivatoren	16
9) Verringerung der Filtrierzeit	17
a) Sinterung des Kontaktes	17
b) Filtrieren bei erhöhter Temperatur	17
c) Zusatz von Kohle und Talkum	17
d) Zusatz verschiedener Kreidemengen	17
e) Zusatz von ZnO <sub>3</sub> und MnCO <sub>3</sub> zum Hydrieransatz	18
f) Ni-ZnO-CaCO <sub>3</sub> -Kontakte	19
10) Kontaktwiedergewinnung	21
11) Uebertragung der Ergebnisse auf den Betrieb	22
IV. MgO und CaCO <sub>3</sub> als Träger.	23

BAG Target

3413

22/19

Zusammenfassung:

Zur Glycerogenherstellung durch Hochdruckhydrierung von Invertzucker in 2 Stufen (1. Stufe: Hydrierung der Hexosen zu den Hexiten, 2. Stufe: spaltende Hydrierung der Hexite vor allem zu C<sub>3</sub>-Polyalkoholen) wird z.Zt. ein Ni-Kontakt mit Bims als Träger verwendet. Da dieser Kontakt verschiedene Nachteile aufweist, wurde ein neuer Kontakt entwickelt, der an Stelle von Bims Zinkoxyd als Trägermaterial enthält. Ausserdem enthält der Kontakt zur Erzielung einer guten Filtrierfähigkeit Kreide.

Von diesem Kontakt wurde im einzelnen untersucht: Reduktionstemperatur (Optimum 300°), Reduktionszeit (Minimum 5 Stunden), Verhältnis Ni:ZnO im Trockenkontakt (wenig Ni wirksamer als mehr Ni, Minimum etwa 4 % Ni), Verhältnis Ni:Zucker in der Ansatzlösung (Minimum etwa 1 % Gesamt-Ni bezogen auf Zucker, 0.25 % Frisch-Ni bezogen auf Zucker), Alterungsbeständigkeit <sup>unter</sup> von verschiedenen Bedingungen, Art der Ausfällung des Kontaktes, Reinheit des Ausgangs-Zn-Salzes (Pb als Kontaktgift!), Kontaktwiedergewinnung (Auflösen des gebrauchten Kontaktes in verdünnter Salpetersäure, Wiederausfällen mit Soda, usw., dadurch keine Verschlechterung der Kontaktaktivität), Zusatz von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder ThO<sub>2</sub> (1-7 %) zum Kontakt als Aktivatoren (geringe Erhöhung der Kontaktaktivität, aber Verschlechterung der Kontaktwiedergewinnung), Beeinflussung der Filtrierfähigkeit durch Zusatz von ZnCO<sub>3</sub> (schlecht), MnCO<sub>3</sub> (sehr schlecht), Kohle (nur wenig besser), Talkum (ohne Einfluss), verschiedener Kreidemengen (je mehr Kreide, umso kürzere Filtrierzeit), ferner durch Sintern des Kontaktes (unbrauchbar), heisses Absaugen (Verkürzung der Filtrierzeit nur auf die Hälfte); am günstigsten verhält sich ein Kontakt, bei dem CaCO<sub>3</sub><sup>x)</sup> gemeinsam aus den wässrigen Salzlösungen mit Soda ausgefällt werden.

Unterlegen ist dieser Kontakt dem Bimskontakt nur in der Luftempfindlichkeit, doch kommt dieser Mangel erst bei längerem Trockensaugen des Kontaktes an der Luft zur Geltung; im Betrieb besteht keine Gefahr

x) NiCO<sub>3</sub> und ZnCO<sub>3</sub>

einer dadurch verursachten Kontaktverschlechterung.

Gleichwertig sind Bims- und ZnO-Kontakt in folgenden Eigenschaften:  
Gleich grosser Glyceringehalt im Glycerogen bei gleich grosser Spaltung,  
gleicher Anteil an anorganischen Stoffen im Glycerogen, gleich starke  
Wirkung von CO als Kontaktgift, gleiche Ausbeute, gleiche Filtrierfä-  
higkeit.

Dagegen weist der ZnO-Kontakt gegenüber dem Bimskontakt folgende Vor-  
teile auf: Schnellere Hydrierung der Hexosen zu den Hexiten, stärkere  
Spaltung der Hexite, bessere Alterungsbeständigkeit, leichte<sup>re</sup> Wieder-  
gewinnung (vor allem des Ni), geringeren Ni-Bedarf, geringere Empfind-  
lichkeit gegen S als Kontaktgift, bessere Schwebefähigkeit, geringere  
Neigung zum Anbacken, geringere Schleifwirkung, kleineren Monatsbedarf  
an Rohmaterial zur Kontaktbereitung, etwas geringere Kontaktkosten.

Auf die Uebertragung der so erhaltenen Ergebnisse auf den Betrieb wird  
in Abschnitt 11 eingegangen.

Schliesslich wurden auch MgO und CaCO<sub>3</sub> als Träger für Ni geprüft, doch  
sind beide Träger unbrauchbar.

### I. Problemstellung.

Zur Darstellung von Glycerogen wird z.Zt. Ni-Kontakt mit Bims als  
Träger verwendet. Dieser Kontakt weist eine Reihe von Nachteilen auf.  
So enthält der Bims mitunter Sulfide, die als Kontaktgift wirken können  
oder Lehm, der zu Anbackungen in der Hochdruckapparatur Anlass geben  
kann. Aber auch bei Abwesenheit von Lehm neigt der Kontakt zu Anbak-  
kungen. Ferner kam es mehrmals vor, dass bei örtlicher teilweiser Ver-  
stopfung die Wand der Hochdruckrohre von dem harten Bimskontakt durch-  
geschliffen wurde. Schliesslich kann das Ni aus dem gebrauchten Kon-  
takt nur teilweise wiedergewonnen werden, da sich das Ni<sup>bei</sup> der Kontakt-  
reduktion z.T. mit dem Bims (Bildung von Aluminaten oder Silikaten)  
umsetzt; dieser Nachteil fällt besonders bei den gegenwärtigen Be-  
schaffungsschwierigkeiten für Ni ins Gewicht.

Zur Vermeidung dieser Schwierigkeiten wurde im September 1941 beschlos-  
sen, an Stelle von Bims andere Träger zu verwenden. Um, wie beim Bims,

von schwer kontrollierbaren und schwer entfernbaren zufälligen Verunreinigungen unabhängig zu sein, sollten grundsätzlich nur solche Träger gesucht werden, die durch Fällung aus chemisch reinen Lösungen darstellbar sind. Auf Grund der früheren mit verschiedenen Trägern erhaltenen Ergebnisse (vgl. die Glycerogenbesprechung vom 21.3.1940) wurde besonders die Verwendung von ZnO als Träger in Betracht gezogen. Daneben wurden auch MgO und CaCO<sub>3</sub> als Träger geprüft.

Die bei den Versuchen zu behandelnden Probleme waren sehr verschiedenartig, zumal die derzeitige Lage am Metallmarkt besonders berücksichtigt werden musste. An den zu entwickelnden Kontakt waren folgende Forderungen zu stellen:

- Beschaffungsmöglichkeit der Ausgangsmaterialien, möglichst verlustfreie Wiedergewinnung der Metalle, möglichst geringer Ni-Bedarf (bezogen auf Glycerogen), keine Preiserhöhung des Glycerogens durch den neuen Kontakt, glatte Hydrierung der Hexosen und der Hexit-Spaltprodukte, gute Hexitspaltung, möglichst geringe Empfindlichkeit gegen Luft, gute Alterungsbeständigkeit, gute Absaugfähigkeit auf dem Zellenfilter, gute Schwebefähigkeit, geringes Schleifvermögen, geringe Neigung zum Anbacken, Vermeidung anorganischer Bestandteile im Glycerogen, Unempfindlichkeit gegen Luft.

Dazu kam die Untersuchung von Fragen der Kontaktherstellung (Festlegung der optimalen Reduktionstemperatur und der kürzesten Reduktionszeit, Verhältnis Ni: Träger, Zusatz von Aktivatoren, Reinheit des Ausgangsmaterials, Art der Ausfällung) und der Zusammensetzung des Hydrieransatzes (Verhältnis Ni/ Zucker, Zusatz von säurebindenden anorganischen Stoffen).

Da die im Labor ausgeführten Versuche nun zum Abschluss gelangt sind, und eine Reihe wichtiger Ergebnisse brachte, soll hierüber kurz berichtet werden.

## II. Versuchsmethode.

In allen Fällen wurden die Träger (einschliesslich der Aktivatorzusätze) gemeinsam mit dem Ni mittels Soda aus den wässrigen Nitratlösungen bei

65-70° ausgefällt. Die Nitratlösungen waren 30 %ig, die Sodalösung 10 %ig. Die Niederschläge wurden solange mit Wasser von etwa 60° gewaschen, bis das Filtrat nur noch schwach delta-alkalisch war. Bei der Kontaktreduktion (im Glasrohr) wurde in 4 Stunden auf die Reduktions-temperatur angeheizt und die Temperatur dann 9 Stunden auf gleicher Höhe gehalten. Nach dem Erkalten wurde der reduzierte Kontakt im N<sub>2</sub>-Strom in Wasser gegeben.

Für alle Hydrierversuche wurde stets nur ein und derselbe Autoklav verwendet. Temperatur, Druck und Hydrierzeit wurden, soweit nicht anders angegeben, möglichst konstant gehalten (Verwendung von Druck- und Temperatur-Schreibern unerlässlich). Der Anfangsdruck betrug stets 200 atü. Auch auf gleichartigen Verlauf der Anheizperiode wurde Wert gelegt. Die Hydrieransätze hatten abgesehen von der jeweils verwendeten Kontaktart, stets gleiche Zusammensetzung: 150 g Invertzucker mit einem Gehalt von 1-2 % Rohrzucker, 250 g Wasser, säurebindendes Mittel (meist Kreide), Kontakt.

Die Aufarbeitung des erhaltenen Produktes erfolgte durch Vakuumdestillation, wobei Propylenglykol und Glycerin überdestilliert wurden. Alle höher als Glycerin siedenden Anteile werden als Destillationsrückstand bezeichnet; er enthält vor allem nichtgespaltene Hexite. In den folgenden Tabellen sind diese Komponenten mit Pr. bzw. Gl. bzw. R. abgekürzt, die Zahlen geben die %-Zahlen, bezogen auf wasserfreies Produkt.

Bei allen Versuchen wurden Reaktions-Zeit und -Temperatur vorgegeben, die Beurteilung der Kontaktaktivität erfolgte dann auf Grund der Zusammensetzung des Produktes. Es könnte auch umgekehrt vorgegangen <sup>werden</sup> sein, nämlich Aufsuchen der Zeit- und Temperatur-Bedingungen, unter denen typgemässes Produkt erhalten werden kann. Dieses Verfahren wäre aber viel zeitraubender. Dadurch kommt es, dass in den folgenden Tabellen bei besonders aktiven Kontakten die Hydrierung häufig zu weit ging (kleiner Destillationsrückstand, mehr Propylenglykol als Glycerin), was allerdings auf die Beurteilung des Kontaktes keinen Einfluss hat. In solchen Fällen braucht zwecks Darstellung von normalem Produkt nur die Hydrierzeit oder Temperatur herabgesetzt zu werden. So wurde z.B. mit demselben Kontakt bei gleicher Hydrierzeit (2 Stunden) erhalten:

Pr. = 21.5 %, Gl. = 40.5 %, R. = 38 % bei 212° und

Pr. = 49,0 %, Gl. = 42.0 %, R. = 9 % bei 222°.

Beim ersten Versuch ist die Spalttemperatur zu niedrig, deshalb zuviel Hexit, beim 2. Versuch ist die Spalttemperatur zu hoch, deshalb zwar nur noch 9 % Rückstand, aber zuviel Propylenglykol. Wird nun bei 217° gefahren, so wird gutes Produkt erhalten:

Pr. = 37,5 %, Gl. = 41,5 %, R. = 21 %.

### III. Zinkoxyd als Träger.

#### 1) Vergleich von ZnO- und Bims-Kontakt.

Um einen eindeutigen Vergleich des ZnO- und des Bims-Kontaktes miteinander zu haben, wurden beide Kontakte unter genau gleichen Bedingungen (14 % Ni im Trockenkontakt, Reduktionstemperatur 400°) hergestellt. Die Ansatzlösung enthielt 4.34 % Ni bezogen auf Zucker. Die Hydrierzeit bei den genannten Versuchen betrug je 3.1 Stunden, die Temperatur der 2. Stufe 217° (die Temperatur der 1. Stufe ist in der Tabelle 1 angegeben). Die Alterungsbeständigkeit beider Kontakte wurde in der Weise geprüft, dass jeweils 10 % des gebrauchten Kontaktes entfernt und durch die gleiche Menge Frischkontakt ersetzt wurde. Nur bei den Versuchen 1148 (ZnO), 1149 (ZnO), 1158 (Bims) und 1159 (Bims) wurde kein gebrauchter Kontakt entfernt, sondern nur 10 % Frischkontakt zugesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Vers. Nr.	Frischkont. %	Alt-Kontakt %	v. Vers.	1 Stufe		Produkt			Absaugzeit in Minuten.
				Temp.	Stdn.	Pr.	Gl.	R.	
Bims als Träger									
1157	100	—	—	103	0.5	24.5	39.5	36	20
1158	10	100	1157	105	1	28	43.5	28.5	"
1159	10	100	1158	110	1	25.5	45	29.5	"
1160	10	90	1159	110	2.5	25	36.5	38.5	"
1161	10	90	1160	105	2.5	23.5	37	39.5	"
1162	10	90	1161	110	2.5	19.5	31.5	49	"
1163	10	90	1162	105	2.5	12.5	20	67.5	"
1164	10	90	1163	107	3	12	19	69	"
1165	10	90	1164	107	2.5	7.5	7.5	85	"
ZnO als Träger									
1147	100	—	—	97	0.5	46	39.5	14.5	20
1148	10	100	1147	95	1	39	45.5	15.5	40
1149	10	100	1148	97	1	38.5	43	18.5	45
1150	10	90	1149	95	1	nicht dest.			55
1151	10	90	1150	97	2	40.5	42	17.5	70
1152	10	90	1151	100	1.5	40.5	42	17.5	65
1153	10	90	1152	97	2	41	45.5	13.5	55
1154	10	90	1153	97	2	39.5	43.5	17	70
1155	10	90	1154	100	1.5	50	37	13	55
1156	10	90	1155	95	2.5	45	40.5	14.5	60

Hiernach und nach weiteren Versuchen, auf die der Kürze halber hier nicht näher eingegangen werden soll, weist der ZnO-Kontakt gegenüber dem Bimskontakt folgende Vorteile auf:

- 1) Die Hydrierung der Hexosen erfolgt beim ZnO auch bei wiederholter Verwendung des Kontaktes trotz einer um etwa  $10^{\circ}$  höheren Temperatur etwas schneller als beim Bims.
- 2) Der ZnO-Kontakt spaltet wesentlich besser als der Bims-Kontakt. So beträgt der Destillationsrückstand R. bei Vers. 1147 nur 14.5 % gegen 36 % bei Vers. 1157.
- 3) Die Alterungsbeständigkeit des ZnO-Kontaktes ist grösser als die des Bimskontaktes. Während nämlich bei wiederholter Verwendung des Kontaktes beim ZnO-Kontakt die Menge an R. bei Wegnahme bzw. Zugabe von 10 % Kontakt praktisch konstant bleibt und auch nach 10-maliger Benützung immer noch nur 14.5 % des Gesamtproduktes beträgt, steigt R beim Bimskontakt von dessen 4. Verwendung abstark an. Entsprechend bleibt bei ZnO die Glycerinmenge bei wiederholter Kontaktverwendung fast unverändert, fällt aber beim Bims schnell ab.
- 4) Der ZnO-Kontakt lässt sich auch nach wiederholter Verwendung in verdünnter  $\text{HNO}_3$  leicht auflösen, so dass hierbei zum Unterschied von Bims fast keine Metallverluste entstehen. Aus dieser salpetersauren Lösung kann nach evtl. notwendiger Wiedereinstellung des ursprünglichen Ni-Zn-Verhältnisses der Kontakt wieder ausgefällt werden. Der so wiedergewonnene Kontakt ist gleichwertig mit dem ursprünglichen.
- 5) Der Ni-Bebedarf ~~für 1944~~ <sup>für 1941</sup> beträgt beim Bims 1.2 kg pro 100 kg Glycerogen (Mittel), bei ZnO nach den Versuchen der Tabelle 1. 0.55 kg. In diesen Zahlen ist die bessere Wiedergewinnungsmöglichkeit der Ni beim ZnO gegenüber der beim Bims noch nicht berücksichtigt. Bei einem weiter unten angeführten ZnO-Kontakt, der nun im Betrieb verwendet werden soll, ist der Ni-Bebedarf noch geringer (vgl. Abschnitt 11). Erwähnt sei hier, dass der Anteil an metallischem Ni am Gesamt-Ni des Kontaktes beim Bims 60-70 % beträgt, beim ZnO aber fast 100 %.
- 6) Gegen CaS als Kontaktgift ist der ZnO-Kontakt wesentlich unempfindlicher als der Bimskontakt. So wirken 2.1 Mol-% CaS (bezogen auf Ni) beim Bims bereits sehr stark vergiftend (vgl. den

Bericht über Kontaktgiftversuche vom 10.2.41), während beim ZnO erst bei 8.4 Mol-% CaS eine Giftwirkung feststellbar ist. Wahrscheinlich ist diese Eigenschaft auf die Bildung des sehr schwer löslichen ZnS, das 100 mal schwerer löslich ist als CaS, zurückzuführen. Wie weit hiervon allgemein zur Darstellung S-unempfindlicher Kontakte Gebrauch gemacht werden kann, müssen noch besondere Versuche zeigen.

7) Der ZnO-Kontakt bleibt in Wasser 3-5 mal so lang in S c h w e b e wie der Bimskontakt. Wenn er sich einmal abgesetzt hat, lässt er sich leichter wieder aufrühren als der Bimskontakt.

8) Nach B a c k v e r s u c h e n (nach der Methode von Dr. Berndt: Auftragen des Kontaktes auf Metallstreifen, Erhitzen im H<sub>2</sub>-Strom bei 200°, Prüfung der Haftfestigkeit durch Abspülen mit Wasser) backt ZnO auch nach vielmaliger Verwendung zur Glycerogenherstellung etwas weniger stark als Bims.

9) Ueber die S c h l e i f w i r k u n g des ZnO-Kontaktes konnten keine Laborversuche angestellt werden. Da die Bimsteilchen aber wesentlich härter sind als die weichen ZnO-Teilchen, ist die Gefahr eines Durchschleifens der Hochdruckrohre beim ZnO nicht zu befürchten.

10) Der M o n a t s b e d a r f an Rohbims beträgt 16 t, beim ZnO aber, wenn mit einem Verlust von 5 % bei der Wiedergewinnung gerechnet wird, 0.7 t Zinkacetat, transporttechnisch ist also ZnO günstiger (es wurde hier mit Acetat statt mit Nitrat gerechnet, da letzteres nicht so leicht in genügender Reinheit zu beschaffen ist; die Zahl 0.7 t bezieht sich auf den bereits erwähnten Kontakt von Abschnitt 11, der betriebsmässig hergestellt werden soll).

11) Die K o n t a k t k o s t e n für 100 kg Glycerogen betragen beim Bims für das Jahr 1941 bei teilweiser Wiedergewinnung des Ni RM. 11.60. Beim ZnO berechnen sich die Kosten für den endgültig herzustellenden Kontakt aus 4 % Ni, 48 % ZnO und 48 % CaCO<sub>3</sub> (s. Seite 22) zu RM. 8.-- pro 100 kg Glycerogen.

Diese Zahl wurde folgendermassen erhalten: Preise von Zn (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> RM 110.--, Ni (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> RM 108.30, Ca (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> RM 10.--, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> RM 8.23 HNO<sub>3</sub> RM 11.-- (je für 100 kg 100%ige Ware). Die Spesen zur Herstellung des Kontaktes (Fällen, Auswaschen, Trocknen, Reduzieren) wurden gleich denen zur Herstellung des Bimskontaktes gesetzt. Es wurde an-



genommen, dass bei der Ausfällung ein Ueberschuss von 5 % Soda gebraucht wird. Aehnlich wurde beim Auflösen des gebrauchten Kontaktes mit einem 10 %igen Ueberschuss an  $\text{HNO}_3$  gerechnet (dieser Ueberschuss an  $\text{HNO}_3$  erfordert beim Wiederausfällen natürlich einen entsprechenden Mehrverbrauch an Soda). Die Spesen für das Auflösen des Kontaktes wurden gleich  $\frac{1}{4}$  der Spesen für die Kontaktfabrikation gesetzt. Die Verluste an Ni, Zn und Ca wurden mit 5 % angesetzt. Endlich wurde mit einer Ausbeute an Glycerogen von 95 % bezogen auf Zucker gerechnet.

Gleichwertig sind beide Kontakte in folgenden Eigenschaften:

- 1) Der Glyceringehalt des Produktes ist bei gleich guter Spaltung etwa gleich gross.
- 2) Der Anteil an anorganischen Stoffen im Glycerogen ist für beide Kontakte ebenfalls gleich gross.
- 3) CO als Kontaktgift wirkt auf Bims- und ZnO-Kontakt gleich stark ein (vgl. den genannten Bericht vom 10.2.42).
- 4) Die Ausbeute ist in beiden Fällen gleichgut.
- 5) Die Absaugefähigkeit des in Tabelle 1 verwendeten ZnO-Kontaktes ist besonders nach mehrmaliger Verwendung des Kontaktes etwa 3-4 mal schlechter als die von Bims. Dieser Nachteil ist betriebstechnisch sehr ungünstig. Da nämlich die beiden im Glycerogenbetrieb stehenden Zellefilter bereits jetzt beim Bims fast voll ausgenützt sind, könnte im Betrieb mit diesem Kontakt z.Zt. nicht gefahren werden. Bei dem Betriebsmässig zu verwendenden Kontakt von Anschnitt 11 aber besteht diese Schwierigkeit nicht mehr, die Absaugzeit liegt eher unter der des Bimskontaktes (vgl. die in Tabelle 1 und 11 angeführten Absaugzeiten).

Unterlegen ist der ZnO-Kontaktes in folgenden Fällen:

- 1) Die Luftempfindlichkeit des ZnO-Kontaktes ist etwas grösser als die des Bimskontaktes. Das wurde ähnlich wie früher (vgl. den genannten Bericht vom 10.2.41) in der Weise geprüft, dass der Kontakt vor seiner Verwendung zum Hydrieren 2 Stunden lang auf der Nutsche fast trocken gesaugt wurde. Beim Bims trat hierbei überhaupt keine Verschlechterung der Kontaktaktivität auf, während beim ZnO-Kontakt die Hydrierzeit für die 1. Stufe fast ver-

doppelt wurde. Diese Prüfmethode ist etwas sehr scharf, da es im Betrieb nie vorkommen kann, dass ein Kontakt 2 Stunden lang trocken gesaugt wird. Dieses unterschiedliche Verhalten beider Kontakte gegen Luft spielt für den Betrieb also keine Rolle, ein Absaugen des Kontaktes unter  $N_2$ , wie im Betrieb vorgesehen, ist also nicht erforderlich. Betont sei noch, dass sich auch bei den Versuchen der Tabelle 1, bei denen der Kontakt 9 mal abgesaugt werden musste, keine Kontaktverschlechterung durch Luft zeigte.

2) Die Beschaffung von Zn-Salz ist schwieriger als die von Bims. Da das Zn hier aber wiedergewonnen werden soll, ist diese Schwierigkeit nur einmalig, so dass nur die oben genannten Verluste laufend zu ersetzen sind.

Zusammenfassend ist also festzustellen, dass der ZnO-Kontakt gegenüber dem Bimskontakt mehrere beachtliche Vorteile aufweist, von denen besonders der geringere Ni-Bedarf und die höhere Kontaktaktivität hervorzuheben sind. Es war daher aussichtsreich, den Kontakt nach den verschiedensten Richtungen hin zu untersuchen.

## 2) Verhältnis Ni:ZnO.

Der im vorigen Abschnitt genannte ZnO-Kontakt enthielt 14 % Ni und 86 % ZnO. Dieses Verhältnis war gewählt worden, da auch der derzeitige Betriebs-Bims-Kontakt die gleiche Ni-Menge enthält. Es wurde aber früher bereits (vgl. das Protokoll zur Glycerogenbesprechung vom 31.5.1940) darauf hingewiesen, dass die Aktivität der Kontakte nicht wesentlich abnimmt, wenn die Ni-Menge im Bimskontakt vermindert wird. Ähnliche Versuche wurden nun auch mit dem ZnO-Kontakt angestellt. Tabelle 2 bringt einen Vergleich zweier Kontakte, und zwar betrug der Ni-Gehalt des Kontaktes von Versuch 1203 14.5 %, der von Versuch 1199 aber nur 4 % (Reduktionstemperatur je  $400^\circ$ ). Die Gesamt-Ni-Menge war in beiden Hydrieransätzen gleich gross, nämlich 1 % bezogen auf Zucker.

Tabelle 2.

Vers. Nr.	Ni-Menge		1. Stufe		2. Stufe		Produkt			
	% im Kont.	% bez. a. Zucker	Stdn.	Temp.	Stdn.	Temp.	Pr.	Gl.	R	k
1199	4	1	0.7	108	3	217	31	42.5	26.5	0.49
1203	14.5	1	1	110	3	217	12	17	71	0.13

Die Zahlen zeigen, dass die gleiche Ni-Menge von Versuch 1199 sowohl die Hexosen etwas schneller reduziert, als auch bedeutend besser spaltet als die von Versuch 1203. Genauer erkennt man den Unterschied zwischen beiden Kontakten aus der Geschwindigkeitskonstante für die Hexitspaltung. Diese ergibt sich folgendermassen: Wird angenommen, dass die in der Zeiteinheit gespaltene Hexitmenge proportional der jeweils noch vorhandenen Hexitmenge ist, so ergibt sich die Differentialgleichung für die Spaltreaktion:  $-dc/dt = kc$ , wobei  $dc$  die in der Zeit  $dt$  umgesetzte (d.h. verschwundene, deshalb das Minuszeichen) Hexitmenge bedeutet.  $k$  ist die Geschwindigkeitskonstante für die Spaltreaktion. Die Integration führt zu dem Ausdruck  $kt = 2.30 \cdot \log(c_0/c)$ , worin  $c_0$  = Anfangskonzentration an Hexit,  $c$  = Konzentration an Hexit zur Zeit  $t$ .

Tabelle-3

Temp.	Hydrierzeit Std.	k
197	5	0.16
199	7.5	0.18
199	11	0.19
199	14.5	0.16
.....	.....	.....
218	2.7	0.55
217	3.3	0.59
216	3.7	0.52
217	5	0.46

Die Brauchbarkeit dieser Beziehung (Konstanz von  $k$  bei verschiedenem  $t$  bei gleicher Hydriertemperatur) wurde an Mannit durch besondere Versuche geprüft (vgl. Tabelle 3).

Anwendung auf die Versuche 1199 und 1203 ergibt die in Tabelle 2 genannten  $k$ -Werte. Sie zeigen, dass die Geschwindigkeitskonstante für die Hexitspaltung bei dem Ni-armen Kontakt fast viermal grösser als die des Ni-reichen ist. Dieses Ergebnis ist in Anbetracht der Notwendigkeit, Ni zu sparen, sehr

wesentlich.

Eine weitere Erniedrigung der Ni-Menge im Kontakt bringt hinsichtlich der Kontaktaktivität keinen Gewinn, wie entsprechende Versuche ergaben. Ausserdem steigt die für eine bestimmte Ni-Menge erforderliche ZnO-Menge so beträchtlich an, dass der Vorteil einer evtl. erzielten Ni-Ersparnis durch den erhöhten ZnO-Bedarf wieder mehr als rückgängig gemacht würde.

Ueber die Abhängigkeit der Alterungsbeständigkeit von dem Ni-ZnO-Verhältnis vgl. unten Abschnitt 5.

3) Verhältnis Ni:Zucker. a) Gesamt-Ni:

Man sollte erwarten, dass bei Verschwendung eines bestimmten ZnO-Kontaktes die in einer bestimmten Zeit gespaltene Hexitmenge etwa proportional mit der in dem Ansatz enthaltenen Ni-Menge ansteigt. Zur Prüfung

dieser Vermutung wurden 3 Versuche, bei denen der Ni-Gehalt, bezogen auf Zucker, 1, 2, und 4.3 % betrug, ausgeführt (vgl. Tabelle 4, Reduktionstemperatur des Kontaktes 400°). In der vorletzten Spalte sind wieder die Geschwindigkeitskonstanten k und in der letzten Spalte das Verhältnis k/% Ni angegeben. Die Werte zeigen, dass von einer Proportionalität keine Rede sein kann. Das Verhältnis k/% Ni ist am kleinsten bei Versuch 1203, d.h. hier wird der Kontakt am schlechtesten ausgenutzt.

Tabelle 4

Vers. Nr.	Ni-Menge		1. Stufe		2. Stufe		Produkt			k	k/% Ni
	% im Kont.	% bez. a. Zucker	Stdn.	Temp.	Stdn.	Temp.	Pr.	Gl.	R		
1203	14	1	1	110	3	217	12	17	71	0.13	0.13
1206	14	2	1	105	3	218	31.5	36.5	32	0.42	0.21
1147	14	4.3	0.5	97	3.1	217	46	39.5	14.5	0.70	0.16

Am grössten ist k/% Ni bei Vers. 1206. Demnach sind 2 % Ni günstiger als 1 oder 4.3 % Ni. Das bedeutet aber, dass es für das Verhältnis Ni:Zucker für den verwendeten Kontakt ein bestimmtes, zwischen 1 und 4.3 % liegendes Optimum gibt. Für einen anderen Kontakt ist die Lage des Optimums eine andere. Es liegt z.B. für einen aus 4% Ni und 96 % ZnO bestehenden und bei 300° reduzierten Kontakt etwas unter 1 % Ni bezogen auf Zucker.

Dieser Befund ist für die Klärung des Reaktionsmechanismus der Spaltung von besonderer Bedeutung, er soll daher noch weiter untersucht werden.

) Frisch-Ni.

Die Menge an Frischkontakt, durch die jeweils ein Teil des gebrauchten Kontaktes zu ersetzen ist, ist zwecks Ni-Ersparnis möglichst klein zu halten. Sie hängt ab von der Alterungsbeständigkeit des Kontaktes. Bei den Versuchen 1147-1156 der Tabelle 1 betrug diese Menge 10 % des in der Ansatzlösung enthaltenen Kontaktes. Da der auf Zucker bezogene Ni-Gehalt bei dieser Versuchsreihe von Versuch 1159 ab 5.21 % betrug, wurden bei jedem Versuch also 0.52 % Frisch-Ni (bezogen auf Zucker) zugegeben. Bei dem aktiveren Kontakt des Versuches 1199 der Tabelle 2 kann bei 1 % Gesamt-Ni (bezogen auf Zucker) die Frisch-Ni-Menge auf 0.25 % (bezogen auf Zucker) erniedrigt werden; 0.15 % sind nicht ausreichend. Zahlenbeispiele für 0.25 % Frisch-Ni (= 25 % Frischkontakt

in diesem Falle) s. in Tabelle 11.

In diesem Zusammenhang sei auf folgendes Problem hingewiesen:

Bei der Wegnahme einer bestimmten Kontaktmenge aus dem gebrauchten Kontakt wird zwangsläufig auch Kontakt abgezogen, der erst ein- oder zweimal benützt wurde und eigentlich noch brauchbar wäre. Es wurde daher die Frage untersucht, ob nicht auch so gefahren werden kann, dass der Kontakt überhaupt nur einmal verwendet wird. Die Kontaktmenge müsste dann von Anfang an so niedrig gehalten werden, dass der Kontakt möglichst gut ausgenützt wird. Entsprechende Versuche wurden mit dem Kontakt, der nur 4 % Ni in der Trockensubstanz enthält, angestellt. Die Gesamt-Ni-Menge betrug von Anfang an nur 0.25 % bezogen auf Zucker, also ebensoviel, wie die bei den Versuchen der Tabelle 11 zugesetzte Frisch-Ni-Menge. Da der Kontakt nun das Gleiche leisten muss wie sonst eine mehrfache Ni-Menge, wird er wesentlich stärker ausgenützt. Dadurch müssen die Hydrier-Zeit oder -Temperaturen oder beide etwas erhöht werden. Während z.B. bei Versuch 1362 der Tabelle 11 1.4 Stunden und  $107^{\circ}$  für die 1. Stufe und 3.1 Stunden und  $217^{\circ}$  für die 2. Stufe ausreichend waren, musste bei 0.25 % Gesamt-Ni (bezogen auf Zucker) 2 Stunden bei  $108^{\circ}$  bzw. 5.3 Stunden bei  $224^{\circ}$  gefahren werden, um das gleiche Produkt wie bei Versuch 1362 zu erhalten. Betriebsmässig sind diese Verlängerung der Hydrierzeiten und Erhöhung der Spalttemperatur ohne weiteres tragbar, da etwa die gleichen Zeiten und Temperaturen auch z.Zt. für Bimskontakt erforderlich sind.

Ueber die Abhängigkeit der Alterungsbeständigkeit des Kontaktes vom Ni-Zucker-Verhältnis vgl. Abschnitt 5.

#### 4) Reduktionstemperatur und -Zeit bei der Kontaktherstellung.

Der Einfluss der Temperatur, bei der der Kontakt reduziert wird, auf die Kontaktaktivität wurde bei  $260^{\circ}$ ,  $300^{\circ}$ ,  $400^{\circ}$  und  $500^{\circ}$  untersucht. Die Reduktionszeit wurde dabei zunächst konstant gehalten (Anheizperiode 4 Stunden, Reduktionsperiode 9 Stunden). Eine weitere Erniedrigung der Temperatur war nicht möglich, da der Kontakt unter  $260^{\circ}$  in 9 Stunden nicht durchreduziert wurde. Das Ergebnis war folgendes: Die bei  $260^{\circ}$  und  $300^{\circ}$  erhaltenen Kontakte erwiesen sich für die 1. und 2. Stufe als praktisch gleichwertig, während besonders für die 2. Stufe bei  $300^{\circ}$ ,  $400^{\circ}$  und  $500^{\circ}$  beträchtliche Unterschiede gefunden wurden, wie Tabelle 5.

zeigt (sämtliche Kontakte enthielten 4 % Ni, die auf Zucker bezogene Ni-Menge betrug 1 %). Die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  für den Spaltvorgang verhalten sich wie 6:4:1. Die geringe Aktivität des bei 500° reduzierten Kontaktes ist damit zu erklären, dass bei dieser Temperatur bereits metallisches Zn bei der Reduktion entsteht. In geringem Masse ist das auch schon bei 400° der Fall, wie an der Bildung eines dünnen Zn-Spiegels am Kontaktrohrausgang erkenntlich ist.

Tabelle 5

Vers. Nr.	Red. Temp.	1. Stufe		2. Stufe		Produkt			k
		Stdn.	Temp.	Stdn.	Temp.	Pr.	Gl.	R.	
1291	300	0.5	106	3.1	217	49.5	37.5	13	0.72
1199	400	0.7	108	3	217	31	42.5	26.5	0.49
1218	500	2	110	3.2	215	10.5	16	73.5	0.12

Zwecks Energieersparnis und besserer Ausnützung der vorhandenen Reduktionsanlage wurde der Einfluss der Reduktionszeit auf die Kontaktaktivität für 3, 5, 7 und 9 Stunden untersucht. Die Versuche ergaben, dass der Kontakt nach 3 Stunden noch nicht durchreduziert ist. Dagegen ist der nach 5 Stunden Reduktionszeit erhaltene Kontakt dem nach 9 Stunden erhaltenen gleichwertig. Ausserdem wurde gefunden, dass die Anheizperiode von 4 auf 3 Stunden erniedrigt werden kann, so dass insgesamt eine Zeitersparnis von 13 (= 4+9) auf 8 (= 3+5) Stunden erzielt wird.

Ueber die Abhängigkeit der Alterungsbeständigkeit von der Reduktionstemperatur vgl. den folgenden Abschnitt 5.

5) Abhängigkeit der Alterungsbeständigkeit von der Ni-Menge und von der Reduktionstemperatur.

In Tabelle 1 wurde gezeigt, dass die Wirksamkeit eines aus 14 % Ni und 86 % ZnO bestehenden und bei 400° reduzierten Kontaktes bei wiederholter Verwendung nur sehr wenig abnimmt. Es ist zu erwarten, dass diese gute Alterungsbeständigkeit sinkt, wenn die im Hydrieransatz enthaltene Ni-Menge vermindert wird, da dann der Kontakt stärker beansprucht wird. Die Versuche bestätigen diese Vermutung. So ist die Abnahme der Spaltwirkung bei den Versuchen 1206 und 1207 mit 2 % Ni bezogen auf Zucker (vgl. Tabelle 6) grösser als bei den Versuchen 1110-1112 mit der

doppelten Ni-Menge, obwohl bei den beiden ersten Versuchen 10 % des gebrauchten Kontaktes durch Frischkontakt ersetzt wurden, während bei der letzten Versuchsreihe derselbe Kontakt ohne Zusatz von Frischkontakt dreimal nacheinander verwendet wurde. Noch deutlicher wird der Unterschied beim Vergleich der Versuche 1199, 1201 und 1202 mit je nur 1 % Ni bezogen auf Zucker mit den Versuchen 1110-1112 oder mit den in der Tabelle 1 genannten Versuchen 1147-1156 mit 4 bzw. 4.3 % Ni.

Tabelle 6

Vers. Nr.	Ni-Menge		Red. Temp.	Neukontakt %	Alt-Kont. % vor Vers.		1. Stufe		2. Stufe		Produkt		
	% im Kont.	% bez. a. Zucker			Std.	Temp.	Std.	Temp.	Pr.	Gl.	R		
1110	14	4	400	100	---	---	1	105	3.7	210	46	36	18
1111	14	4	400	---	100	1110	2.5	105	3.5	212	35.5	38.5	28
1112	14	4	400	---	100	1111	2.5	105	3.7	217	42.5	38	19.5
1206	14	2	400	100	---	---	1	105	3	218	31.5	38.5	32
1207	14	2	400	10	90	1206	1.5	107	3	218	21.5	34	44.5
1199	4	1	400	100	---	---	0.7	108	3	217	31	42.5	26.5
1201	4	1	400	10	90	1199	1.5	110	3.1	217	14.5	22	63.5
1202	4	1	400	10	90	1101	3	105	3	217	10	16	74
1222	4	1	300	100	---	---	0.5	105	3.4	210	38.5	49.5	18
1223	4	1	300	10	90	1222	0.5	105	3.3	212	36	38.5	25.5
1224	4	1	300	10	90	1223	0.7	108	3.1	212	24	36.5	39.5
1225	4	1	300	10	90	1224	1	105	3.5	212	19	27	54

Andererseits bleibt die Aktivität auch bei Verwendung von nur wenig Ni einigermaßen erhalten, wenn die Reduktionstemperatur erniedrigt wird; vgl. hierzu die Versuchsreihe 1222-1225 mit der Reihe 1199-1202 (da es hier nur auf die relative Änderung der Aktivität bei wiederholter Verwendung des Kontaktes ankommt, ist die unterschiedliche Spalttemperatur in den beiden Versuchsreihen ohne Einfluss auf das Ergebnis).

Zusammenfassend ist also festzustellen, dass ein bei 300° reduzierter Kontakt mit 4 % Ni in der Trockensubstanz auch beim Vorliegen von nur 1 % Ni bezogen auf Zucker genügend alterungsbeständig ist.

6) Ausgangsmaterial.

Das zur Herstellung des ZnO dienende Zinksalz muss frei von Kontaktgiften, wie Pb, As, S u.a. sein. Die Laborversuche wurden daher nur

mit reinstem  $Zn(NO_3)_2$  von Merck ausgeführt. In grösserer Menge ist dieses Salz nicht zu bekommen, so dass zur Darstellung grösserer Kontaktmengen für den Betrieb die Brauchbarkeit anderer, in genügender Menge erhältlichlicher Zinksalze untersucht werden musste. So liefert z.B. Ludwigshafen ein Nitrat, das 0.01 % Pb enthält. Für einen daraus hergestellten Kontakt ergab sich unter bestimmten Versuchsbedingungen die Geschwindigkeitskonstante  $k$  der Spaltreaktion zu 0.53. Für einen aus Merckschem Nitrat hergestellten Kontakt beträgt  $k$  unter den gleichen Versuchsbedingungen 0.96, d.h. letzterer Kontakt spaltet wesentlich besser. Dass der Unterschied vor allem auf die Anwesenheit von Pb zurückzuführen ist, konnte in der Weise gezeigt werden, dass dem Merckschen Nitrat 0.01 % Pb zugesetzt wurde.  $k$  fiel dann auf 0.60, es ist also fast eben so gering wie das vom Nitrat von Ludwigshafen.

Sodann ist Zinkacetat im Handel. Verwendet wurde zunächst das gleiche Acetat, wie es zur Herstellung des Vinylacetat-Kontaktes dient. Der Kontakt war sehr schlecht. Die Vorgeschichte dieser Probe war später nicht mehr festzustellen. Der Versuch wurde daher wiederholt mit frischem Zinkacetat der Firma L.C. Marquart, A.G. Beuel/Rh. Der hiermit erhaltene Kontakt war ebenso gut wie der mit Merckschem Nitrat erhaltene.

Hieraus folgt, dass jede grössere Lieferung von Zinksalz hinsichtlich ihrer Kontakteignung geprüft werden muss. Diese Prüfung erfolgt am sichersten durch Herstellung eines Kontaktes im Labor und Ausführung eines Hydrierversuches, da so alle evtl. vorhandenen Kontaktgifte auf einmal erfasst werden, zum Unterschied von den quantitativen Einzelbestimmungen der verschiedenen möglichen Gifte.  $Ni(NO_3)_2$  steht in genügender Reinheit hier zur Verfügung.

#### Z) Art der Ausfällung.

Auch die Art der Ausfällung des Kontaktes hat einen Einfluss auf dessen Aktivität. Der Kontakt des Versuches 1207 (s. Tabelle 7) wurde ausgefällt, wie in Abschnitt 2 angegeben, d.h. Zugabe von Sodalösung zur Nitratlösung. Dagegen wurde der Kontakt des Versuches 1210 genau umgekehrt gefällt, indem die Nitratlösung in vorgelegte überschüssige Sodalösung einlief. Die Weiterbehandlung (Auswaschen, Reduzieren) war



für beide Kontakte die gleiche. Die Zahlen der Tabelle 7 zeigen, dass der letztgenannte Kontakt für beide Reaktionsstufen beträchtlich schlechter ist.

Tabelle 7

Vers.Nr	Fällart	1.Stufe		2.Stufe		Pr.	Produkt	
		Stdn.	Temp.	Stdn.	Temp.		Gl.	R.
1207	normal	1.5	107	3	218	21.5	34	44.5
1210	umgekehrt	3	106	3.1	217	11	19.5	69.5

8) Zusatz von Aktivatoren.

Zur Prüfung der Frage, ob sich der ZnO-Kontakt durch Zusatz von "Aktivatoren" noch verbessern lässt, wurden Kontakte mit Zusatz von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{ThO}_2$  von verschiedenem Mischungsverhältnis hergestellt (ueber die Art der Kontaktbereitung vgl. oben Abschnitt 2). Die Reduktionstemperatur betrug je  $400^\circ$ , die Ni-Menge 14 % im Trockenkontakt und 4.3 % bezogen auf Zucker. Der Vergleich der aktivatorhaltigen mit den zugehörigen aktivatorfreien Kontakten zeigt, dass tatsächlich eine Verkürzung der Reaktionszeit für die 1.Stufe und eine stärkere Spaltung bei der 2.Stufe durch den Zusatz erzielt wird, Am stärksten ist der Einfluss bei 3 %  $\text{ThO}_2$  (Versuch 1177).

Tabelle 8

Vers.Nr	Aktivator		1.Stufe		2.Stufe		Pr.	Produkt	
	Art	% im Kontakt	Stdn.	Temp.	Stdn.	Temp.		Gl.	R.
1171	ohne		1	107	3.1	202	24	41	35
1172	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	1	0.5	110	3.2	202	26.5	44.5	29
1179	"	3	0.5	108	2.9	201	27	43.5	29.5
1174	"	5	1	110	3.1	200	32	40.5	27.5
1180	"	7	0.5	108	3.2	201	28.5	40.5	31
.....									
1171	ohne		1	107	3.1	202	24	41	35
1177	$\text{ThO}_2$	3	0.25	106	3.2	202	31	43	26
1178	"	7	0.25	110	3.3	201	29	43	28

Eine betriebsmässige Verwendung dieses Befundes ist im Augenblick un-

möglich, erstens wegen der Schwierigkeit, Cr- bzw. Th-Salze zu beschaffen, und zweitens wegen der Schwerlöslichkeit des  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{ThO}_2$  in verdünnter Salpetersäure, wodurch die Wiedergewinnung von Cr und Th erschwert wird.

Die Alterungsbeständigkeit dieser Kontakte ist etwa die gleiche wie bei den aktivatorfreien Kontakten.

## 2) Verringerung der Filtrierzeit.

Alle bisher genannten Kontakte haben den Nachteil, dass sie sich schlecht filtrieren lassen; Zahlenbeispiele siehe in Tabelle 1. Es wurde daher auf verschiedene Weise versucht, die Filtrierfähigkeit zu verbessern.

### a) Sinterung des Kontaktes.

Der Kontakt wurde z.B. zuerst bei  $300^\circ$  reduziert und dann bei  $550^\circ$  im  $\text{N}_2$ -Strom gesintert; oder er wurde zuerst im  $\text{N}_2$ - oder  $\text{CO}_2$ -Strom gesintert und dann erst bei  $300^\circ$  reduziert. Alle so hergestellten Kontakte waren aber wegen ihrer geringen Aktivität unbrauchbar, ausserdem war die Filtrierfähigkeit gleich schlecht wie vorher.

### b) Filtrieren bei erhöhter Temperatur.

Das heisse Produkt lässt sich leichter absaugen als das kalte. Z.B. ist die Filtrierzeit bei  $80^\circ$  nur noch halb so gross wie bei  $20^\circ$ . Dieser Unterschied ist aber zu gering, als dass sich ein Filtrieren im heissen Zustand lohnen würde.

### c) Zusatz von Kohle und Talkum.

Es wurde versucht, die Filtrierzeit durch Zusatz von feinpulvriger Kohle oder von Talkum zum Hydrieransatz zu erniedrigen. Bei Kohle war ein gewisser, aber nicht ausreichender Effekt festzustellen. Mit Talkum wurde keine Verbesserung erzielt.

### d) Zusatz verschiedener Kreidemengen.

Den Zusammenhang zwischen der Filtrierzeit und der dem Hydrieransatz zugesetzten Kreidemenge zeigt Tabelle 9. Hieraus ist zunächst zu ersehen, dass beim völligen Fehlen von Kreide (Versuch 1294) die Absaugzeit besonders hoch ist. Der Kontakt ist dann sehr schmierig. Gleichzeitig spaltet der Kontakt sehr schlecht, während

Tabelle 9

Vers. No.	g CaCO <sub>3</sub> im Ansatz	Absaugzeit Min.
1294	0	75
1244	0.5	40
1318	5	18
1332	10	10

die Aktivität für die Hydrierung der Hexosen normal ist (die in der Invertzuckerlösung von der Invertierung her enthaltene Oxalsäure wurde natürlich zuvor zwecks Schonung des Ni neutralisiert). Das Hydrierungsprodukt war sauer und Ni-

haltig, zum Unterschied von den drei anderen Versuchen. Daraus ist zu schliessen, dass die bei der Spaltung in geringem Masse entstandene Säure zwar durch Kreide, nicht aber durch ZnO neutralisiert werden kann. Ein Teil dieser Säure wird zwar vom ZnO abgefangen, doch verschmiert das dann gebildete Zn-Salz den Kontakt (vgl. hierzu auch den folgenden Abschnitt e).

Bei wachsender Zugabe von Kreide nimmt die Filtrierzeit ab, gleichzeitig nimmt die Menge an gespaltenem Hexit zu. Um so auf die Filtrierzeit des Bimskontaktes von 20 Min. (vgl. Tabelle 1) zu kommen, müssten nach Versuch 1318 5 kg Kreide auf 150 g Invertzucker, also 3.3 % zugesetzt werden. Diese Menge ist an sich schon hoch. Sie würde aber bei jeder Wiederverwendung des Kontaktes weiter erhöht, da jedesmal fast die gleiche Kreidemenge erneut zugegeben werden müsste, um die Filtrierzeit niedrig zu halten. Würden z.B. bei der 2. Verwendung des Kontaktes von Versuch 1318, wobei 15 % durch Frischkontakt ersetzt wurden, nur 2 g Kreide erneut zugegeben, so stieg die Filtrierzeit schon auf 35 Minuten.

Für den Betrieb sind diese Versuche somit zunächst ergebnislos. Sie brachten aber immerhin eine Erklärung für die Ursache der schlechten Filtrierfähigkeit. Hiervon wird im übernächsten Abschnitt f) mit Erfolg Gebrauch gemacht.

Zusatz von ZnO<sub>3</sub> und MnCO<sub>3</sub> zum Hydrieransatz.

Kreidezusatz zum Hydrieransatz hat den grundsätzlichen Nachteil, dass nach dem Auflösen des gebrauchten Kontaktes die anfallende Nitratlösung durch Ca-Salz enthält. Es wurde daher versucht, die Kreide durch ZnO<sub>3</sub> als säurebindenden Stoff zu ersetzen. Wie die Versuche 1318 und 1331 der Tabelle 10 jedoch zeigen, war das Ergebnis negativ: sowohl die Filtrierfähigkeit als auch die Spaltwirkung waren bei Versuch 1331 schlechter als bei Versuch 1318. Ausserdem war der Kontakt des Versuches 1331 schmierig geworden und konnte ein zweites Mal nicht ver-

wendet werden. Ein Ersatz von  $\text{CaCO}_3$  durch  $\text{ZnCO}_3$  kommt also nicht in Frage. Dieser Versuch hatte aber den Vorteil, dass er eine weitere Bestätigung zu dem oben erhaltenen Ergebnis lieferte, dass nämlich die 1. Stufe durch das Fehlen von Kreide nicht beeinflusst wird, umso mehr aber die 2. Stufe, indem offenbar bei der Spaltung ein die Kontaktaktivität und Filtrierfähigkeit herabsetzendes Zinksalz entsteht.

Um weiteren Einblick in diese Vorgänge zu gewinnen, wurde beim Versuch 1304 die Kreide durch  $\text{MnCO}_3$  (hergestellt aus  $\text{MnCl}_2 + \text{Soda}$ , Auswaschen, bis Cl-frei) ersetzt.  $\text{MnCO}_3$  wurde deshalb genommen, da es 10 mal leichter löslich ist als  $\text{CaCO}_3$ . Der Unterschied in der Spaltwirkung (vgl. Versuch 1302 und 1304) ist nun nicht so gross wie beim  $\text{ZnCO}_3$ , die Absaugzeit ist aber nun auf das 10-fache gestiegen.

Tabelle 10

Vers. Nr.	Zusatz von	1. Stufe		2. Stufe		Produkt			Filtrierzeit Minuten
		Stdn.	Temp.	Stdn.	Temp.	Pr.	Gl.	R.	
1318	$\text{CaCO}_3$	0.5	105	3	217	60	33	7	18
1331	$\text{ZnCO}_3$	0.7	100	3	214	13	18	69	52
.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....
1302	$\text{CaCO}_3$	0.7	105	3.2	220	56	33	11	15
1304	$\text{MnCO}_3$	1	105	3.1	220	47	34.5	18.5	160

Angesichts dieser Ergebnisse wurde auf die Untersuchung anderer säurebindender Stoffe verzichtet, zumal sich nunmehr die Möglichkeit zeigte, mit Hilfe der Kreide auf andere Weise zum Ziele zu kommen.

f) Ni-ZnO-CaCO<sub>3</sub>-Kontakte.

Nach den vorhergehenden Versuchen verhält sich Kreide als säurebindendes Mittel sehr günstig. Deshalb war das weitere Bestreben darauf gerichtet, auch mit der Kreide im Grossen fahren zu können. Folgende Überlegung führte hier nun weiter: Wird die Kreide als solche zu der fertigen Ansatzlösung gegeben, so ist es unvermeidlich, dass in der Umgebung der einen Kontaktmenge sich viel Kreide befindet, in einer anderen Stelle aber überhaupt keine. Diese von Kreide entblösten

Stellen verhalten sich aber genau so, wie wenn überhaupt keine Kreide zugesetzt wäre, d.h. wie der Versuch 1294 in Tabelle 9. Es war somit dafür zu sorgen, dass die Kreide gleichmässig mit dem Kontakt verteilt war. Dies ist aber am einfachsten zu erreichen, wenn die Kreide gemeinsam mit dem Ni und Zn ausgefällt wird. Es wurden daher durch Ausfällen aus den Nitratlösungen mit Soda bei  $80^{\circ}$  und Reduzieren bei  $300^{\circ}$  folgende Kontakte hergestellt:

Kontakt A mit 3.8 % Ni, 91,5 % ZnO und 4.7 %  $\text{CaCO}_3$ ,  
Kontakt B mit 3.1 % Ni, 78.0 % ZnO und 18.9 %  $\text{CaCO}_3$ ,  
Kontakt C mit 3.5 % Ni, 50.5 % ZnO und 46 %  $\text{CaCO}_3$ ,  
Kontakt D mit 3.9 % Ni, 25.1 % ZnO und 71 %  $\text{CaCO}_3$ .

Alle Kontakte sind schwach kurkumaalkalisch, da sich bei der Kontaktreduktion ein geringer Teil des  $\text{CaCO}_3$  in CaO zersetzt. Dieser CaO-Gehalt ist nicht nachteilig, wie ein Versuch mit einem neutralen Kontakt, dadurch erhalten, dass dem  $\text{H}_2$  bei der Kontaktreduktion etwas  $\text{CO}_2$  zugesetzt wurde, zeigte

Von den Kontakten A bis D wurde unter vergleichbaren Bedingungen die Aktivität, die Filtrierfähigkeit und die Alterungsbeständigkeit geprüft. Das Ergebnis lässt sich kurz zusammenfassen: Die Aktivität und die Alterungsbeständigkeit der Kontakte A, B und C sind die gleichen wie für einen  $\text{CaCO}_3$ -freien Kontakt. Dagegen ist der Kontakt D weniger aktiv und altert auch schneller. Die Filtrierfähigkeit aller Kontakte ist durchweg besser als die des  $\text{CaCO}_3$ -freien Kontaktes und nimmt im gleichen Masse zu, wie die Kreidemenge steigt. Der günstigste Kontakt dürfte demnach der Kontakt C sein. Für seine Verwendung sprechen auch wirtschaftliche Gründe (Ersatz der halben Zn-Menge durch Ca!). Deshalb wurden die weiteren Versuche hiermit angestellt.

Als Beispiel ist in Tabelle 11 das Verhalten des Kontaktes C bei wiederholter Verwendung angeführt. Die Ni-Menge betrug hierbei 1 % bezogen auf Zucker. Jeweils 25 % des gebrauchten Kontaktes wurden durch Frischkontakt ersetzt, so dass die Menge an Frisch-Ni 0.25 % bezogen auf Zucker betrug. Die Tabelle zeigt, dass der Kontakt am Anfang besonders aktiv ist. Von seiner 4. Verwendung ab ist die Spaltwirkung etwa konstant. Aehnlich ändert sich die Filtrierfähigkeit: Am leichtesten lässt sich der nur einmal verwendete Kontakt filtrieren, von Versuch 1361 ab bleibt die Filtrierzeit innerhalb der

Bestimmungsfehler gleich gross. Besonders zu betonen ist, dass die Filtrierzeit dieses Kontaktes von der gleichen Grösse ist wie die des Bimskontaktes (vgl. Tabelle 1). Die gemeinsame Ausfällung der Kreide mit dem Ni und dem Träger bedeutet gegenüber dem ersten ZnO-Kontakt also einen so grossen Fortschritt, dass hiermit das gestellte Problem als endgültig gelöst zu bezeichnen ist.

Tabelle 11

Vers. No	Frischkontakt %	Alt-Kontakt %	von Versuch	Destillationsrückstand	Filtrierzeit Minuten
1358	100	---	---	9	8
1359	25	75	1358	19	12
1360	25	75	1359	17.5	15
1361	25	75	1360	31.5	17
1362	25	75	1361	32.5	16
1363	25	75	1362	27	17

10) Kontaktwiedergewinnung.

Es war jetzt noch zu prüfen, ob die gute Aktivität des ursprünglichen Kontaktes bei der vorgesehenen Art der Wiedergewinnung erhalten bleibt. Dazu diente folgende Versuchsreihe (s. Tabelle 12): Ausgegangen wurde vom Kontakt des Versuches 1341. Dieser Kontakt wurde 5 mal verwendet, wobei jeweils 15 % des gebrauchten Kontaktes durch Frischkontakt ersetzt wurden. Dann wurde die Gesamt-Kontaktmenge des letzten Versuches zusammen mit den jeweils abgezogenen Kontaktmengen in verdünnter Salpetersäure gelöst, filtriert (die Lösung enthielt etwas Oel von der Stopfbüchse des Autoklaven), wieder mit Soda ausgefällt usw. Die Arbeitsweise des so gewonnenen Kontaktes zeigt Versuch 1351. Er ist dem ursprünglich innerhalb der Versuchsfehler gleichwertig. Dann wurde dieser Kontakt zu 4 weiteren Versuchen verwendet, zum Schluss wieder gelöst usw. Der so zum zweitenmal wiedergewonnene Kontakt wurde bei Versuch 1376 verwendet. Bei Beachtung, dass der Versuch 1341 bei der 2. Stufe etwas länger und bei etwas erhöhter Temperatur lief als der Versuch 1376, folgt aus der Tabelle, dass der letztere Kontakt genau so gut arbeitete wie der ursprüngliche. Die Hydrierzeit der 1. Stufe

konnte bei Versuch 1376 wegen Ausfallens des Schreibers nicht genau bestimmt werden, sie ist aber bestimmt kleiner als 1 Stunde.

Die Analyse der 3 Kontakte der Tabelle 12 ergab: das Verhältnis Ni:Zn beträgt 1:20.4 beim ursprünglichen, 1:20.2 beim einmal wiedergewonnenen und 1:19.9 beim zweimal wiedergewonnenen Kontakt. Gegenüber dem Ni geht also bei jeder Versuchsreihe etwa 1 % Zn verloren, das dann zu ersetzen ist. Der Verlust an Ca (bezogen auf Ni) beträgt bis zu 10 %, das Ca befindet sich dann im Glycerogen (0.1-0.15 %). Der Gesamtverlust an Kontakt beträgt 13 %. Dieser Verlust ist aber mit den Betriebsverhältnissen nicht zu vergleichen, da die Verluste im Labor relativ viel stärker ins Gewicht fallen (so musste z.B. der Kontakt insgesamt zehnmal unter Verwendung je eines neuen Filter abgesaugt werden, während hierfür im Betrieb ein kontinuierlich arbeitendes Zellenfilter tritt usw.). Die beiden wiedergewonnenen Kontakte enthielten je etwas Fe (0.025 bzw. 0.05 % in der Trockensubstanz), doch beeinträchtigt diese Fe-Menge die Kontakteigenschaften nicht.

Tabelle 12

Vers. Nr.	Kontaktart	1. Stufe		2. Stufe		Produkt		
		Stdn.	Temp.	Stdn.	Temp.	Pr.	Gl.	R.
1341	ursprünglich	0.5	105	2.1	216	50	39.5	10.5
1351	1 mal wiedergewonnenen	0.5	105	2	216	51	36	13
1376	2 mal wiedergewonnenen	< 1	104	2	214	45.5	38	16.5

11) Uebertragung der Ergebnisse auf den Betrieb.

Da die im Vorhergehenden erhaltenen Ergebnisse möglichst bald im Betrieb verwendet werden sollen, sei kurz zusammengefasst, welcher Kontakt verwendet und in welcher Weise gefahren werden soll.

a) Kontaktart.

4 % Ni, 48 % ZnO, 48 % CaCO<sub>3</sub>, aus den wässrigen Salzlösungen mit Soda bei 80° gefällt. Reduktionszeit 8 Stunden, davon 3 Stunden zum Anheizen, Reduktionstemperatur 300°.

b) Fahrweise.

Entweder: 1 % Ni bezogen auf Zucker in jedem Ansatz, jeweils Ersatz

von  $1/4$  des Kontaktes durch Frischkontakt, Auflösen des ausgeschiedenen Kontaktes in verdünnter Salpetersäure, usw. Hydrierzeit und Hydriertemperatur lassen sich wegen der Verschiedenartigkeit der Apparate im Labor (Autoklav, diskontinuierlich) und Betrieb (kontinuierliche Strömungsapparatur) nur annähernd angeben. Bei den Versuchen der Tabelle 11 lagen von Versuch 1361 ab folgende Versuchsbedingungen vor: 1.4 Stunden und  $107^\circ$  für die 1. Stufe und 3.1 Stunden und  $217^\circ$  für die 2. Stufe. Für den Betrieb soll sicherheitshalber bei gleicher Temperatur mit einer um etwa 20 % längeren Hydrierzeit gerechnet werden, so dass die Verweilzeit der Substanz in der Apparatur insgesamt etwa 7 Stunden beträgt. Falls diese Verweilzeit mangels genügender Leistungsfähigkeit der Presspumpen nicht zu erreichen ist, muss die Temperatur entsprechend gesenkt werden.

Oder: Von Anfang an nur 0.25 % Frisch-Ni bezogen auf Zucker. Der Kontakt wird nur einmal verwendet und dann gleich wieder der Rückgewinnung zugeführt. Für die 1. Stufe ist dann im Betrieb höchstens mit 3 Stunden bei  $110^\circ$  und 6 Stunden bei  $225^\circ$  zu rechnen (vgl. hierzu Abschnitt 3b).

Eine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten kann nur durch ein Betriebsversuch gebracht werden. Der Vorteil der 2. Fahrweise besteht in der besseren Ausnützung des Kontaktes, in der einfacheren Kontakthandhabung im Betrieb (Vermeidung der Wegnahme und Zugabe von Alt- bzw. Frischkontakt, Einsparen von Gefässen) und in der Entlastung von Presspumpen, Oefen, Entspannungsventil und Zellenfiltern (die Gesamtkontaktmenge  $\text{Ni} + \text{ZnO} + \text{CaCO}_3$  beträgt für 100 kg Zucker hier nur 6.25 kg, gegen 25 kg bei obiger Fahrweise und gegen etwa 30-35 kg beim Bimskontakt). Nachteilig ist die 2. Fahrweise wegen der grösseren Verweilzeiten und höheren Temperaturen, ausserdem wirken sich irgendwie in die Apparatur gelangende Kontaktgifte oder Störungen in der Apparatur (z.B. Wasserstoffmangel) wegen der geringen Kontaktmenge ungünstiger aus. Die 1. Fahrweise mit mehr Ni ist also sicherer, trotzdem sollte die zweite auch einmal versucht werden.

#### IV. $\text{MgO}$ und $\text{CaCO}_3$ als Träger.

$\text{MgO}$  und  $\text{CaCO}$  als Träger für Ni erwiesen sich als gänzlich ungeeignet. Bei  $\text{MgO}$  besteht die Ursache darin, dass infolge der hohen Alkalität



des MgO die Spaltreaktion in unerwünschtem Sinne verläuft. So wird zwar sehr viel  $H_2$  verbraucht, die Spaltwirkung ist aber gering, ausserdem wird praktisch kein Glycerin gebildet. Ein Zusatz von 5%  $Cr_2O_3$  zum MgO brachte keine Besserung.

Der Ni- $CaCO_3$ -Kontakt ist für beide Stufen fast völlig inaktiv, offenbar wegen des Fehlens einer genügend grossen Oberfläche.

-----

Die Anregung zu vorstehender Arbeit gab Herr Dr. Roth. Für wiederholte wertvolle Diskussionen habe ich Herrn Dr. Wolfram zu danken.

*Fuchs*

BAG Target  
3413 22/19

Zentralarchiv

Herrn Dr. Roth/Dr. Möller

Herrn Dr. Nicodemus/Dr. Wolfram

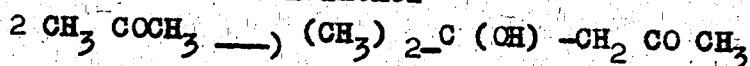
Herrn Dr. Fuchs.



BAG 1 ärgt  
3413 22/19

Versuche zur Herstellung von Pyranton A.  
(Diacetonalkohol)

Die folgenden Versuche bezweckten die Ermittlung der günstigsten Bedingungen bei der Kondensation von 2 Molekülen Aceton im Aetznatronkontakt zu Diacetonalkohol

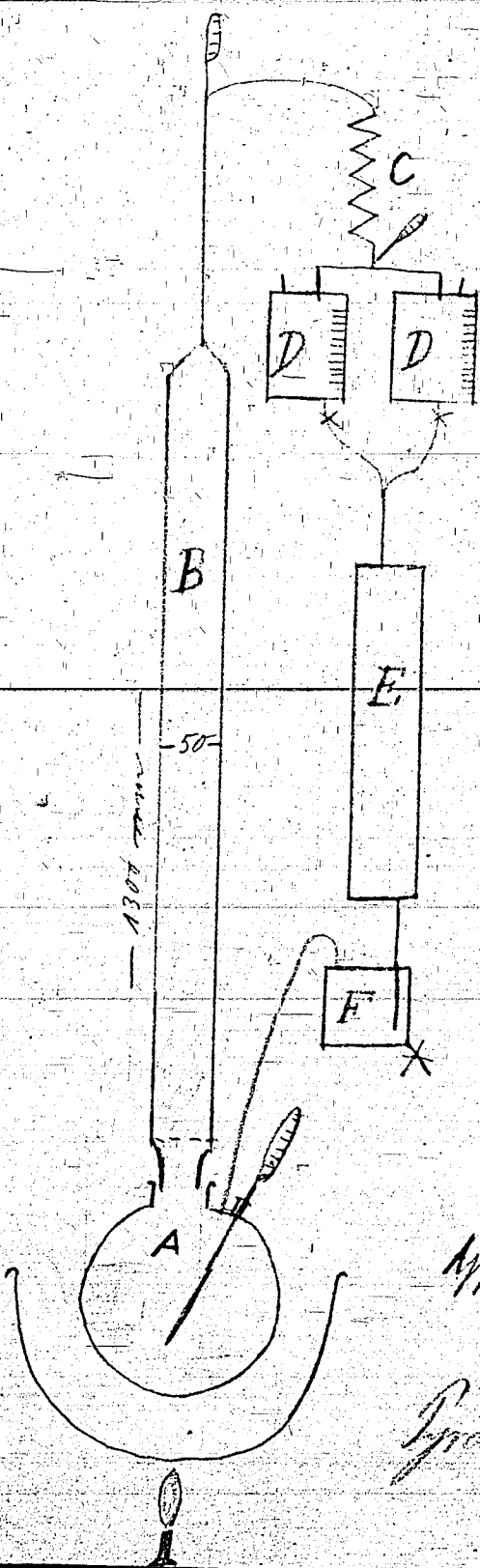


Die Versuchsapparatur (siehe Zeichnung) bestand aus einem durch Ölbad heizbaren Kupferkolben A, einer 1300 mm hoher Glaskolonne B von 50 mm  $\varnothing$ , die mit Raschigringe gefüllt war, einem Kühler C, Messgefäß D, einem mit Aetznatronstücken gefüllten Reaktionsrohr E mit einem Natronlaugeabscheider F. In A befanden sich jedesmal 2000 ccm Aceton, die durch Zugabe von 2,5 g Phtalsäureanhydrid sauer gehalten und im Rehrablauf abdestilliert, im Kühler C niedergeschlagen und in durch D regulierter Menge über das in E befindliche Aetznatron geleitet werden. Besonders wurde beachtet, dass keine Natronlauge nach A gelangte und dass die Temperatur des nach E gelangenden Acetons 22 - 23 ° nicht überschritt, um weitergehende Kondensation zu vermeiden.

1.) Bei der ersten Versuchsreihe (Tabelle 1) wurde der Einfluss wechselnder Berieselungsgeschwindigkeit studiert.

Der Aetznatronurm war mit 650 gr NaOH gefüllt. Die Reaktionskurve verläuft anfangs steil und wird allmählich flacher.

Die gesamte Reaktionsdauer hängt weitgehend ab von der Berieselungsgeschwindigkeit des Aetznatrons mit Aceton, doch ist sie derselben nicht ganz proportional. Bis zum Erreichen der 70%igen Umsetzung musste 8 bis 9 mal soviel Aceton, als die ursprüngliche Kolbenfüllung betrug, über das Aetznatron destilliert werden, gleichviel wie gross die Berieselungs- bzw. Verdampfungsgeschwindigkeit war.



B.A.G. Target  
3413 22/19

*Apparatur zur Herstellung*

*Pyrenin A (Lixivator. alphasol.)*

Gez.	Tag	Name			Gebäude	Sk
Gepr.						
Norm. gepr.			K. A. Nr.:	Teil:	Maßstab:	Ers. für:
Anerk.			Gehört zu Zeichng. Nr.:			Ers. durch:



Bei 600 ccm stündlicher Berieselung war die Umsetzung daher nach 32 Stunden beendet, bei 1200 ccm bereits nach 13 1/2 Stunden und bei 1500 ccm nach 11 Stunden.

2. Zum zweiten ist die Umsetzungsgeschwindigkeit abhängig von der im Berieselungsturm eingefüllten Menge Aetznatron. Bei einem Kolbeninhalt von 2000 ccm Aceton, aus welchem das noch nicht umgesetzte Aceton im Rundlauf abdestilliert und nach erfolgter Kondensation auf den Aetznatronsturm geleitet wurde, musste bis zu 70%iger Umsetzung

bei Füllung des Turms mit	650 g NaOH	: 16000 - 18000 ccm Aceton	über d. NaOH- Turm rieseln
"	325 "	" : 20000 - 22000 "	" "
"	165 "	" : 32000 - 34000 "	" "

Aus der Kurve ist ersichtlich, dass von einer bestimmten Menge Aetznatron an, - in unseren Falle 325 g -, eine weitere Steigerung der Aetznatronmenge nicht mehr eine in linearem Sinne verlaufende Beschleunigung der Reaktion bewirkt. Einige Versuche sollten ferner aufklären, inwieweit die Reaktion beeinflusst wird, wenn bereits lange gebrauchtes, weitgehend mit gelber Harzkruste bedecktes Aetznatron als Katalysator benutzt wird (Tabelle 3). Die Aktivität eines solchen Katalysators ist geringer wie die frischen Aetznatrons, doch zeigten die Versuche, dass derselbe doch noch recht gut brauchbar war, auch das bei der Reindestillation erhaltene Pyranton war einwandfrei. Die Reaktionsdauer war auch hier abhängig von der Auflaufgeschwindigkeit des Aetznatrons.

Tabelle 4 zeigt, dass eine Verunreinigung des Acetons mit Wasser die Reaktion wesentlich verlangsamt. Dazu kommt das schnelle Verderben des Katalysators. Man muss daher auf möglichste Wasserfreiheit des Ausgangsmaterials achten. Rein qualitativ konnte eine Verschlechterung des Pyrantons bei dem Versuch mit Wasserzusatz nicht festgestellt werden. Das bei der Probedestillation des Rohproduktes erhaltene Rein-Pyranon entsprach den Reinheitsbedingungen.

Tabelle 6 zeigt einige der Destillationsergebnisse, die bei der Vakuum-Aufarbeitung des bei den verschiedenen Versuchen erhaltenen Rohpyrantons erzielt wurden.



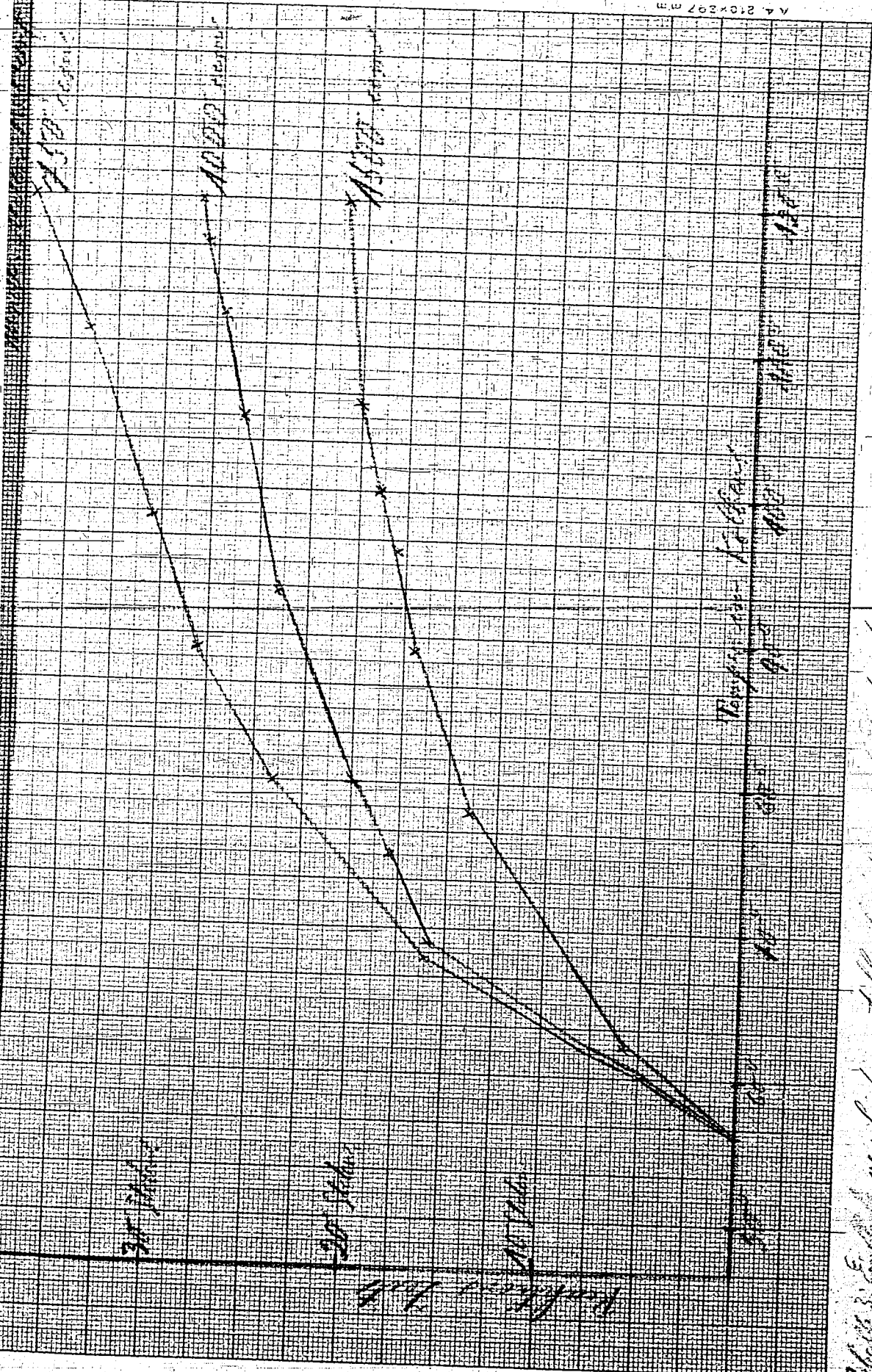


Tabelle 3: Erwärmen von Wasser  
 Temperatur in Grad Celsius  
 Wärme für 300 g Wasser  
 Wärme für 200 g Wasser



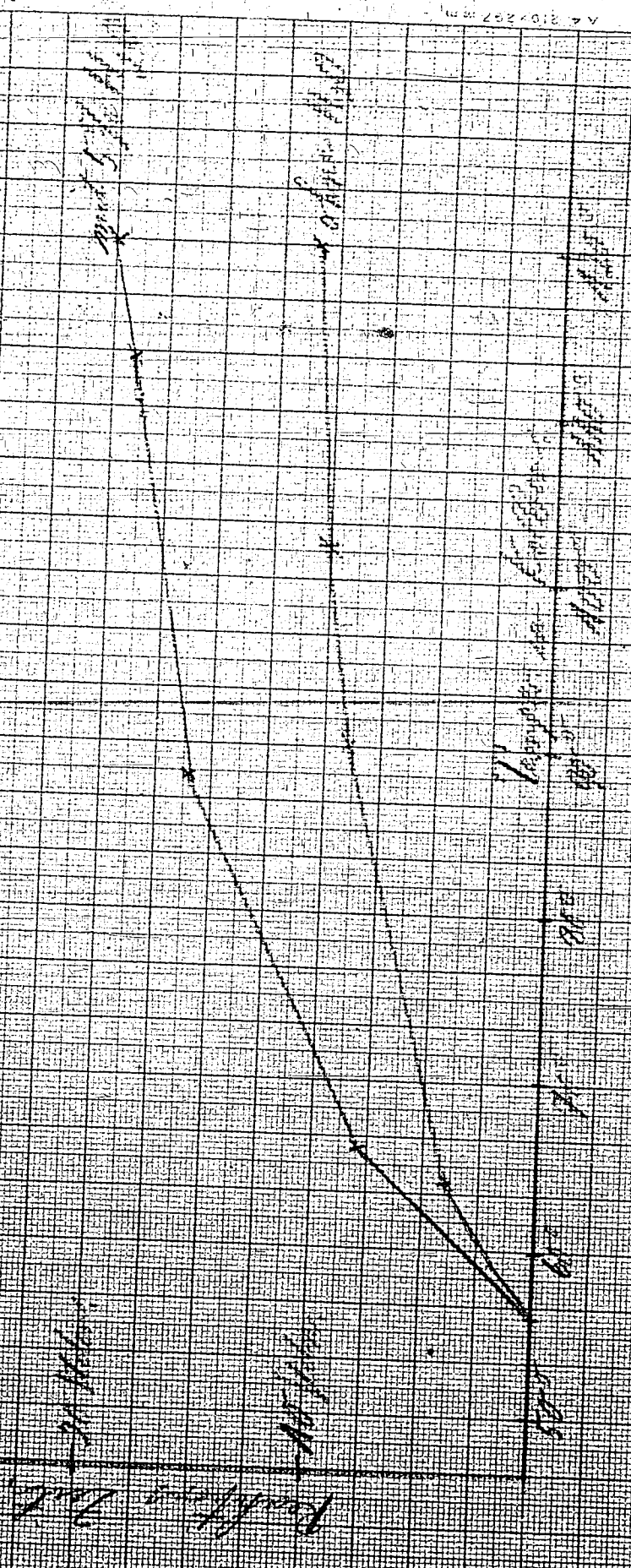
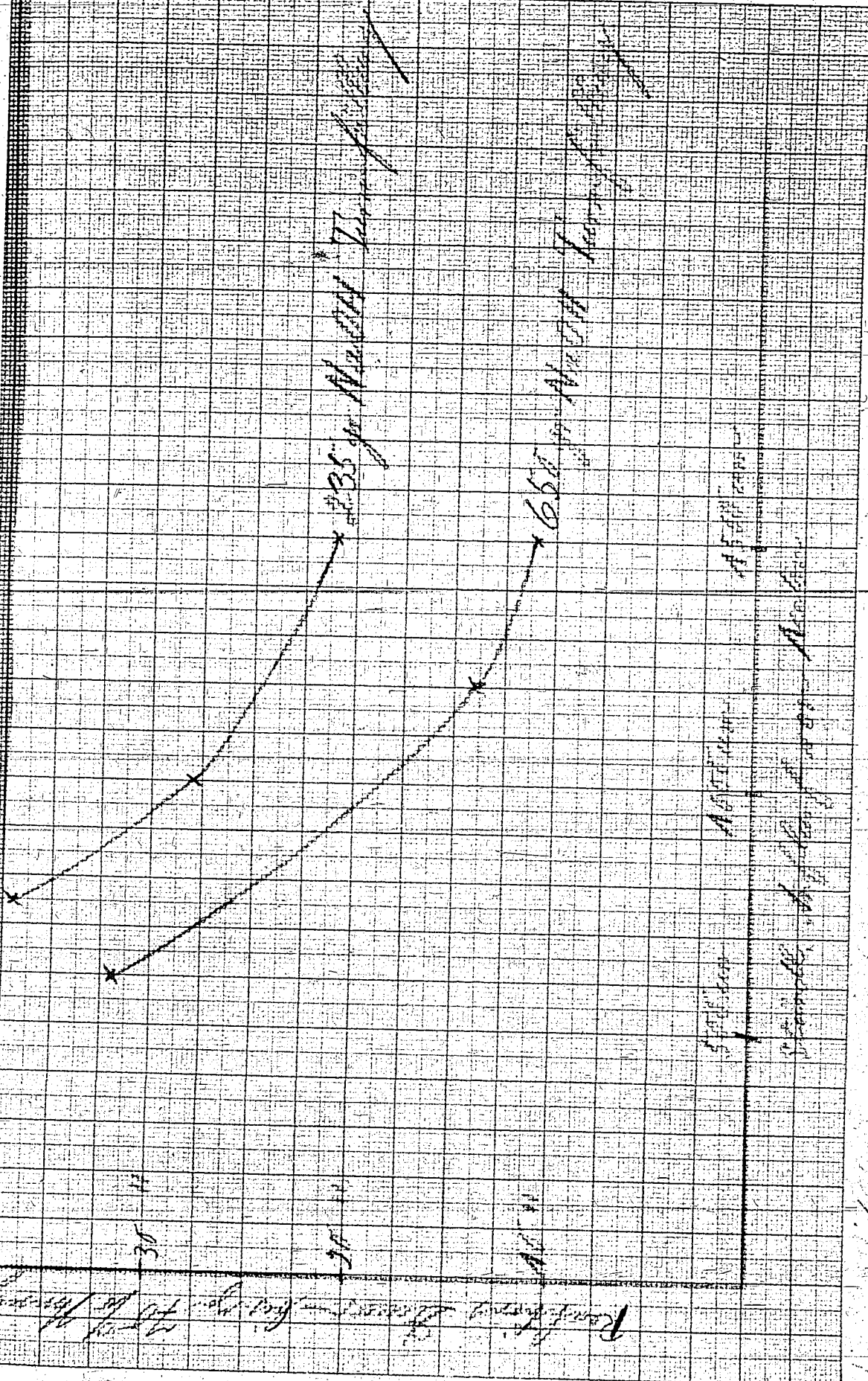


Table 4: Comparison of 5% H<sub>2</sub>O  
 Kolbenringdichtung 2000 mm, Leistung 1000  
 1000 mm, Leistung 1000  
 1000 mm, Leistung 1000



Relative Conductance vs. pH

Handwritten notes on the right side of the page, including a vertical line and some illegible text.

Tabelle 6

Turmfüllung	650 g NaOH		325 g NaOH		165 g NaOH	
	600 ccm	1200 ccm	1500 ccm	1500 ccm	1500 ccm	
Stdl. Auflauf des Acetons a. d. NaOH-Turm						
Bei Destillation des Rohproduktes erhaltbar:						
1.) Aceton-Fraktion bei 70	6,2 %	5,6 %	6,7 %	3,6 %	3,5 %	
2.) Vorlauf bei 20 mm bis 50	0,9 %	2,4 %	0,8 %	1,1 %	0,9 %	
3.) Zwischenlauf 50 - 70 b. 10 mm Aceton, Diaceton-alkohol u. Methyl-oxyd	9 % mit 9,6 % Methyl-oxyd	7,2 %	6,4 % mit 6,1 % Methyl-oxyd	9,1 % mit 3,4 % Methyl-oxyd	12,7 % mit 3,5 % Methyl-oxyd	
4.) Rein-Pyrantron A (allen Spezifikationen entsprechend)	71,1 %	70,9 %	70,1 %	74 %	71,8 %	
5.) Rückstand	3,6 %	1,6 %	1,7 %	2,1 %	1,5 %	
	90,8 %	87,7 %	85,7 %	89,9 %	90,4 %	

Die Qualität des Roh- und des Reinpyranton wurde durch Wechsel der Aetznatronmenge und der Auflaufgeschwindigkeit nicht wesentlich beeinflusst. Nur bei den Versuchen mit der grössten Aetznatronmenge (650 g) nahm die ~~N-Datyl~~<sup>Methyl</sup>oxydbildung etwas zu, wenn die Acetonaufaufgeschwindigkeit gering war. In allen Fällen wurden 70 - 74 % des Rohproduktes direkt bei einmaliger Destillation als Reinprodukt erhalten, das den vorgeschriebenen Reinheitsdaten vollkommen entsprach.

Die Vergrösserung der Auflaufgeschwindigkeit bringt nicht eine Verbesserung der Qualität, sondern macht eine Erhöhung der Kapazität.

Nur bei Uebergang zur kontinuierlichen Herstellungsweise wurde auch qualitativ eine - wenn auch geringe Verbesserung - des Reinproduktes in Bezug auf die Siedegrenzen beobachtet.

#### Materialfragen:

Dass Eisen bei der Vakuumdestillation den Diacetonalkohol ungünstig beeinflusst, wurde bereits früher vermutet. Die folgenden Versuche bezweckten eine Aufklärung des Sachverhalts:

Benutzt wurde für die Versuche ein nicht einwandfreier Diacetonalkohol, der sich beim Mischen mit Wasser trübte, aber noch Methyl<sup>o</sup>xyd enthielt, ausserdem auch 0,02 % freie Säure hatte.

Bei der Destillation wurde jedesmal 1 kg dieses Produkts in einer Glaskolonne bei einem Vakuum rektifiziert, das bei 60 mm gehalten wurde, um die Betriebsverhältnisse zu reproduzieren.

#### A. Versuche im Eisenkolben:

- 1.) Bei Rektifikation aus einem Eisenkolben wurde überhaupt kein Reinprodukt erhalten; alles ging als Vorlauf über.
- 2.) Zusatz von 1 g ~~PhA~~ Phtalsäureanhydrid vor der Destillation, sodass der Titer auf 0,12 % Säure stieg, bewirkte noch keine nennenswerte Verbesserung.
- 3.) Zusatz von 10 g Phtalsäureanhydrid (Säuretiter im Kolben 1,02%) bewirkte, dass nach Vorausschicken von 230 g Vorlauf immerhin 700 g Rein-Pyranton erhalten wurde, das aber immer noch nicht der vorgeschriebenen Siedekurve ganz entsprach (Siedebeginn 143°, 5-95% : 155-165°).

B.) Beim Destillieren nach Zusatz von 40 g Wasser wurde nach Vorausschicken von 240 g Vorlauf 530 g einer Fraktion gewonnen, deren Siedebeginn bei 148° lag; 5-95% gingen bei 158-166° über.

5.) 24 stündiges Ausrühren mit 10 g fester Soda, danach Einstellen der klaren Flüssigkeit mit 1 g Phtalsäureanhydrid auf ein Säure-Liter von 0,105% bewirkte, dass nach Abstossen von 160 g Vorlauf 675 g Reinprodukt erhalten wurden vom Siedebeginn  $150^{\circ}$ ; 5% :  $159^{\circ}$ , 10%  $162^{\circ}$ , 95%  $166^{\circ}$ ).

**B : Versuche im Kupferkolben :**

6.) Dasselbe Pyranton ohne irgendwelche Manipulationen aus einem Kupferkolben rektifiziert, ergab nach 200 g Vorlauf eine Refraktion von 745 g, deren Siedebeginn bei  $162^{\circ}$  lag, 5-95% :  $163-166^{\circ}$ .

7.) Zusatz von 1 bis 2 g Phtalsäureanhydrid vor der Destillation brachte keine Verbesserung.

**C : Nochmalige Vakuum-Destillation von Reinpyranton.**

8.) Bei einer zweiten Versuchsreihe wurden je 1 kg eines reinen Pyranton A (Säure-Liter 1,3 ccm  $\frac{N}{10}$  NaOH auf 100 ccm) einmal aus dem Eisenkolben destilliert; hierauf fielen 320 g Vorlauf an und 630 g Reinprodukt mit Siedebeginn  $143^{\circ}$ , 5% :  $155^{\circ}$ , 10 - 95% :  $158 - 165^{\circ}$ .

9.) Aus dem Kupferkolben destilliert fielen nur 120 g Vorlauf und danach 855 g Reinprodukt an. Siedebeginn  $155^{\circ}$ ; 5 - 95%,  $160 - 165,5^{\circ}$ .

Die Versuche bestätigten, dass Eisen den Diacetonalkohol bei der Vakuum-Reindestillation schädlich beeinflusst und der Betrieb daher versuchen muss, baldmöglichst die Rein-Destillation in einer Kupfer-Vakuum-Blase vorzunehmen.

Solange der Betrieb auf die vorhandene Eisen-Blase angewiesen ist, kann man bei Betriebsstörungen nur Notbehelfe anwenden wie Phtalsäureanhydridzusatz oder Sodabehandlung und nachherige Destillation über Phtalsäureanhydrid.

Kontinuierliche Herstellung von Diacetonalkohol  
( Pyranton A )

Auf Grund des Studiums, welchem Einfluss die Menge des Aetznatronkatalysators und die Geschwindigkeit des Aceton-Umlaufs auf die Bildungsgeschwindigkeit des Diacetonalkohols (Pyranton A) besitzt, wurde mit Erfolg versucht, dessen Herstellung kontinuierlich zu gestalten.

In einem heizbaren Kupfer-2 Liter-Kolben A befand sich Reaktionsgemisch, dessen Temperatur bei 120 bis 124° C gehalten wurde, wobei nicht umgesetztes Aceton durch die mit Raschigringen gefüllte Glas-Kolonne B abdestillierte. (Höhe der Kolonne 1300 mm Ø 50 mm). Aus C wurde das umgesetzte Aceton durch ~~F~~ frisches Aceton ergänzt, welches mit 1,5°/oo Phtalsäureanhydrid versetzt war, um den Inhalt des Kolbens A immer phtalsauer zu halten. Das Uebergangsthermometer D zeigte stets den Siedepunkt 56° des Acetons an. Das im Kühler E niedergeschlagene Aceton, dessen bei Thermometer F gemessene Temperatur 22 bis 23° nicht überschreiten soll, rieselte nach Passieren des Messgefäßes G über den mit 650 g Aetznatronstücken gefüllten Reaktionsturm H und kehrte darauf über den Natronlaugeabscheider J nach dem Kolben A zurück. In diesem sammelt sich bei Halten einer Blasen-temperatur von 120 - 124° C ein aus <sup>nur</sup> noch 75 - 80% Diacetonalkohol bestehendes Reaktionsgemisch an, von dem durch Kühler K soviel nach dem Sammelgefäß L abgelassen wird, dass der Blasenstand in A erhalten bleibt.

Die Apparatur war 137 Stunden in Betrieb; in dieser Zeit werden 11 kg Diacetonalkohol (100%) hergestellt, wobei die in den Vorläufen noch enthaltenen kleinen Mengen unberücksichtigt sind. Die Wirksamkeit des Kontakts hatte nach dieser Zeit noch in keiner Weise nachgelassen. Daraus ist zu folgern, dass <sup>mit</sup> eine Betriebsapparatur mit 650 kg Acetonfüllung und 1200 bis 1500 Liter stündlichen Aceton-Umlauf in 24 Stunden Tag gut 1800 kg und im Monat 50 - 55 t Pyranton A herstellbar sind.

Anfangs wurde mit <sup>nur</sup> einer 100 ccm stündlichen Frisch-Aceton-Zugabe und mit nur 500 ccm stündlichem Aceton-Umlauf (= Summe des im Rundlauf destillierten und des frischen Acetons, also Gesamtauflauf auf den Kontakt) gearbeitet. Nach Analyse Dr. Hanke betrug die im abgezogenen Rohpyranton bestimmte Mentyl oxydmenge noch bis zu 1,7% .

Ein schnelleres Arbeiten durch Steigerung der Frisch-Aceton-Zugabe auf 150 ccm stündlich und des Gesamtumlaufs auf 1200 bis 1500 ccm stündlich bewirkte, dass nur noch 0,25 bis 0,35% Menthyl-<sup>ol</sup>oxyd im Rohpyranton nachweisbar waren. Bei diskontinuierlicher Reindestillation von je 1 kg Rohpyranton im Vakuum wurden folgende Durchschnittswerte erhalten:

- 1.) bis 50° bei 30-50 mm Vakuum : 15 - 20 g Aceton-Vorlauf
- 2.) 50-70° bei 20-30 mm Vakuum : 90 - 100 g Aceton Diacetonalkohol mit 0,6 bis 0,3% Menthyl-<sup>ol</sup>oxyd.
- 3.) 70-72° bei 10 mm Vakuum : 760 - 780 g Rein-Diacetonalkohol (Pyranton A) von vorschriftsmässiger Siedekurve, mit Wasser in allen Verhältnissen klar-löslich.
- 4.) Destillationsrückstand 18 - 28 g

Vorteil der schnellen kontinuierlichen Arbeitsweise ist die geringe Menthyl-<sup>ol</sup>oxydbildung und der dadurch erzielte hohe Reinheitsgrad des Pyrantons.

Falls eine Vergrösserung der Pyranton-Fabrikationskapazität erforderlich werden sollte, ist ein Uebergang auf die kontinuierliche Herstellungsweise unbedingt empfehlenswert. Hierbei fällt auch ins Gewicht, dass eine verhältnismässig viel weniger umfangreiche Apparatur erforderlich ist wie beim diskontinuierlichen Arbeiten.

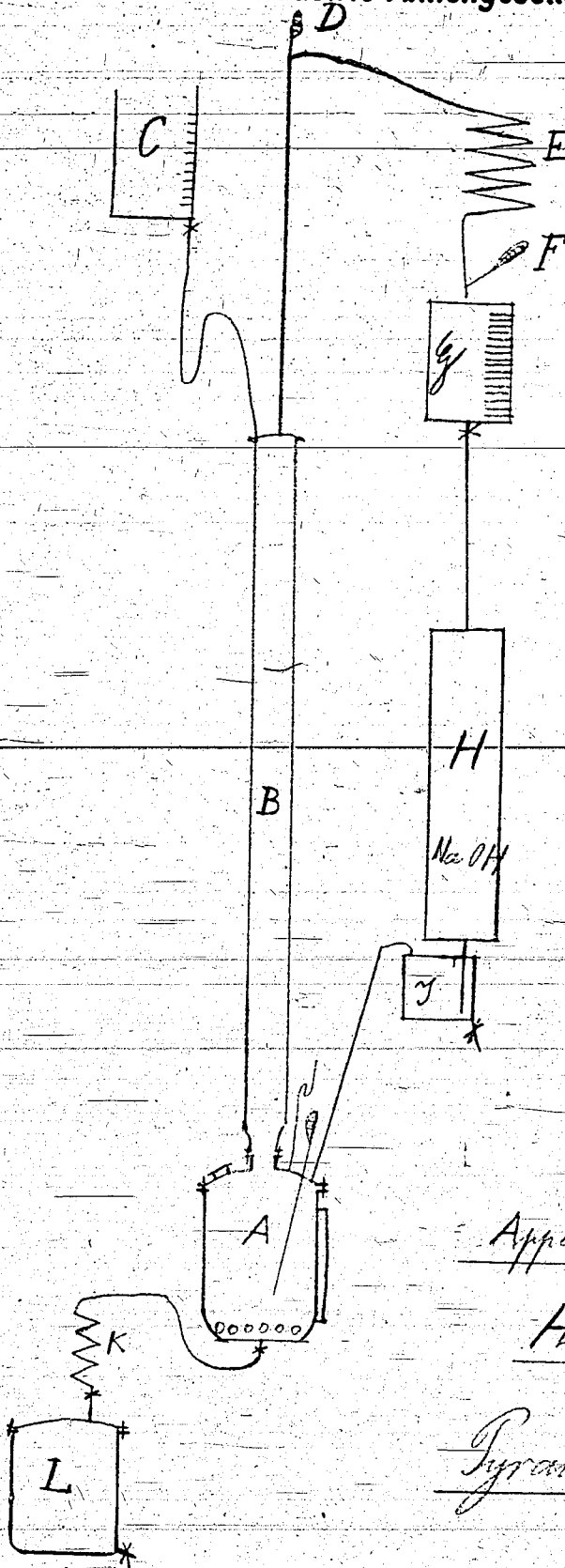
Bei einer Betriebsapparatur wird es aus wärmetechnischen Gründen vorzuziehen sein, das Frisch-Aceton aus C direkt auf den Katalysator in H auflaufen zu lassen. Im Laboratorium war der Auflauf auf die Kolonne B bequemer, weil <sup>man</sup> so damit die Einschleussung des erforderlichen Phtalsäureanhydridzusatzes verbinden konnte.

Unter keinen Umständen darf Natronlauge aus H nach A gelangen; daher ist das Auffangegefäss J eingebaut.

Es wurde auch versucht, das so erhaltene Rohpyranton auf kontinuierliche Weise auf Reinprodukt im Vakuum zu destillieren. Das Resultat dieser Versuche war indessen negativ; es gelang nicht, ein Reinyranton mit den erforderlichen Reinheitsdaten zu halten.

*Steinbock*

5. 6. 40



BAG Target  
3413 22/19

*Apparatur zur kontinuierlichen*

*Herstellung von*

*Pyranon A (Dinitrophenol)*

Gez.	Tag	Name			Gebäude	Sk
Gepr.						
Norm gepr.			K. A. Nr.:	Teil:	Maßstab:	Ers. für:
Anerk.			Gehört zu Zeichng. Nr.:			Ers. durch:



Angefertigt 8 Exemplare

Abteilung: Aceton-Essigsäure  
Katalyt.-Tab.

Verteilt an Dr. Roth / Dr. Mäcker  
Dr. Nicodemus „  
Dr. Wolfram „  
Dr. Sturm „  
Dr. Fuchs „  
Zentral-Archiv  
insges. 8 Expl.

Betreff: Explosionsversuche  
an Acetylen und an Mono-  
und Divinylacetylen.

Patent Nr. ....

Bericht des Herrn Dr. Fuchs

vom 1. Febr. 1939

Gesehen vom Abteilungsleiter Dr. Dr. Roth gez. Roth

„ „ Vorstand

BAG Target

3413

22/19

105 22/19  
4 März 1945

Zirkuliert in nebenstehenden Abteilungen:

Empfänger	Empfangen	Weitergegeben	Unterschrift
<u>Dr. Kränzlein</u>	<u>7.6.39.</u>	<u>1.8.39</u>	<u>Kränzlein</u>
<u>Dr. Hirschel</u>	<u>17.8.39.</u>		
<u>Dr. Deckbauer</u>	<u>19.4.39.</u>	<u>24.4.</u>	<u>Deckbauer</u>
<u>Dr. Reuber</u>	<u>27.4.39.</u>	<u>6.5.39</u>	<u>Reuber</u>
<u>J.A. Ludwigshafen</u>	<u>23.6.41.</u>	<u>24.8.41</u>	<u>Ludwigshafen</u>
<u>Hauptlaboratorium</u>	<u>4. AUG. 1943</u>		

Aufzubewahren im Zentralarchiv (Direktionsabtlg.) in 7 Expl., eingeg. 22.2.39 registr. u. Nr. 11043

„ „ Archiv der Abtlg. in Expl.

Explosionsversuche an

\* Acetylen und an Mono- und Divinylacetylen.

3. Teil

I. Teil: 10694

II. Teil: 10816

Inhalt:

	Seite
Übersicht	2
§ 1. Zündversuche an Mova und Acetylen mit Kupferacetylen.	2
§ 2. Zündversuche an Mova mit peroxydhaltigem Divapolymerisat.	4
§ 3. Zündversuche an Mova mit elektrischen Funken.	4
§ 4. Zündversuche an Mova mit mechanisch erzeugten Funken.	5
§ 5. Versuche zur Verhinderung des fortschreitenden Zerfalls von Acetylen und Mova.	5
§ 6. Zünd- und Polymerisationsversuche an Diva.	3
§ 7. Sonstige Zündversuche.	11
§ 8. Gefahrenquellen und Sicherheitsmassnahmen bei der Movaherstellung.	15
§ 9. Sicherheitsmassnahmen bei der Mova- und Divaverarbeitung.	18
§ 10. Stapelung von Mova und Diva.	21
Zusammenfassung.	24
Versuche.	27
Abbildungen.	36

## Übersicht.

In zwei früheren Erkenntnissen (Nr. 10694 von Essert und Fuchs und Nr. 10816 von Hubert) war das Verhalten von gasförmigen und flüssigen Monovinylacetylen (Mova) bei der Zündung mit elektrisch durchgeschalteten Brennern im wesentlichen geklärt worden. Für die Kenntnis der bei der technischen Herstellung, Stapelung und Verarbeitung von Mova auftretender Gefahrenquellen mussten diese Versuche erweitert werden. Zunächst wurden daher die in der Praxis evtl. vorkommenden Zündursachen eingehend untersucht (§ 3-4); als solche können in Frage Zündung mit Kupferacetylen, mit peroxyhaltigem Divinylpolymerisat, durch elektrostatische Aufladung und durch mechanisch erzeugte Funken. Daneben musste die Frage geklärt werden, ob es möglich ist, den an einer Stelle einer Apparatur erfolgenden Zerfall von Mova oder Acetylen zu lokalisieren (§ 5). Einige weitere Versuche (Zerfallsgeschwindigkeit von Mova und Acetylen, Zündung von an Kohle adsorbiertem Mova, Verhalten von brennendem Mova, das aus einem Gefäß auströmt; untere Zündtemperatur von Mova und Mova-Luft-Gemisch, Glaswolle als Explosionsschutz; Zündversuch mit „Rührkesselansatz“) bringt der § 7. Ferner wurden über die Zünd- und Zerfallseigenschaften von Divinylacetylen (Diva) und von Divinyl-Methanol-Gemischen, sowie über die Vermeidung von Peroxybildung an Hähnen, einige Versuche angestellt (§ 6). In den § 8-10 werden die aus diesen Versuchen gewonnenen Erkenntnisse unter dem Gesichtspunkt der erforderlichen Sicherheitsmassnahmen diskutiert.

Schliesslich werden hier erstmalig experimentelle Angaben über die Verwendung von Tantalscheiben als Reisscheiben gemacht (§ 7).

Es sei noch betont, dass sich alle Angaben im Text und in den Tabellen, falls nicht anderes ausdrücklich angegeben, auf luffreie Gase beziehen.

### § 1. Zündversuche an Mova und Acetylen mit Kupferacetylen (Versuche 1-18)

Das Kupferacetylen wurde aus Illosvey-Lösung gefällt, gewaschen und bei etwa 100 mm Hg Acetylendruck über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Die Anwesenheit des Acetylens beim Trocknen war erforderlich, da das in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre getrocknete Kupferacetylen explodierte, sobald es mit Acetylen in Berührung kam; dieser Zerfall trat auch bei Zimmertemperatur auf. Die Ursache hierfür liegt wohl darin, dass

### Uebersicht.

In zwei früheren Berichten (Nr. 10694 von Eggert und Fuchs und Nr. 10816 von Fuchs) war das Verhalten von gasförmigem und flüssigem Monovinylacetylen (Mova) bei der Zündung mit elektrisch durchgeschmolzenen Drähten im wesentlichen geklärt worden. Für die Kenntnis der bei der technischen Herstellung, Stapelung und Verarbeitung von Mova auftretenden Gefahrenquellen mussten diese Versuche erweitert werden. Zunächst wurden daher die in der Praxis evtl. vorkommenden Zündursachen eingehend untersucht (§ 1-4); als solche kommen in Frage: Zündung mit Kupferacetylen, mit peroxydhaltigem Divapolymerisat, durch elektrostatische Aufladung und durch mechanisch erzeugte Funken. Daneben musste die Frage geklärt werden, ob es möglich ist, den an einer Stelle einer Apparatur erfolgten Zerfall von Mova oder Acetylen zu lokalisieren (§ 5). Einige weitere Versuche (Zerfallsgeschwindigkeit von Mova und Acetylen, Zündung von an Kohle adsorbiertem Mova, Verhalten von brennendem Mova, das aus einem Gefäss auströmt, untere Zündtemperatur von Mova und Mova-Luft-Gemisch, Glaswolle als Explosionsschutz, Zündversuch mit »Rührkesselansatz«) bringt der § 7. Ferner wurden über die Zünd- und Zerfallseigenschaften von Divinylacetylen (Diva) und von Diva-Methanol-Gemischen, sowie über die Vermeidung von Peroxybildung an Hähnen einige Versuche angestellt (§ 6). In den § 8 - 10 werden die aus diesen Versuchen gewonnenen Erkenntnisse unter dem Gesichtspunkt der erforderlichen Sicherheitsmassnahmen diskutiert.

Schliesslich werden hier erstmalig experimentelle Angaben über die Verwendung von Tantalscheiben als Reisscheiben gemacht (§ 7).

Es sei noch betont, dass sich alle Angaben im Text und in den Tabellen, falls nicht anderes ausdrücklich angegeben, auf luftfreie Gase beziehen.

#### § 1. Zündversuche an Mova und Acetylen mit Kupferacetylen (Versuche 1-18).

Das Kupferacetylen wurde aus Ilosvay-Lösung gefällt, gewaschen und bei etwa 100 mm Hg Acetylendruck über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Die Anwesenheit des Acetylens beim Trocknen war erforderlich, da das in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre getrocknete Kupferacetylen explodierte, sobald es mit Acetylen in Berührung kam; dieser Zerfall trat auch bei Zimmertemperatur auf. Die Ursache hierfür liegt wohl darin, dass

das Acetylen stark, am Kupferacetylen adsorbiert wird und die dabei auftretende Wärmeentwicklung das Kupferacetylen bis zur Entzündungstemperatur (etwas über  $100^{\circ}$ ) erhitzt (vgl. hierzu auch unten und Vers. 12 - 15). Zur Zündung des Kupferacetylen bei den Versuchen diente ein Zn-Draht, bei dessen elektrischem Durchschmelzen (Stromquelle 6 Volt) zwar das Kupferacetylen, nicht aber das Mova gezündet wird.

Wie aus den Versuchen ersichtlich, kann Mova bei 1 ata und  $20^{\circ}$  bereits mit 50 mg Kupferacetylen gezündet werden. Ferner wirkt die Kupferacetylenzündung besonders bei Verwendung von mehr als 1 g Kupferacetylen intensiver als die Durchschmelzung (vgl. Vers. 7 u. 9, 10 und 11). Bei den im Reaktionsgefäß herrschenden Bedingungen (Volumenverhältnis  $C_2H_2:C_4H_4 = 19:1$  bei  $70^{\circ}$ , s. Vers. 5 - 8) spielt die Gefäßgrösse (genauer gesagt, das Verhältnis von Gefäßgrösse zur Kupferacetylenmenge) eine wesentliche Rolle: Bei kleinen Gefässen wird ein Teil des Gasgemisches durch die von dem Zerfall des Kupferacetylen ausgehende Druckwelle auf den für den Acetylenzerfall ausreichenden Druck gebracht und daher vom Kupferacetylen gezündet, während die gleiche Wirkung bei grösseren Gefässen erst durch grössere Kupferacetylenmengen hervorgerufen werden kann.

Von der oben genannten Eigenschaft des Kupferacetylen, bei Berührung mit Acetylen verpuffen zu können, wird unter Bedingungen, wie sie z.B. beim Abstellen und Wiederanstellen der Mova-Apparatur vorliegen (s. § 8, 3), bei den Versuchen 12 - 15 Gebrauch gemacht. Bei Versuch 12 erfolgte keine Verpuffung, da die bei der Acetylenadsorption erfolgende Temperaturerhöhung wegen der wärmeableitenden Wirkung der Eisenwand geringer ist als die beim Aufbringen des Kupferacetylen auf ein Kartenblatt auftretende Temperaturerhöhung (Vers. 13 und 14); ebenso wirkt das bei Vers. 15 vorhandene Kupren wärmeableitend, verhindert also die Verpuffung. Mit Mova konnte weder bei  $20^{\circ}$  noch bei  $80^{\circ}$  eine Verpuffung hervorgerufen werden (Vers. 16 und 17).

Da bei der Movaherstellung in der Technikumsapparatur das Kupferacetylen bis jetzt noch nicht vermieden werden kann, bildet es, wie die Vers. 1 - 15 zeigen, eine Gefahrenquelle, die unbedingt beachtet werden muss; Näheres hierzu s. § 8.

Der Versuch 18 sollte untersuchen, ob von explodierendem Kupferacetylen etwa die Gefässwand zerstört werden kann; offenbar besteht in dieser Hinsicht keine Gefahr, falls sich nicht wesent-

lich grössere Mengen Kupferacetylen an einer Stelle ansammeln.

§ 2. Zündversuche an Movas mit peroxydhaltigem Divapolymerisat. (Versuche 18 - 24).

Ein durch Wasserdampfdestillation gewonnenes Divaprodukt (im folgenden als "Diva rein" bezeichnet, es enthält etwa 70-80% Divinylacetylen, 20-30% Butadienylacetylen und geringe Mengen von C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>-Verbindungen) wurde solange unter O<sub>2</sub> stehen lassen, bis es klebrig wurde. Das Polymerisat wurde dann auf einen Zn-Draht aufgetragen und an der Luft getrocknet. Beim elektrischen Durchschmelzen des Zn-Drahtes zerfällt das Polymerisat auch bei Luftausschluss momentan.

Die Versuche 19, 20 und 22 zeigen, dass 1 g von diesem Peroxyd für gasförmiges und flüssiges Movas eine noch schwächere Zündung als die bereits sehr gelinde Durchschmelzzündung mit Al-Draht (vgl. Vers. 65) ist.

Dagegen lässt sich Movas bei 0,75 atü und 40° mit 1 g Peroxyd zünden (Vers. 21). Aus diesem Ergebnis ist - ähnlich wie aus den Versuchen 5-8 des vorigen § - in Verbindung mit der in Versuch 19 beobachteten Druckzunahme beim Peroxydzerfall zu schliessen, dass Movas durch den Zerfall grösserer Peroxydmengen auf den zur Zündung mit Peroxyd ausreichenden Druck gebracht und somit gezündet werden kann.

Ueber Zündversuche mit Peroxyd an Diva vgl. § 6 (Versuche 48 und 49).

Schliesslich wurde noch untersucht, welche Peroxydmengen ausreichen, um Papier und Kleiderstoff in Brand zu setzen. Die Versuche waren schlecht reproduzierbar, doch waren bei Papier 100 mg und bei Stoff 200 mg Peroxyd stets ausreichend, häufig aber auch kleinere Mengen bis zu 20 bzw. 50 mg herab (Vers. 23 und 24).

§ 3. Zündversuche an Movas mit elektrischen Funken (Versuche 25 bis 30).

Da mit der Möglichkeit zu rechnen ist, dass sich strömendes gasförmiges oder flüssiges Movas elektrostatisch auflädt, wurden folgende Versuche angestellt: An die Funkenstrecke (2 Drahtspitzen, die etwa 10 mm voneinander entfernt waren) wurde in Movas eine so hohe Gleichspannung (Hochspannungsgleichrichter, Typ

„Lurgi“) gelegt, dass Funken übersprangen. Zur Erhöhung der Funkenintensität lag parallel zur Funkenstrecke noch ein Kondensator von 8000 cm Kapazität. Diese Bedingungen sind absichtlich weit schärfer gewählt, als sie in der Praxis vorkommen können. In keinem Falle konnte so ein fortschreitender Zerfall des Mova hervorgerufen werden, auch nicht bei 1,15 ata und  $45^{\circ}$  (Vers. 25-28). Nur bei Verwendung einer Stromquelle höherer Leistung war Zündung möglich, da hier der Funke in einen wesentlich heisseren Lichtbogen übergegangen war (Vers. 29). Die Gefahr einer Zündung von elektrostatisch aufgeladenem Mova ist also bei Abwesenheit von Luft sehr gering.

Bei Anwesenheit von Luft ist dagegen nach Vers. 30 eine elektrostatische Aufladung von Mova sehr gefährlich (ebenso wie bei allen anderen brennbaren Gasen und Dämpfen).

§ 4. Zündversuche an Mova mit mechanisch erzeugten Funken (Versuche 31-33).

Diesen Versuchen lag die Frage zugrunde, ob etwa durch eine beim Heisslaufen einer Stopfbüchse auftretende Funkenbildung oder durch einen sonstwie mechanisch erzeugten Funken in movahaltigen luftfreien Gefässen ein Zerfall des Mova eingeleitet werden kann. Bei den Versuchen 32 und 33 waren die Zündmöglichkeiten besonders scharf, indem jedesmal von einem Eisenstab von 15 mm  $\varnothing$  ein Stück von 10 mm Länge abgeschmiert wurde. In jedem Falle war das Ergebnis jedoch negativ.

Daraus geht hervor, dass mechanisch erzeugte Funken weit schwächer wirken als die Durchschmelzzündung. Da bei den im Reaktionsgefäss vorliegenden Bedingungen das Acetylen-Mova-Gemisch auch mit Pt-Draht nicht gezündet werden kann (Versuch 9) und da Acetylen in jedem Falle schwerer als Mova zu zünden ist, kann obiges Ergebnis auf alle in der Praxis vorkommenden Bedingungen (Druck bis zu 1,3 ata,  $70^{\circ}$ ) übertragen werden.

§ 5. Versuche zur Verhinderung des fortschreitenden Zerfalls von Acetylen und Mova (Versuche 34 bis 46).

Bereits in den beiden früheren Berichten wurden verschiedene Versuche beschrieben, die zeigen, dass der fortschreitende Zerfall von Mova durch wärmeableitende Mittel (enge Rohre, Siebe, Metallspäne) aufgehalten werden kann. Wegen der grundsätzlichen Bedeutung dieses Verhaltens für die zu treffenden Sicherheits-

massnahmen wurde eine Reihe weiterer ähnlicher Versuche ausgeführt.

Die Versuche 34 bis 39 bestätigen die früher erhaltenen Ergebnisse: Ein Eisenrohr bremst den Movazerfall stärker ab als ein Glasrohr von den gleichen Abmessungen, da die Wärmeleitfähigkeit von Eisen grösser als die von Glas ist; Metallspäne halten den Zerfall bei allen Versuchen gänzlich auf. Hiernach scheinen Metallsiebe, Sandfilter, Metallspäne, Glaswolle oder ähnliche Vorrichtungen genügend Sicherheit dafür zu bieten, dass der Movazerfall aufgehalten wird. Solange es sich um kleinere Movamengen handelt, wie sie bei Laboratoriumsarbeiten verwendet werden, ist diese Schlussfolgerung durchaus berechtigt. Es sei indes bereits hier darauf hingewiesen, dass eine Uebertragung solcher Vorrichtungen auf technische Masstäbe unzulässig ist. Es soll z.B. die Destillationsanlage für Mova gegen einen Movagasometer von 100 cbm Inhalt geschützt werden. Setzt im Gasometer aus irgendeinem Grunde der Zerfall ein, so entsteht im Gasometer sofort ein starker Ueberdruck, der die heissen Zerfallsprodukte ( $H_2$  und Russ) von etwa  $1500 - 2000^\circ$  durch die Rohrleitungen in die Destillationsanlage treibt. Nun wird beim Zerfall von 1 cbm Mova eine Wärmemenge frei, die ausreicht, um 30 kg Eisen von  $20^\circ$  auf  $500^\circ$  zu erwärmen, auf eine Temperatur also, bei der von einer Schutzwirkung der Eisenspäne sicher nicht mehr gesprochen werden kann. Es müssten im obigen Falle also mehr als 3000 kg Eisenspäne zwischen Gasometer und Destillation geschaltet werden, damit der Movazerfall nicht auf letztere übergreift; (zwar wird auch ein Teil der Zerfallswärme von den Rohrleitungen aufgenommen, doch ist dieser Anteil gering, da die heissen Gase mit grosser Geschwindigkeit an den glatten Rohrwandungen entlang strömen). Wie gross nun tatsächlich die Menge solcher Wärmeableiter sein müsste, um mit Sicherheit als Schutz zu wirken, lässt sich in keiner Weise vorhersagen; da auch das Anstellen entsprechender Versuche mit so grossen Gasmengen nicht möglich ist, muss auf diese Art der Schutzwirkung für technische Anlagen verzichtet werden. Im § 9 wird daher eine andere, leicht ausführbare Sicherheitsvorrichtung für solche Zwecke vorgeschlagen.

Ähnliche „Eisenspänversuche“ wurden auch mit Acetylen angestellt, das über den zum fortschreitenden Zerfall notwendigen Druck (1,4 ata bei trockenem, 1,8 ata bei feuchtem Acetylen von  $20^\circ$ ) gebracht war. Der Versuch 40 zeigt, dass die Eisenspäne eine ähnliche hemmende Wirkung wie beim Mova ausüben, doch liegen hier die Verhältnisse ungünstiger, da die beim Zerfall von 1 Volume Teil von 2 ata freiwerdende Wärmemenge fast 3 mal grösser als die vom glei-



chen Volumteil Mova von 1 ata freiwerdende ist und somit die zur Wärmeableitung erforderliche Metallmenge entsprechend grösser sein muss. Hinzu kommt, dass die Zerfallsgeschwindigkeit von Acetylen etwa 4 mal grösser als die von Mova ist (vgl. Versuche 66-68). Versuch 41, der mit einem Acetylenbehälter von 300 l Inhalt bei 2 ata Druck ausgeführt wurde (dieser Fall liegt z.B. beim Windkessel einer Elmo-Pumpe vor), zeigt z.B., dass trotz der Eisenspäne-Füllung (und trotz der Reiss-Scheibe!) das Gefäss zertrümmert wurde. Beim Einfüllen einer grösseren Menge von Eisenspänen wird die Bremswirkung zwar besser (Vers. 42 und 43), bietet aber noch keine Sicherheit. Wesentlich günstiger waren jedoch Eisenraschig-Ringe von 20 x 20 mm (Vers. 44): Hier flog lediglich die Reiss-scheibe heraus. 1)

Die Versuche 41 und 43 sind noch in anderer Hinsicht interessant, da sie die Wirkung einer Reiss-scheibe zeigen: Obwohl diese sicher zuerst herausgeflogen ist, war sie absolut wirkungslos und konnte das Zerplatzen des ganzen Gefässes nicht verhindern. Wenn daher solche Scheiben als Gefässschutz bei rasch verlaufenden Zersetzungen dienen sollen, so ist ihre Grösse für jede gerade vorliegende Zerfallsreaktion genau experimentell zu bestimmen.

Schliesslich wurde noch versucht, das Mova durch Fremdgas-zusätze zerfallssicher zu machen. Gewählt wurden NO und Propylen (Versuche 45 und 46), da in der Literatur häufig darauf hingewiesen wird, dass kleine Mengen von diesen Gasen den thermischen Zerfall von organischen Substanzen durch Abbrechen der Reaktionsketten verhindern. Bei 5 bzw. 8,5 Vol.% konnte jedoch kein Einfluss dieser Gase auf den Movazerfall festgestellt werden; bei höherem Fremdgasgehalt wird zwar der Zerfall verhindert (vgl. den 1. Bericht), doch haben so hohe Zusätze keine praktische Bedeutung mehr und wurden daher nicht weiter untersucht. Gleichzeitig geht aus diesen beiden Versuchen hervor, dass es sich bei der Fortpflanzung des

1) Versuch 44 wurde bei etwas höherem Druck ausgeführt, da die Aus-  
sentemperatur nur 3° betrug. Da beim Acetylenzerfall Temperaturen auftreten, die im Mittel > 500° sind, und da für die Wärmeab-  
leitung der Temperaturunterschied zwischen den heissen Zerfalls-  
produkten und den Füllkörpern massgebend ist, ist die hier abge-  
führte Wärmemenge zwar um etwa 3% grösser als bei den Versuchen  
41-43, dagegen ist wegen des höheren Druckes die pro Ltr. Gasraum  
und pro Sekunde beim Zerfall frei gewordene Wärmemenge um 10 %  
höher. Die Bedingungen liegen also bei Versuch 44 eher schärfer  
als bei den Versuchen 41 - 43.

Movazerfalls um einen rein thermischen Vorgang handelt und dass Kettenbildung und Kettenverzweigungen wie bei Explosionen keine Rolle zu spielen scheinen.

§ 6. Zünd- und Polymerisations-Versuche an Diva (Versuche 47-64 und 99-112).

Dass Diva ähnlich wie Mova unter Druck zum Zerfall in  $H_2$  und Russ gebracht werden kann, wurde bereits im 2. Bericht gezeigt. Die dort in dem Druckgefäss von 6 l Inhalt ausgeführten Versuche wurden wiederholt, um einen Anhaltspunkt dafür zu kommen, wie gross die zerfallene Divamenge ist. Verwendet wurde hierzu das bei der Movadestillation anfallende und lediglich mit Wasser ausgeschüttelte und dann mit  $CaCl_2$  getrocknete Diva (in der Tabelle kurz als "Diva roh" bezeichnet, es enthält zum Unterschied zu dem in § 2 genannten "Diva rein" auch Kohlenwasserstoffe mit mehr als 8 C-Atomen). Wie aus den Versuchen 59 und 60 ersichtlich, zerfällt über die Hälfte des flüssigen Diva, ferner nimmt die Menge des zerfallenen Diva mit steigender Temperatur zu. Ueber die hierbei auftretenden Drucke gibt Vers. 62 einen Anhaltspunkt: Der Druck stieg auf das 20-fache; selbst wenn die Hälfte dieser Druckzunahme dem gleichzeitig als Zerfallsüberträger vorhandenen Acetylen zugeschrieben wird, so bleibt für das Diva allein immerhin eine Drucksteigerung auf 20 atü übrig, obwohl nur  $1/100$  des Gefässinhaltes mit flüssigem Diva angefüllt war.

Divadampf und flüssiges Diva bei gewöhnlichem Druck sind dagegen wesentlich ungefährlicher. So konnte weder rohes Diva noch durch Wasserdampfdestillation erhaltenes Diva mittels Durchschmelzzündung in der Flüssigkeit (Versuche 51, 52, 55 und 57, in den beiden letzten Fällen bei  $84^\circ$ ) oder durch Explosion des über dem flüssigen Diva stehenden Divadampf-Luft-Gemisches (Versuche 47-49 und 53) oder durch Zerfall des über der Flüssigkeit befindlichen Divadampfes (Vers. 56 und 58) gezündet werden. Wichtig für das Arbeiten mit Diva ist das verschiedene Verhalten von reinem und rohem Diva: Bei reinem, siedendem Diva war keine Zündung im Dampfraum möglich (Vers. 54), dagegen bei Verwendung von rohem Diva (Vers. 56 und 58).

Die den Versuchen 48 und 49 zugrunde liegenden Bedingungen sind z.B. gegeben, wenn ein flüssiges Diva und Luft enthaltendes Gefäss an den Innenwandungen mit Divaperoxyd beschmutzt ist, das beim Öffnen des Gefässes zerfällt. Wie beide Versuche zeigen,

findet eine Explosion des Dampf-Luft-Gemisches statt. Wenn hierbei eine Druckentlastung (z.B. durch Herausfliegen einer Reiss-Scheibe) erfolgen kann, ist die Gefahr, dass das flüssige Diva sich entzünden kann, nicht sehr gross; sobald das flüssige Diva aber Druck bekommt und daher z.T. mitzerfällt, besteht die Möglichkeit, dass das ganze Gefäss aufreisst und das herauslaufende Diva durch die Stichflamme entzündet wird. 1)

Die Versuche 63 und 64 beziehen sich auf das Explosionsunglück in der Neopren-Anlage der Deepwater Fabrik von Dupont am 23.1.1938. Nach einer Mitteilung dieser Firma wurde die Explosion wahrscheinlich dadurch eingeleitet, dass auf das Sammelgefäss für Diva versehentlich Wasserdampf von etwa 2,8 atü ( $130^{\circ}$ ) gesetzt wurde. Wenn gleich sich in dieser Mitteilung einige Unklarheiten befinden (z.B. stimmen Text und Figur nicht ganz überein), so war die Beantwortung der Frage, ob Diva durch Wasserdampf zersetzt werden kann, doch von grosser Bedeutung. Der Versuch 63, der dreimal mit gleichem Ergebnis wiederholt wurde, zeigt, dass bei Verwendung von wasserdampfdestilliertem peroxydfreiem Diva die Polymerisation so langsam vor sich geht, dass dadurch eine Explosion nicht hervorgerufen werden konnte. Anders verhält sich dagegen Diva, das Peroxyd enthält: Hier nahm die Polymerisationsgeschwindigkeit infolge katalytischer Wirkung des Peroxyds plötzlich stark zu und steigerte sich bis zur teilweisen Zersetzung des Diva. Das Zerknallen des Kessels bei dem Unglücksfall wäre hiernach zu verstehen.

Das bei der Movaherstellung anfallende "Rohmova" setzt sich im wesentlichen aus Mova, Diva, Methanol und Aldehyden zusammen. Beim Abdestillieren des Mova aus diesem Gemisch ergaben sich zwei Fragen:

1.) Kann bei einer zu starken Erhitzung der Destillationsblase (z.B. infolge eines Bedienungsfehlers) das Diva stürmisch polymerisieren und sich dabei unter Druckentwicklung zersetzen?

2.) Bei welchem Mischungsverhältnis Diva:Methanol wird am wenigsten Divapolymerisat gebildet?

Zur Beantwortung dieser Fragen wurden die Versuche 99-112 ausgeführt. Das bei den Versuchen 99-107 verwendete Diva war, wie in § 2 angegeben, gereinigt worden, für die Versuche 108-112 diente

1) Bemerkt sei hierzu, dass bei ganz dicht abschliessendem Stopfen der Luftsauerstoff in dem Gefäss in kurzer Zeit vom Diva adsorbiert ist, sodass sich über dem Diva nur noch  $N_2$  von 0,8 ata befindet. Dadurch ist die Zündgefahr wesentlich verringert.

das beim Abdestillieren des Mova zurückbleibende Gemisch von der im Versuch 108 angegebenen Zusammensetzung. Beim Zugeben des Methanols zum Diva schieden sich bei den Versuchen 102-104, 111 u. 112 geringe Mengen von Polymerisat aus, die jedoch absichtlich nicht abfiltriert wurden; offenbar handelt es sich hierbei um niedermolekulare Produkte, die bei den höheren Divakonzentrationen der übrigen Versuche noch löslich waren. Die Lösungen wurden 45 bzw. 120 bzw. 215 Stunden lang ohne Unterbrechung in Glasgefäßen mit Rückflusskühlern (Schliffgefäße !) bei Abwesenheit von Luft und unter dem Druck eines  $N_2$ -Gasometers zum Sieden ( $60-63^\circ$ ) erhitzt. Nach Beendigung der Versuche wurden Methanol, Aldehyd und nichtpolymerisiertes Diva durch Wasserdampfdestillation entfernt und das zurückbleibende Polymerisat gewogen.

Die Versuche ergaben:

- 1) In keinem Falle trat eine Temperaturerhöhung infolge Polymerisation auf.
- 2) Der in der letzten Spalte der Versuchstabelle angegebene Prozentgehalt an gebildetem Polymerisat (bezogen auf die ursprünglich eingefüllte Divamenge) ist bei Verwendung von wasserdampfdestilliertem Diva nach 45 Std. Kochzeit fast ebenso hoch wie nach 120 Stunden, der Polymerisationsvorgang ist hier also nach 45 Stunden bereits praktisch beendet. Selbst bei Verwendung des Destillationsrückstandes, der von vornherein bereits Polymerisat enthält, und bei 215 Stunden Kochzeit ist der Gehalt an Polymerisat bei den Versuchen 110 - 112 nur um 10 % höher als bei den Versuchen 101-104 und 107.
- 3) Das Mischungsverhältnis hat bei 60 und weniger Prozentgehalt an ursprünglichem Diva einen sehr geringen Einfluss auf den Prozentgehalt an Polymerisat; er ist z.B. bei 60% Diva + 40% Methanol kaum grösser als bei 30% Diva + 70% Methanol<sup>1)</sup>. Es ist somit

<sup>1)</sup> Dieses Ergebnis ist sehr überraschend. Betrachtet man z.B. Vers. 107: Nach 45-stündiger Kochzeit waren in der Lösung neben 160 g Methanol noch 240-51 = 189 g Diva gelöst, die Lösung enthielt dann also 54% Diva und 46% Methanol. Diese Lösung hätte bei Verlängerung der Kochzeit auf 120 Std. nach Vers. 102 weitere 21,5 % des gelösten Diva, also 41 g, als Polymerisat ausscheiden müssen. Gefunden wurden aber bei Vers. 101, der die gleiche Konzentration wie Vers. 107 hat, nur 50 g Polymerisat statt 51+41=92 g. Dieser Befund ist wahrscheinlich auf die verschiedenartige Polymerisationsfähigkeit des eigentlichen Divinylacetyls und des Butadienylacetyls, die beide im verwendeten "Diva" enthalten sind (s. § 2), zurückzuführen. Daneben dürften Lösungsfragen und Anwesenheit von Sauerstoff, der allmählich aufgebraucht wird, eine Rolle spielen. Eine Aufklärung dieser Ergebnisse würde über den Rahmen des vorliegenden Berichtes hinausgehen. Wegen ihrer grundsätzlichen Bedeutung aber werden die Versuche fortgesetzt.

gleichgültig, ob zu 12 kg Diva 8 kg oder 28 kg Methanol gegeben werden, in beiden Fällen scheiden sich etwa 2,4 kg Divapolymerisat ab.

4) Bei mehr als 60% ursprünglichem Divagehalt dagegen nimmt die Polymerisationsneigung mit wachsender Divakonzentration zu, und zwar stärker bei Verwendung des Destillationsrückstandes (Vers. 108 und 109) als bei Verwendung von wasserdampfdestilliertem Diva (Vers. 99, 100, 105 und 106).

#### § 7. Sonstige Zündversuche. (Versuche 65 - 98).

##### 1) Zerfallsgeschwindigkeit von Acetylen und Mova.

Der Zerfall von reinem Mova verläuft wesentlich langsamer als etwa die Explosion eines Mova-Luftgemisches, sodass man ihn bequem und gefahrlos z.B. in einer Glasglocke vorführen kann. Um einen Anhaltspunkt über die Grössenordnung der Zerfallsgeschwindigkeit zu bekommen, wurden die Zerfallszeiten speziell für ein Gefäss von 20 cm  $\emptyset$  und 20 cm lichter Höhe (Zündung etwa 3 cm unter dem Deckel) bestimmt. Die Versuche 66 - 68 zeigen, dass unter gleichen Bedingungen Acetylen etwa viermal schneller zerfällt als Mova; die Absolutwerte der Zerfallsgeschwindigkeit sind etwa 100 bis 400 mal kleiner als bei einer brisanten Explosion (vgl. Versuch 69). Die Zerfallszeiten werden bei Erhöhung von Druck und Temperatur und bei Vergrösserung des Gefässdurchmessers kürzer.

##### 2) Zündung von Mova in Gegenwart von Adsorptionskohle.

Die Versuche 70 und 71 wurden ausgeführt, da bei der Adsorption von Mova an Adsorptionskohle oft starke Temperatursteigerungen auftreten, sodass die Gefahr einer Zündung des adsorbierten Mova gegeben sein kann. Nach den Versuchen kann jedoch innerhalb der Kohle kein Zerfall hervorgerufen werden, bzw. ein im Gasraum über der Kohle stattfindender Zerfall wird an der Kohle unterbrochen.

##### 3) Verhalten von Mova, das brennend aus einem Gefäss ausströmt.

Die Versuche 72 und 73 sollten die Frage beantworten, was passiert, wenn Mova brennend aus einem Gefäss ausströmt. Die an einem Gasometer angestellten Versuche zeigen: Solange das Mova mit genügend grosser Geschwindigkeit ausströmen kann, brennt es lediglich ab; sobald aber die Gasometerglocke hängen bleibt, setzt neben dem Verbrennungsvorgang auch ein Zerfall des Mova ein, der sich ins Innere des Gasometers fortpflanzt und so die ganze Mova-

füllung zum Zerfall bringt.

Die gleiche Explosionsgefahr infolge der Ausbreitung des Mova-zerfalls ins Innere besteht bei jedem anderen Gefäss, wenn das darin vorhandene Mova durch ein Loch ausströmt und sich ausserhalb des Gefässes irgendwie entzündet. Ueber Massnahmen hiergegen siehe § 9 und 10.

#### 4) Untere Zündtemperatur von Mova.

In dem eingangs genannten Bericht von Eggert-Fuchs wurde bereits versucht, die untere Zündtemperatur von Mova zu bestimmen. Dazu dienten elektrisch durchgeschmolzene Metalldrähte mit verschiedenem Schmelzpunkt. Al-Draht (Schmp.  $658^{\circ}$ ) zündete nicht mehr. Da sich jedoch bei Wiederholung der Zündung mit Al-Draht (vgl. Versuch 65) zeigte, dass diese Zündart zu unsicher ist, als dass genaue Angaben gemacht werden könnten, wurde die untere Zündtemperatur mit einem elektrisch geheizten Pt-Draht, dessen Temperatur allmählich bis zur Zündung gesteigert wurde, bestimmt (Vers. 74-77). Wenn hierbei im ruhenden Gas gearbeitet und die Temperatur nur langsam erhöht wird, besteht die Gefahr, dass sich infolge der kurz unterhalb der Zündtemperatur einsetzenden Polymerisation des Mova am Pt-Draht Polymerisate absetzen, die den Wärmeübergang vermindern. Dadurch werden je nach der Versuchsdauer verschiedene Temperaturwerte erhalten ( $710$  und  $730^{\circ}$  in Versuch 74 und 75). Wenn dagegen im strömenden Mova gearbeitet wird, werden die gebildeten Polymerisate weggeführt; es ergab sich so der Wert  $705^{\circ}$  (Vers. 76), der somit als die tatsächliche untere Zündtemperatur von Mova angesehen werden kann.

Ueber das Verhalten von Acetylen bei 1 ata und  $830^{\circ}$  bzw. 1,9 ata und  $730^{\circ}$  vgl. Vers. 78 und 79.

#### 5) Untere Zündtemperatur von Mova-Luft-Gemischen.

Die Versuche 80 - 86 hatten den Zweck, festzustellen, ob anheissen Leitungen (z.B. Hochdruckdampfleitungen) oder geheizten Gefässen ein Mova-Luft-Gemisch gezündet werden kann. Die Zündung wurde bei den Versuchen 80-82 zunächst auf elektrischem Wege mit einem Draht aus reinem Zinn (Schmp.  $231^{\circ}$ ) vorgenommen. In jedem Falle trat Explosion ein. Wurde dagegen (Vers. 84) Zinn, das etwas über seinem Schmelzpunkt erhitzt war, in das mit dem Mova-Luft-Gemisch gefüllte Gefäss gegossen, so erfolgte keine Explosion, sondern lediglich eine Nebelbildung. Das gleiche Ergebnis wurde beim Eingliessen von flüssigem Blei (Vers. 85 und 86) erhalten. Wurde schliesslich ein Acetylen-Luft-Gemisch (Vers. 83) durch elektri-

sches Durchschmelzen eines Sn-Drahtes gezündet, so erfolgte ebenfalls Explosion, während nach Literaturangaben die untere Zündtemperatur von Acetylen-Luft-Gemischen weit höher liegt. Es zeigt sich also hier die gleiche Unsicherheit wie bei der Messung der unteren Zündtemperatur von Mova allein; daher wurde ein Mova-Luft-Gemisch (5 % Mova) noch mit der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Methode (Pt-Draht, dessen Temperatur allmählich erhöht wurde) gezündet. Explosion erfolgte bei  $435^{\circ}$  (Vers. 87). Ein auf gleiche Weise gezündetes Acetylen-Luft-Gemisch mit 5 % Acetylen explodierte bei  $580^{\circ}$ . Beide Zündtemperaturen liegen also bedeutend höher als die Schmelzpunkte von Sn und Pb.

Hiernach erklären sich die Widersprüche der in Vers. 80-88 erhaltenen Ergebnisse: bei der elektrischen Durchschmelzzündung ist die tatsächliche Zündtemperatur wegen des beim Durchschmelzen des Drahtes auftretenden elektrischen Funkens, dessen Intensität von der Zünd-Spannung und Stromstärke abhängt, wesentlich höher als die Schmelztemperatur des betreffenden Metalles. Diese auch sonst häufig angewandte Durchschmelz-Zündmethode ist daher in Fällen, in denen es sich um genaue Temperaturangaben handelt, unbrauchbar.

Zu den oben gefundenen Zündtemperaturen von Mova-Luft- bzw. Acetylen-Luft-Gemischen ist noch folgendes zu bemerken: In der Literatur wird häufig die Temperatur als untere Zündtemperatur angegeben, bei der für ein bestimmtes Mischungsverhältnis bereits eine langsame Verbrennung einsetzt; in den Versuchen 87 und 88 jedoch wurde die Temperatur des Pt-Drahtes bis zur Explosion, bei der beidemal die Glasgefäße vollkommen zertrümmert wurden, gesteigert. Oder es wird von allen im ganzen Konzentrationsbereich erhaltenen Zündtemperaturen der tiefste überhaupt gefundene Temperaturwert als die untere Zündtemperatur bezeichnet, während hier nur bei einer Konzentration gezündet wurde. Schliesslich spielen die Versuchsbedingungen (Strömungsgeschwindigkeit, Anwesenheit von katalytisch wirkenden Stoffen, die die Zündtemperatur stark erniedrigen können, Weite der Gefäße u.a.) bei solchen Bestimmungen eine wesentliche Rolle. Ein Vergleich mit Literaturangaben ist daher nicht ohne

weiteres möglich<sup>1)</sup>. Dagegen sind beide Zündtemperaturen unter sich vergleichbar, da sie mit der gleichen Versuchsanordnung ausgeführt wurden. Die Versuche führen also zu dem wichtigen Ergebnis, dass ein Mova-Luft-Gemisch bei einer um etwa 150° tieferen Temperatur gezündet werden kann als ein Acetylen-Luft-Gemisch vom gleichen Mischungsverhältnis.

#### 6) Glaswolle als Explosionsschutz.

Bei den Versuchen 89-93 wurde die explosionshemmende Wirkung von 2 Glaswollsorten auf Acetylen-Luft-Gemische untersucht. Beide Sorten sind bei genügender Schichtdicke brauchbar. Vor dem Einbau solcher Schutzfilter sind noch entsprechende eingehendere Versuche, die dem jeweiligen Verwendungszweck und den Gefässabmessungen angepasst sind, auszuführen.

#### 7) Zündversuch mit „Rührkesselansatz“.

An der Innenfläche des Rührkesseldeckels der Movaapparatur setzt sich ein Gemisch aus Kupferacetylen, Cupren, Polymerisat und ausgefallenen Kupfer-Salzen und -Komplexen fest. Mit diesem Ansatz sollten Zündversuche an Mova und Acetylen angestellt werden. Vers. 94 zeigt jedoch, dass der Ansatz allein in keiner Weise, nicht einmal in Luft, zum Zerfall zu bringen war. Offenbar ist der Kupferacetylenanteil in diesem Gemisch für eine Zündung zu gering.

#### 8) Reissdruck von Tantalscheiben.

Für die Blase der Movadestillation werden korrosionsbeständige Reiss-Scheiben gebraucht. Da Edelmetallscheiben zu teuer sind und Edelstahlscheiben in der gewünschten Stärke (Dicke etwa 0,1 mm und weniger) nicht hergestellt werden können, wurde die Brauchbarkeit von Tantalscheiben hinsichtlich ihrer Festigkeitseigenschaften ausprobiert. Die Scheiben wurden von Siemens & Halske bezogen und kosten pro Stück RM 1,15. Zahlenwerte über die Reissdrucke siehe Vers. 95 - 98.

1)

Rimarski u. Korschak (Acetylen, 31, 24, 1928) geben z.B. an, dass in einem Gemisch aus 10 % Acetylen und 90 % Luft, das durch ein von aussen geheiztes Strahlrohr strömt, bei 650° nur eine langsame Verbrennung stattfindet. Bei 30 % Acetylen und 70 % Luft findet bereits bei 385° eine Explosion statt.



## § 8. Gefahrenquellen und Sicherheitsmassnahmen bei der Movaherstellung.

Aus den Versuchen werden folgende Schlüsse gezogen:

1) Eine Zündgefahr durch elektrostatische Aufladung besteht bei Abwesenheit von Luft weder für Mova noch für das Mischgas (95 % Acetylen, 5 % Mova). Trotzdem dürfte es zweckmässig sein, die bisherige Erdung der gesamten Apparatur beizubehalten.

2) Mechanisch erzeugte Funken zünden Mova und Mischgas nicht.

3) Mova kann durch grössere Mengen von Peroxyden der Divapolymerisate zum Zerfall gebracht werden.

4) Weit gefährlicher ist das Kupferacetylen. Da man nie weiss, wann eine zur Zündung der Gase ausreichende Menge Kupferacetylen vorhanden ist, sollen die Verhältnisse für die einzelnen Apparaturteile jeweils für den Fall des Vorliegens ungünstiger Bedingungen besprochen werden.

a) Rührkessel. Hier ist das sich in erheblicher Menge am Deckel ansetzende Kupferacetylen stets mit gefahrlosen Bestandteilen (Cupren, Cu-Salzen u.a.) so stark verunreinigt, dass noch nie eine Verpuffung des getrockneten Ansatzes beobachtet werden konnte. Hierzu kommt noch, dass das Kupferacetylen während des Betriebes der Apparatur von der Kontaktflüssigkeit umspült und somit erst recht gefahrlos gemacht wird. Die Zündgefahr ist in diesem Apparaturteil also sehr gering.

b) Abgangsleitungen. Hier ist das Kupferacetylen in geringerem Masse mit ungefährlichen Bestandteilen verunreinigt, sodass schon wiederholt beim Reinigen der Leitungen Verpuffungen auftraten. Wenngleich bisher während des Betriebes noch keine Verpuffungen beobachtet werden konnten, ist doch immer mit der Möglichkeit zu rechnen, dass das Kupferacetylen an den ebenfalls geheizten Leitungen antrocknet und explodiert. Da das Volumen der Leitungen relativ klein zu der bisher beobachteten Kupferacetylenmenge ist, kann hierbei das Gasgemisch gezündet werden. Diese Gefahr kann nur dadurch gemildert werden, dass die Leitungen häufig gereinigt werden.

Eine unmittelbare Zündgefahr für das Kupferacetylen in den Abgangsleitungen ist gegeben, wenn die Apparatur nach vorübergehender Stilllegung wieder in Betrieb gesetzt wird. Vor dem Abstellen der Apparatur wird nämlich das im Kontakt gelöste Acetylen mit  $N_2$  bei  $80^\circ$  ausgetrieben. Dabei kann aber auch das am Kupferacetylen adsorbierte Acetylen entfernt werden, zumal die Abgangsleitungen ebenso hoch erhitzt sind. Anschliessend bleibt die Apparatur unter

$N_2$  stehen. Beim Wiederanstellen wird die Apparatur zunächst angeheizt und hierauf das  $N_2$  durch Acetylen verdrängt. Es liegen also die ~~den~~ Versuchen 12-15 zugrunde gelegten Bedingungen vor, sodass mit einer Explosion des Kupferacetylen gerade beim Einleiten von Acetylen zu rechnen ist. Es dürfte daher zweckmässig sein, beim Wiederanstellen der Apparatur zunächst etwa 1 Stunde lang mit einem Gemisch aus  $N_2$  und Acetylen zu fahren und die Konzentration des Acetylen nur allmählich zu erhöhen, damit sich das Kupferacetylen nicht durch plötzlich einsetzende Acetylenadsorption bis zur Zerfallstemperatur erhitzen kann.

Aber trotz dieser verschiedenen möglichen Sicherheitsmassnahmen ist die Anwesenheit von Kupferacetylen in grösseren Anlagen untragbar. Hinzu kommt, dass dort eine so häufige Reinigung <sup>weit</sup> schwerer durchzuführen ist. Es wurden daher von anderer Seite Versuche in Angriff genommen, um die Bildung von Kupferacetylen ganz zu vermeiden. 1)

c) Noch gefährlicher ist das Kupferacetylen, wenn es als Flugstaub bis zum Tiefkühler mitgerissen und beim Ablassen des flüssigen Rohmova in die Destillationsblase gespült wird, wo es sich dann anreichern kann. Bisher wurde ein rotbrauner dünner Beschlag, der allerdings durch Schlagen nicht zur Explosion gebracht werden konnte, nur in Spuren an den Wandungen des Tiefkühlers beobachtet, jedoch nicht im Rohmova. Da flüssiges Mova schwerer als gasförmiges zu zünden ist, sind diese geringen eventuell auftretenden Kupferacetylenmengen in den z.Zt. laufenden Movaanlagen unschädlich. Sollten in einer grösseren Movaanlage jedoch grössere Mengen Kupferacetylen im Tiefkühler auftreten, so wären zur Vermeidung einer Anreicherung des Kupferacetylen im Tiefkühler die Gefässe so umzubauen, dass das Kupferacetylen mit dem Rohmova restlos abfliessen kann. Um weiter eine Anreicherung des Kupferacetylen in der Destillationsblase zu verhindern, müsste das Rohmova durch ein mit Methanol feucht zu haltendes Filter, das öfter ausgewechselt werden muss, laufen.

1) Die Ursache der Kupferacetylenabscheidung wurde von Dr. Jockusch aufgeklärt (Kondensation von Wasser), der sie durch Aenderungen an der Apparatur weitgehend verringern konnte. Dr. van Zütphen zeigte an einer Laboratoriumsapparatur, dass eine völlige Vermeidung prinzipiell möglich ist (Bericht vom 28.4.38). Weitere Versuche mit einer allseitig geheizten Kolonne im Technikumsmasstab sind im Gange.

5) Auch ausserhalb der Apparatur bildet das Kupferacetylen eine Gefahrenquelle, z.B. beim Auseinandernehmen und Reinigen der Apparatur:

a) Es kann sich hierbei ein explosives Acetylen-Luft-Gemisch bilden, das durch trockenes Kupferacetylen zur Zündung gebracht werden kann; deshalb ist, wie bisher, die ganze Apparatur vor dem Oeffnen mit  $N_2$  gründlich acetylenfrei zu machen.

b) Es kann das bei Abwesenheit von Acetylen getrocknete Kupferacetylen bereits bei gewöhnlicher Temperatur explodieren, sobald es mit Acetylen in Berührung kommt. Es besteht somit die Gefahr, dass sich an undichten Stellen ausströmendes Acetylen an abgenommenen Apparaturteilen, die mit Kupferacetylen beschmutzt sind, entzündet und so einen Brand verursacht. Deshalb sollen solche noch ungereinigten Teile nur im nassen Zustand in der Nähe von Leitungen und Gefässen, die Acetylen enthalten, liegen.

6) Das in Adsorptionskohle adsorbierte Mova wird auch beim Zerfall des über der Kohle befindlichen Movagasraumes nicht gezündet.-

7) Für die Movaherstellung in der Kolonne wird ein Acetylendruck von etwa 1 atü gebraucht; der gleiche Druck herrscht somit im Windkessel der Elmopumpe. Der Windkessel ist mit eisernen Raschigringen von 20 x 20 mm vollkommen auszufüllen und mit einer Reisscheibe zu versehen. An den Windkessel ist ferner eine  $N_2$ -Leitung anzuschliessen, damit im Falle des Herausfliegens der Scheibe das Einströmen der Luft in den Windkessel durch Oeffnen der  $N_2$ -Leitung vermieden werden kann.

8) In der Blase der Movadestillation sollen sich stets etwa 30 Gewichtsteile Methanol auf 60 Gewichtsteilen Diva (einschliesslich der höheren Kohlenwasserstoffe) befinden. Dieses Verhältnis darf nicht unterschritten werden, da sich am Siedepunkt der Lösung ein grösserer Teil des Methanols als des Divas als Dampf oder kondensierte Flüssigkeit in der Kolonne befindet, sodass die Methanolkonzentration in der Blase am Siedepunkt etwas geringer ist. Die Verwendung von mehr Methanol andererseits hat auf die Polymerisation keinen Einfluss, hat aber den Nachteil, dass sich die Polymerisate stärker aus der Lösung ausscheiden, da die Löslichkeit der Polymerisate mit steigendem Methanolgehalt abnimmt.

9) Zur Vermeidung der Peroxybildung an den mit Diva in Berührung kommenden Hähnen ist zu fordern:

a) Das Schmiermittel<sup>1)</sup> für die Hähne ist zu erneuern, sobald sich merkliche Mengen Diva zwischen dem Kücken und Gehäuse nach aussen durchgedrückt haben.

b) Der ganze Hahn ist mit einem Kasten zu umgeben, der zwecks Zerstörung eventuell entstandener Peroxyde wässrige verdünnte Natronlauge enthält (vgl. Abb. 5).

c) Am Hahn ist eine Vorrichtung (etwa wie in Abb. 6 angegeben) anzubringen, damit das Abflussrohr nach jeder Benutzung mit Methanol ausgespült werden kann. Da sich hierbei methanolunlösliche Polymerisate an den Wandungen abscheiden können, ist anschliessend in das Abflussrohr Natronlauge zu füllen, die darin bis zur nächsten Verwendung des Hahns stehen bleibt.

10) Die Mova-Destillationsanlage ist aus den in § 9, Abschnitt 3) genannten Gründen fest mit einer N<sub>2</sub>-Leitung zu verbinden.

#### § 9. Sicherheitsmassnahmen bei der Mova- und Diva-Verarbeitung.

1) Für den Laboratoriumsbetrieb ist grundsätzlich zu fordern, dass zwischen der Mova verarbeitenden Apparatur und dem Vorratsbehälter für Mova ein Sicherheitssieb z.B. aus Metall oder Sand eingebaut ist. Für den technischen Betrieb ist diese Massnahme unzureichend; deshalb wird, ausgehend von der Tatsache, dass ein Mova-Brand wesentlich ungefährlicher als eine Explosion eines mit Mova gefüllten Gefässes ist, folgende automatisch wirkende Anordnung vorgeschlagen:

Wie in Abbildung 7 dargestellt ist, wird für den Fall der gasförmigen Movastapelung zwischen Movagasometer (in der Abb. mit 1 bezeichnet) und die Mova verarbeitende Apparatur bzw. zwischen dem Movagasometer und die Movadestillation je ein kleiner Gasometer (2) von etwa 100 Ltr. Inhalt gehalten. Da es praktisch unmöglich

<sup>1)</sup> Ein für diese Hähne zu verwendendes Schmiermittel sollte unlöslich in Wasser, Methanol und Diva sein und von verdünnter Natronlauge nicht angegriffen werden. Da die Möglichkeit bestand, dass es am ehesten unter den hochpolymeren Verbindungen viskose Stoffe mit diesen Löslichkeitseigenschaften gibt, wurde eine Reihe solcher Hochpolymeren daraufhin untersucht, jedoch bis jetzt nur mit negativem Ergebnis.

ist, die Gasometer 1 und 2 so zu bauen, dass bei schwimmenden Gasometerglocken in allen 3 Gasometern die gleichen Drucke herrschen, müssen die Gasometerglocken von 2 spezifisch etwas schwerer als die von 1 sein und unten aufsitzen. Ferner sind noch 4 Sicherheits-siebe eingebaut, von denen die Siebe 6 allein etwa den gleichen Strömungswiderstand besitzen sollen, wie die Siebe 3 und die anschliessenden zur Apparatur bzw. Movadestillation führenden Rohrleitungen zusammen.

Die Wirkung dieser Anordnung ist folgende: Setzt z.B. in der Apparatur ein Movazerfall ein, so strömt zunächst das Mova wegen des in der Apparatur entstehenden Drucks mit grosser Geschwindigkeit über den einen Gasometer 2 nach Gasometer 1. Wegen des Strömungswiderstandes der eingebauten Sicherheitssiebe ist das Druckgefälle von der Apparatur nach Gasometer 1 besonders vor und hinter jedem Sieb sehr gross, und zwar muss der Strömungswiderstand des Siebes 6 und somit der hierdurch entstehende Druckunterschied zwischen beiden Gasometern so gross sein, dass die Glocke von 2 leicht herausfliegen kann. Dadurch wird die Verbindung von der Apparatur zum Gasometer 1 vollständig unterbrochen und eine Fortpflanzung des Movazerfalls nach dem Gasometer 1 ist unmöglich<sup>1)</sup>.

Das Mova brennt dann lediglich aus dem kleinen Gasometer heraus ab, was bei entsprechender Aufstellung dieses Gasometers ohne Gefahr geschehen kann.

Neben der Erhöhung des Strömungswiderstands haben die Siebe 3 und 6 noch den Zweck, einen eventuell von der Apparatur her bereits durch die Rohrleitungen bis zu den Sieben vorgedrungenen Movazerfall noch so lange aufzuhalten, bis die Gasometerglocke von 2 herausgeflogen ist.

Analog liegen die Verhältnisse, wenn der Movazerfall im Gasometer 1 einsetzt. Wird schliesslich das Mova nicht gasförmig sondern flüssig gestapelt (vgl. § 10), so kann diese Anordnung ebenfalls nach entsprechender Aenderung verwendet werden.

Eine experimentelle Prüfung dieses Vorschlages ist z.Zt. infolge der zu geringen Temperatur im Freien nicht möglich.

1) Diese automatisch wirkende vollständige Unterbrechung der Leitungen ist der Kernpunkt dieser Anordnung. Eine etwaige Anbringung einer Reiss-Scheibe oder dgl. hat nicht die gleiche Wirkung und ist daher unbrauchbar.

2) Da die Zündmöglichkeit von gasförmigem Mova und Mova enthaltenen Gasgemischen mit steigendem Druck und steigender Temperatur erhöht wird, sind die Versuche mit Mova bei möglichst tiefen Drucken und Temperaturen auszuführen. Bei schärferen Versuchsbedingungen sind entsprechende Sicherheitsmassnahmen zu treffen.

Es sei ferner darauf hingewiesen, dass beim Arbeiten mit Mova und festen Katalysatoren ausser mit den oben genannten Zündmöglichkeiten auch mit einer Zündung des Mova an den festen Katalysatoren zu rechnen ist, sobald sich diese im trockenen Zustand z.B. infolge freiwerdender Adsorptionswärme oder infolge plötzlich am Katalysator einsetzender Reaktion stark erhitzen. Ein entsprechender Vorversuch dürfte daher von Fall zu Fall notwendig sein. Bemerket sei jedoch, dass eine solche Zündung sicher weniger intensiv als die Durchschmelz-Zündung mit Pt-Draht (vgl. die Versuche im 1. und 2. Bericht) ist; wo daher die Versuchsbedingungen so liegen, dass auch mit Pt-Draht keine Zündgefahr besteht, liegt sie auch hier bestimmt nicht vor.

3) In § 7 wurde gezeigt, dass Mova in einem Gefäss zum Zerfall gebracht werden und dadurch eine Explosion hervorrufen kann, wenn das aus einer Gefässöffnung ausströmende Mova sich ausserhalb des Gefässes (z.B. infolge elektrischer Aufladung, vgl. § 3) entzündet. Diese Explosionsgefahr ist am grössten, wenn das Mova nur langsam ausströmt. Es wäre daher vollkommen verfehlt, würde man in einem solchen Falle die Movazufuhr zu dem Gefäss unterbrechen, denn gerade dadurch würde die Ausbreitung des Movazerfalls in das Gefässinnere begünstigt. Daher ist zu fordern: Alle Apparate, die reines Mova oder ein noch zündbares Gemisch aus Mova und einem anderen Gas (Prüfung mit Pt-Durchschmelzzündung) enthalten, sind fest mit einer  $N_2$ -Leitung zu verbinden. Im Falle eines Brandes ist zuerst das  $N_2$ -Ventil zu öffnen und dann erst das Movaventil zu schliessen.

4) Bezüglich des flüssigen Mova wurde bereits im 2. Bericht betont, dass es im drucklosen Zustand hinsichtlich seines Zerfalles weniger gefährlich als gasförmiges ist. Werden jedoch mit flüssigem Mova in Druckgefässen Versuche ausgeführt, so ist die Movamenge so klein zu wählen, dass das Gefäss den beim eventuellen Zerfall der gesamten Movamenge auftretenden Druck aushalten kann.

5) Die beim Arbeiten mit Diva auftretenden Gefahrenmomente sind bereits bekannt, sodass hier nur auf folgende, aus den obengenannten Versuchen sich ergebende Tatsachen hingewiesen zu werden braucht:

- a) Peroxyd kann das Divadampf-Luft-Gemisch zünden;
- b) Diva kann durch überhitzten Wasserdampf zum Zerfall gebracht werden;
- c) Rohdiva ist gefährlicher als das durch Wasserdampfdestillation erhaltene Produkt;
- d) über das Arbeiten mit Diva in Druckgefässen gilt genau das Gleiche, was in 4) über das Arbeiten mit flüssigem Mova gesagt wurde;
- e) mit Diva verunreinigte Kleiderstoffe können, wenn sie nicht sofort gereinigt werden, durch die Peroxydbildung in Brand geraten. Aus dem gleichen Grund ist z.B. mit Diva getränktes Filtrierpapier sofort zu vernichten.

#### § 10. Stapelung von Mova und Diva.

##### 1) Gasförmiges Mova.

Die Frage, ob Mova gasförmig oder flüssig aufbewahrt werden soll, konnte bisher noch nicht eindeutig beantwortet werden. Der Nachteil bei der Verwendung eines grossen Movagasometers besteht darin, dass im Falle der Zündung des Mova eine heftige Explosion des Mova-Wasserstoff-Luft-Gemisches im Gasometerhaus stattfindet, und dass ausserdem die Gasometerglocke weit emporgeschleudert wird und so auch in der weiteren Umgebung grossen Schaden anrichten kann. Daraus folgt sofort die weitere Frage, wodurch die Zündung im Gasometer überhaupt hervorgerufen werden kann. Nach den Versuchen ist zu sagen, dass eine Zündgefahr im Movagasometer selbst äusserst gering ist. Es könnte höchstens der, allerdings unwahrscheinliche Fall eintreten, dass etwa durch einen Bedienungsfehler oder in Form von Flugstaub eine zur Zündung ausreichende Menge Kupferacetylen in die Rohrleitungen und den Gasometer gelangt; in diesem Falle müsste das Kupferacetylen durch sofortiges Entleeren des Gasometers und durch Ausspülen der Rohrleitungen benetzt und unschädlich gemacht werden. Um aber auch dieser Möglichkeit vorzubeugen, könnte ein entsprechendes, feinporiges Filter, welches das Kupferacetylen (auch in der Form von Flugstaub) zurückhält, vor den Gasometer geschaltet werden. Bei den z.Zt. laufenden Mova-Anlagen kann dieser Fall nicht eintreten, doch ist bei jeder Aenderung der Mova-Anlage darauf zu achten, ob nicht

irgendwie der ungünstige Fall, dass Kupferacetylen über die Mova-destillation hinausgelangt, eintreten kann. Die Fortpflanzung des Movazerfalles von einer anderen Movaapparatur durch die Rohrleitungen hindurch in den Gasometer kann durch die im § 9 1) genannte Anordnung verhindert werden. Schliesslich wäre es denkbar, dass das Mova aus einer grösseren undichten Stelle aus dem Gasometer ausströmt, sich ausserhalb des Gasometers (etwa infolge elektrostatischer Aufladung des Mova-Luft-Gemisches) entzündet und dass der so entstandene Movabrand ausserhalb des Gasometers in einen Movazerfall innerhalb des Gasometers übergeht (vgl. § 7, Abschnitt 3). Diese Gefahr kann aber nur eintreten, wenn die Gasometerglocke hängen bleibt. Deshalb ist eine häufigere Prüfung, ob die Gasometerglocke bei jeder Gasometerfüllung leicht beweglich ist, erforderlich.

Es besteht somit nach unseren jetzigen Kenntnissen keine Zündursache für gasförmiges Mova, gegen die keine Massnahme getroffen werden könnte.

Eine weitere Frage ist die, ob man nicht durch Einbauen von wärmeableitenden Mitteln in die Gasometerglocke die Ausbreitung eines Movazerfalles im Gasometer überhaupt verhindern kann. Diese Frage lässt sich ohne entsprechende Versuche in grösseren Gasometern nicht beantworten. Es lässt sich nur soviel sagen, dass der gesamte Gasometerraum so fein unterteilt werden muss, dass keine grösseren Hohlräume als von 250 ccm vorhanden sind.

## 2) Flüssiges Mova.

Flüssiges Mova darf nur in Gefässen aufbewahrt werden, die bei etwa 1 atü aufreissen, damit nicht bei höherem Druck eine Explosion des flüssigen Mova erfolgt. Bei Einhaltung dieser Vorsichtsmassnahmen würde also bei einer Zündung des Mova lediglich ein Brand, nicht aber eine schwere Explosion entstehen. Zur Verhinderung eines grösseren Brandes müssen die Gefässe möglichst klein gehalten und die einzelnen Gefässe voneinander getrennt aufgestellt werden. Ferner ist Vorsorge zu treffen, dass nicht etwa brennendes, flüssiges Mova oder auch Diva an ein zweites Gefäss laufen und dieses durch Erhitzen von aussen zur Explosion bringen kann. Die einzelnen Gefässe dürfen nicht direkt miteinander verbunden sein (Zwischenschalten von kleinen Gasometern). Da schliesslich die Temperatur des Mova möglichst unter  $-5^{\circ}$  gehalten werden muss (vgl. den 2. Bericht) und dadurch im Movagefäss ein Unterdruck herrscht, muss zur Verhinderung des Eindringens von Luft



Jedes Gefäss unter dem Druck eines  $N_2$ -Gasometers stehen. Beim Vergasen des flüssigen Mova darf das betreffende Gefäss mit keinem anderen in Verbindung stehen, um eine Ausbreitung eines eventuellen Movazerfalles durch die Rohrleitungen unmöglich zu machen.

Aus diesen verschiedenen Bedingungen folgt, dass die Handhabung des flüssigen, gestapelten Mova umständlicher als die des gasförmigen ist, und dass daher die Möglichkeit von Bedienungsfehlern und die Gefahr einer hierdurch hervorgerufenen Zündung beim flüssigen Mova grösser ist. Dem steht zwar beim gasförmigen Mova die gefährlichere Wirkung im Falle einer Zündung gegenüber, doch ist bei gründlicher Beachtung aller Vorsichtsmassnahmen die Zündgefahr hier so gering, dass der Stapelung von gasförmigem Mova der von flüssigem der Vorzug zu geben ist.

Grundsätzlich ist jedoch zu fordern, dass die gestapelte Movamenge auf ein Mindestmass beschränkt werden muss.

### 3) Diva.

Auch für Diva gilt die grundsätzliche Forderung, dass es nicht in grösseren Mengen aufbewahrt werden darf. Hinzu kommt wegen der Gefahr der Peroxydbildung die weitere Forderung, dass auch kleinere Mengen von Diva höchstens eine Woche lang lagern dürfen; ist ihre Verarbeitung bis dahin nicht möglich, so müssen sie vernichtet werden.

Im einzelnen ist zu sagen: Die Diva enthaltenden Gefässe sollen möglichst ganz gefüllt sein; dadurch wird erstens verhindert, dass sich Luft über dem Diva befindet; zweitens kann so beim Öffnen des Gefässes eine Verpuffung von angesetztem Peroxyd nur an der Gefässöffnung, nicht aber im Inneren des Gefässes stattfinden. Ist ein Gefäss nicht ganz voll, so ist die Luft auszutreiben und das Gefäss mit einem  $N_2$ -Gasometer zu verbinden.

Das Stabilisieren mit Hydrochinon verzögert zwar in der Flüssigkeit die Peroxydbildung, nicht aber in dem über der Flüssigkeit stehenden Divadampf-Raum. Es kann sich daher trotz des Hydrochinonzusatzes bei undichtem Stopfen oberhalb des flüssigen Diva eine Peroxydschicht ansetzen.

Rohdiva soll wegen seiner grösseren Gefährlichkeit überhaupt nicht gelagert werden, sondern stets sofort einer Wasserdampfdestillation unterworfen werden.

## Z u s a m m e n f a s s u n g .

Mova besitzt die Eigenschaft, bei entsprechender Zündung im gasförmigen und flüssigen Zustand bei gewöhnlicher Temperatur und bei gewöhnlichem Druck unter starker Wärme- und Druckentwicklung in Russ und  $H_2$  zerfallen zu können; dieser Zerfall kann z.B. durch das bei der Mova-Herstellung in der Technikumsapparat-ur bis jetzt noch nicht zu vermeidende Kupferacetylen hervorgerufen werden. Ferner sind Mova-Luft-Gemische leichter zu zünden als etwa Acetylen-Luft-Gemische. Hierzu kommt, dass als Nebenprodukt bei der Mova-Herstellung stets Diva entsteht, das leicht brennbar ist, ähnliche Zerfallseigenschaften wie Mova besitzt, zu oft stürmisch einsetzender und mit Zersetzung verbundener Polymerisation neigt und schliesslich explosive Peroxyde, die auch Mova zünden können, bildet. Aus diesen Gründen ist Mova gefährlicher als andere brennbare Gase und Diva gefährlicher als andere brennbare Flüssigkeiten. Bei einer Vergrösserung der bisherigen Mova-Anlage sind daher für die Herstellung, Verarbeitung und Stapelung von Mova und von Diva auf Grund der an Acetylen, Mova und Diva angestellten Zündversuche aus Sicherheitsgründen folgende Massnahmen, die z.T. bereits jetzt schon getroffen sind, zu fordern:

1) Bei der Mova-Herstellung.

a) Erdung der gesamten Apparatur.

b) Kupferacetylen muss in Gefässen, die Mova oder ein zündbares Movagemisch enthalten, vermieden werden. Es sind Versuche in Gang, um die Bildung von Kupferacetylen überhaupt zu verhindern (s. § 8, Abschnitt 4).

c) Es ist darauf zu achten, dass Kupferacetylen auch ausserhalb der Apparatur gefährlich ist, da es sich an Acetylen, das etwa an einer undichten Stelle ausströmt, entzünden kann. Deshalb dürfen mit Kupferacetylen verunreinigte Leitungen und Gefässe nur im nassen Zustand in der Nähe von acetylenhaltigen Gefässen gereinigt werden.

d) Peroxyde von Divapolymerisaten müssen in Gefässen, die Mova oder ein zündbares Movagemisch enthalten, vermieden werden. Solche Peroxyde werden durch Behandeln mit warmer Natronlauge zerstört.

e) Der Windkessel der Elmopumpe muss mit eisernen Raschigringen von 20 x 20 mm ganz ausgefüllt sein, wenn die Apparatur einen Druck von mehr als 1,5 ata erfordert.

f) In der Blase der Movadestillation müssen stets etwa 30 Gewichtsteile Methanol auf 60 Gewichtsteilen Diva (einschliesslich der höheren Kohlenwasserstoffe) enthalten sein.

g) Die Movadestillation ist fest mit einer  $N_2$ -Leitung zu verbinden.

h) An den Hähnen ist die Peroxydbildung möglichst zu vermeiden bzw. bereits gebildetes Peroxyd sofort zu entfernen.

i) Zwischen die Movadestillation und den Vorratsbehälter für Mova ist die in § 9 Abschnitt 1 beschriebene Sicherheitsvorrichtung anzubringen.

j) Selbst bei Einhaltung aller dieser Vorsichtsmassnahmen darf eine grössere Movaapparatur aus folgenden Gründen nicht in der Nähe von anderen Gebäuden oder von Behältern mit brennbarem Material stehen:

a) Mova und Diva sind wegen ihrer genannten Eigenschaften gefährlicher als andere brennbare Gase und Flüssigkeiten und gefährden dadurch in erhöhtem Masse die Umgebung;

β) Ein Brand oder eine Explosion in der Nähe der Movaanlage gefährdet diese stärker als einen z.B. mit Acetylen arbeitenden Betrieb, indem entweder ein den Flammen ausgesetztes Leitungsrohr für Mova so stark erhitzt werden kann, dass ein Zerfall des Mova, der sich über die ganze Movaanlage ausbreiten kann, verursacht wird, oder indem durch ein Sprengstück in den Vorratsbehälter für Mova ein Loch gerissen und das darin enthaltene Mova zum Zerfall gebracht wird.

## 2) Bei der Mova- und Diva-Verarbeitung.

a) Zwischen der Mova verarbeitenden Apparatur und dem Vorratsbehälter für Mova sind stets Sicherheitssiebe einzubauen; beim technischen Betrieb ist diese Massnahme durch eine in § 9, Abschnitt 1) näher beschriebene Anordnung zu ergänzen.

b) Wird Mova bei höherer Temperatur oder höherem Druck verwendet, so sind besondere Sicherheitsmassnahmen zu treffen.

c) Beim Arbeiten mit flüssigem Mova oder Diva in Druckgefässen dürfen nur kleine Mengen Mova bzw. Diva verwendet werden.

d) Alle Apparate, die Mova oder ein zündbares Movagemisch enthalten, sind fest mit einer  $N_2$ -Leitung zu verbinden.

e) Diva darf nicht mit überhitztem Wasserdampf behandelt werden.

f) Mit Diva verunreinigte Stoffe (z.B. Arbeiterkleidung, Putzlappen u.dgl.) sind sofort zu reinigen (Verwendung von Lösungsmitteln, z.B. von Methanol; wenn das Diva bereits z.T. polymerisiert ist, ist auch warme verdünnte Natronlauge zu verwenden).

3) Bei der Mova- und Diva-Stapelung.

a) Mova soll möglichst überhaupt nicht gestapelt werden. Wenn zur Erzielung einer gewissen Ausgleichswirkung eine Stapelung nicht ganz zu umgehen ist, muss die gestapelte Menge möglichst klein gehalten werden.

b) Die Stapelung von Mova im gasförmigen Zustand ist der im flüssigen Zustand vorzuziehen.

c) Bei Rohmova ist die flüssige Stapelung nicht zu umgehen, daher ist das Rohmova laufend zur Destillation zu führen.

d) Flüssiges Rein- und Roh-Mova dürfen nur in Gefässen, die bei 1 atü aufreissen, aufbewahrt werden.

e) Der Movagasmeter ist gegebenenfalls vor dem Eindringen von Kupferacetylen durch die Rohrleitungen zu schützen.

f) Die Glocke des Movagasmeters ist häufiger daraufhin zu prüfen, ob sie in jeder Stellung leicht beweglich ist.

g) Die Vorräte an Diva sind möglichst klein zu halten.

h) Rohdiva ist sofort mit Wasserdampf zu destillieren.

i) Wasserdampfdestilliertes Diva darf nicht länger als 1 Woche aufbewahrt werden.

j) Die Diva enthaltenden Gefässe müssen möglichst ganz ausgefüllt sein; die Luft über dem Diva ist durch  $N_2$  zu ersetzen. Die Verschlüsse sind häufiger auf gutes Abdichten zu prüfen.

k) Grössere Vorratsbehälter für Mova und Diva dürfen aus den unter 1 j) genannten Gründen nicht in der Nähe von Gebäuden oder von Behältern, mit brennbarem Material stehen.

Friedl

V e r s u c h e 1).

- Vers. 1. Gasförmiges Mova, 1 ata, 20°, Zündung mit 25 mg Kupferacetylen im 3 l-Glaskolben; kein Zerfall des Mova.
- Vers. 2. Gasförmiges Mova, 1 ata, 20°, Zündung mit 50 mg Kupferacetylen im 3 l-Glaskolben; Mova zerfallen.
- Vers. 3. Gasförmiges Mova, 1 ata, 20°, Zündung mit 1,5 g Kupferacetylen im 3 l-Glaskolben; sehr heftiger Zerfall des Mova.
- Vers. 4. 50 % Mova + 50 % Acetylen, 1 ata, 20°, Zündung mit 0,5-2 g Kupferacetylen im 3 l-Glaskolben; in keinem Fall Zerfall des Gasgemisches, jedoch bei Kupferacetylenmengen über 1 g durch Zerfall des Kupferacetylenens so starker Druckstoss, dass Stopfen heraustrug und sich das Gas an der Luft entzündete.
- Vers. 5. 4 % Mova + 73 % Acetylen + 23 % Wasserdampf, 1 ata, 70°, Zündung mit 1 und 2 g Kupferacetylen im 3 l-Glaskolben; kein Zerfall.
- Vers. 6. 4,5 % Mova + 77,5 % Acetylen + 18 % Wasserdampf, 1,3 ata, 70°, Zündung mit 2 g Kupferacetylen im 2,5 l-Glaskolben; Gefäss vollkommen zertrümmert.
- Vers. 7. 4,5 % Mova + 77,5 % Acetylen + 18 % Wasserdampf, 1,3 ata, 70°, Zündung mit 2 und 3 g Kupferacetylen in 5 l-Flasche; Gas z.T. zerfallen, Stopfen herausgedrückt, Flasche unversehrt.
- Vers. 8. 4,5 % Mova + 77,5 % Acetylen + 18 % Wasserdampf, 1,3 ata, 70°, Zündung mit 3 g Kupferacetylen in 12 l-Flasche; kein Zerfall.
- Vers. 9. 4,5 % Mova + 77,5 % Acetylen + 18 % Wasserdampf, 1,3 ata, 70°, Zündung mit 0,25 mm Ø Pt-Draht in 5 l-Flasche; kein Zerfall.
- Vers. 10. 80 % Mova + 20 % Stickstoff, 1 ata, 20°, Zündung mit 1 und 2 g Kupferacetylen im 3 l-Glaskolben; Zerfall des Mova, besonders heftig bei 2 g Kupferacetylen.
- Vers. 11. 80 % Mova + 20 % Stickstoff, 1 ata, 20°, Zündung mit 0,25 mm Ø Pt-Draht im 3 l-Glaskolben; nur leichte Russwolke.
- Vers. 12. An die Innenwand eines Eisenrohres (2" Ø, 30 cm lang) feuchtes Kupferacetylen geschmiert und im N<sub>2</sub>-Strom bei 30° 2 Tage lang trocknen lassen (Probe dieses Kupferacetylenens explodierte beim Schlagen). Dann Eisenrohr auf 80° erhitzt und 1 Stunde N<sub>2</sub> durchgehen lassen. Anschliessend Acetylen bei 80° durchgeleitet; hierbei keine Verpuffung des Kupferacetylenens.

1) Die Gase wurden direkt aus dem Gasometer genommen, sie enthalten also 1 - 1,5 Vol.-% Wasserdampf. Bei Gasgemischen beziehen sich die Angaben stets auf Vol.-%.

- Vers. 13. Kupferacetylen 2 Tage im Vakuum über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet, dann bei  $80^\circ$  im Eisenrohr behandelt wie vorher; hierbei das Kupferacetylen jedoch auf ein Kartenblatt gelegt, um Wärmeableitung durch die Eisenwand zu vermeiden. Sobald das Acetylen mit dem Kupferacetylen in Berührung kam, verpuffte dieses, wobei der Gummistopfen aus dem Eisenrohr flog und sich das ausströmende Acetylen an der Luft entzündete.
- Vers. 14. Kupferacetylen behandelt wie in Vers. 12 angegeben, jedoch Kupferacetylen beim Trocknen und beim Versuch auf Kartenblatt gelegt. Wirkung genau wie beim vorhergehenden Versuch.
- Vers. 15. Gemisch aus Kupferacetylen und Cupren (aus dem Abgangsrohr des Rührkessels für die Movaherstellung genommen) behandelt wie im Vers. 12 angegeben und auf Kartenblatt gelegt (dieses Gemisch explodierte beim Schlagen nicht, dagegen verpuffte das darin enthaltene Kupferacetylen beim Berühren mit heissen Glasstab, das Cupren glimmte nur). Beim Ueberleiten von Acetylen über das Gemisch keine Verpuffung im Eisenrohr oder sonstige merkbare Veränderung.
- Vers. 16. Wie Vers. 13, jedoch statt Acetylen nun Mova bei  $20^\circ$  durch das Eisenrohr geleitet; keine Verpuffung.
- Vers. 17. Wie vorher, jedoch Kupferacetylen auf  $80^\circ$  erhitzt; keine Verpuffung.
- Vers. 18. 2,5 g Kupferacetylen auf 1 mm dickes Eisenblech gelegt, gezündet an der Luft; keine Deformierung des Bleches.
- Vers. 19. Gasförmiges Mova, 1 ata,  $20^\circ$ , Zündung mit 1 g Divaperoxyd im 3 l-Glaskolben; kein Zerfall des Mova. Wird der gleiche Versuch in einer Glasglocke (Wasserverschluss) ausgeführt, so erfolgt infolge des beim Verpuffen des Peroxyds auftretenden Druckstosses eine vorübergehende Druckerhöhung (Wasser wird z.T. aus der Glocke gedrückt).
- Vers. 20. Gasförmiges Mova, 1 ata,  $40^\circ$ , Zündung mit 1 g Divaperoxyd im 3 l-Glaskolben; kein Zerfall des Mova.
- Vers. 21. Gasförmiges Mova, 1,75 ata,  $40^\circ$ , Zündung mit 1 g Divaperoxyd im 3 l-Glaskolben; Mova zerfallen.
- Vers. 22. Gasförmiges + flüssiges Mova, 1 ata,  $5^\circ$ , Zündung mit 1 g Divaperoxyd in der Flüssigkeit im 3 l-Glaskolben; Peroxyd zerfallen, Mova nicht.
- Vers. 23. 20-100 mg Divaperoxyd auf Filtrierpapier mit heissem Glasstab gezündet; Papier fing Feuer.
- Vers. 24. 50-200 mg Divaperoxyd auf Kleiderstoff mit heissem Glasstab gezündet; Stoff fing Feuer.
- Vers. 25. Gasförmiges Mova, 1 ata,  $20^\circ$ , Zündung im 3 l-Glaskolben mit elektrischem Funken von 22 kV (parallel zur Funkenstrecke lagen 8000 cm Kapazität); beim Ueberspringen des Funkens nur leichte Russwölkchen, kein Zerfall des Mova.

- Vers.26. Wie vorher, jedoch bei 1 ata und 38°; Ergebnis wie vorher.
- Vers.27. Wie vorher, jedoch 1,15 ata und 45°; Ergebnis wie vorher.
- Vers.28. Flüssiges Mova, 1 ata, 5°, Zündung in 4 ccm-Gefäß mit elektrischem Funken (Funkenstrecke 4 mm, parallel hierzu 8000 cm Kapazität) in der Flüssigkeit; bis 18 kV keine Funkenbildung im flüssigen Mova, bei höherer Spannung erfolgte Ueberschlag um das 12 mm weite Glasgefäß herum.
- Vers.29. Gasförmiges Mova, 1 ata, 20°, Zündung im 3 l-Glaskolben mit elektrischem Lichtbogen von 20 kV einer 4 kW-Hochfrequenzapparatur (100 kHz); Zerfall des Mova.
- Vers.30. 10 % Mova + 90 % Luft, 1 ata, 20°, Zündung wie bei Versuch 25; Gemisch explodiert.
- Vers.31. Gasförmiges Mova, 1 ata, 20°, Zündung im 3 l-Glaskolben mit Gasanzünder, der in Luft starke Funkenbildung gab; keine Spur von Russabscheidung.
- Vers.32. Gasförmiges Mova, 1 ata, 20°, Zündung durch Reiben von Eisen an Schmiergelstein in 3 l-Eisengefäß mit Schauglas (in Luft gab diese Anordnung starken Funkenregen); keine Spur von Russabscheidung.
- Vers.33. Gasförmiges Mova, 1,75 ata, 20°, Zündung wie vorher; lediglich Nebelbildung (wohl fein verteilter Russ).
- Vers.34. Gasförmiges Mova, 1 ata, 20°, Glasflasche und Glasglocke durch Glasrohr miteinander verbunden (s. Abb.1), gezündet in der Flasche mit Cu-Draht; Movazerfall schlug sofort von der Flasche durch das Glasrohr nach der Glasglocke durch, wobei letztere vollkommen zertrümmert wurde.
- Vers.35. Gasförmiges Mova, 1 ata, 20°, Anordnung und Zündung wie vorher, jedoch Eisenrohr statt des Glasrohres; Ausbreitung des Movazerfalls durch Eisenrohr wesentlich langsamer als vorher, einmal erfolgte sogar kein Durchschlag.
- Vers.36. Gasförmiges Mova, 1 ata, 20°, Anordnung und Zündung wie bei Vers. 34, jedoch nun Glasrohr auf der Seite der Glocke auf 20 cm Länge mit Eisenspänen ausgefüllt; Movazerfall geht durch das Glasrohr bis zu den Eisenspänen, dann unterbrochen.
- Vers.37. Gasförmiges Mova, 1 ata, 20°, Anordnung und Zündung wie vorher, jedoch nun Eisenspäne im Glasrohr auf der Seite der Flasche gebracht; Zerfall nur in der Flasche, nicht im Glasrohr.
- Vers.38. Gasförmiges Mova, 1 ata, 20°, 250 l-Gasometer mit ange-setztem Metallrohr, das Eisenspäne enthält, und Glasglocke (s. Abb.2), gezündet im Gasometer mit Cu-Draht; Mova im Gasometer zerfallen (Gasometerglocke war festge-bunden), durch Ueberdruck wird Gas und Russ durch die im Metallrohr vorhandenen Eisenspäne hindurch in die Glasglocke getrieben, es wurde jedoch kein Zerfall des Mova in der Glasglocke beobachtet.

- Vers. 39. Gasförmiges Mova, 1 ata, 20°, Anordnung und Zündung ähnlich wie vorher, jedoch nach Abb. 3; Ergebnis wie vorher.
- Vers. 40. Acetylen, 2 ata, 20°, 10 l-Flasche, die 3/4 mit Eisenspänen gefüllt ist; Zündung mit Pt-Draht 5 cm über den Eisenspänen; über den Eisenspänen Zerfall des Acetylens; dagegen Acetylen zwischen den Eisenspänen nicht zerfallen.
- Vers. 41. Acetylen, 2 ata, 20°, 300 l-Eisenblechgefäß, 4/5 mit Eisenspänen gefüllt, Probedruck des Gefäßes 4,6 atü, Gefäß mit Al-Reiss-Scheibe von 90 mm freiem Durchmesser versehen, Reissdruck der Scheibe 4,5 atü, Zündung wie vorher; Druck stieg bis etwa 5 atü, dann flog das ganze Gefäß auseinander (Bruchstücke bis zu 100 m weit). Die Eisenspäne waren etwa bis zur Hälfte mit Russ bedeckt, woraus ersichtlich, dass auch etwa die Hälfte des Acetylens zwischen den Eisenspänen zerfallen war.
- Vers. 42. Acetylen, 2 ata, 20°, Anordnung und Zündung wie vorher, jedoch nun einen nur etwa 15 l grossen von Eisenspänen freien Raum im Eisengefäß gelassen; Reiss-Scheibe gerissen, Gefäß stark ausgebaucht, jedoch nicht aufgerissen.
- Vers. 43. Acetylen, 2 ata, 20°, Anordnung und Zündung wie bei Vers. 41, jedoch Zündraum, der von Eisenspänen frei war, nur 2-3 l gross, hierbei wurde das beim vorigen Vers. ausgebauchte Gefäß benutzt, daher Reissdruck der Scheibe nun nur 3,5 atü; Reiss-Scheibe gerissen, Gefäß an den Schweissnähten aufgerissen.
- Vers. 44. Acetylen, 2,2 ata, 3°, Anordnung und Zündung wie bei Vers. 41, jedoch nun an Stelle der Eisenspäne Eisenraschigringe von 20 x 20 mm eingefüllt, freier Gasraum über den Raschigringen 2 l; lediglich Scheibe herausgeflogen, Gefäß nicht, wie bei Vers. 42, ausgebaucht.
- Vers. 45. 95 % Mova + 5 % Stickoxyd, 1 ata, 20°, Zündung im 3 l-Glaskolben mit Cu-Draht; Zerfall des Mova.
- Vers. 46. 91,5 % Mova + 8,5 % Propylen, 1 ata, 20°, Zündung im 3 l-Glaskolben mit Cu-Draht; Zerfall des Mova.
- Vers. 47. 10,5 % Divadampf + 89,5 % Luft, am Boden des Gefäßes (5 l-Flasche) 100 ccm flüssiges reines Diva<sup>1)</sup>, 1 ata, 22°, Zündung im Gasraum mit Cu-Draht; nur leichter Knall, Stopfen herausgeflogen, flüssiges Diva nicht zerfallen.
- Vers. 48. 10 % Divadampf + 90 % Luft, am Boden des Gefäßes (5 l-Flasche) 500 ccm flüssiges reines Diva<sup>1)</sup>, Zündung mit 1 g Divaperoxyd im Gasraum; Stopfen mit Knall herausgeflogen, keine Russabscheidung, Flasche ganz geblieben, flüssiges Diva unverändert.
- Vers. 49. Gezündete Substanz, Anordnung und Zündung wie vorher, nur jetzt Gummistopfen auf der Flasche festgebunden; Stopfen herausgedrückt, starke Russabscheidung, Flasche ganz geblieben, flüssiges Diva unverändert.

1) Ueber die Bezeichnung "Diva rein" vgl. § 2.



- Vers. 50. 10,5% Divadampf + 89,5% Stickstoff, am Boden des Gefäßes (5 l-Flasche) 100 ccm flüssiges reines Diva<sup>1)</sup>, 1 ata, 22°, Zündung mit Pt-Draht im Gasraum; nur dünner Nebel im Gasraum.
- Vers. 51. Gezündete Substanz wie bei Vers. 47, 1 ata, 22°, Zündung mit Pt-Draht in der Flüssigkeit; geringe Russabscheidung in der Flüssigkeit, kein Zerfall der Flüssigkeit oder des Divadampf-Luft-Gemisches.
- Vers. 52. 38 % Divadampf + 62 % Luft, auf dem Boden des Gefäßes (5 l-Flasche) 100 ccm flüssiges reines Diva<sup>1)</sup>, 1 ata, 55°, Zündung mit Pt-Draht in der Flüssigkeit; keine Russabscheidung.
- Vers. 53. 35 % Divadampf + 65 % Luft, am Boden des Gefäßes (5 l-Flasche) 100 ccm flüssiges reines Diva<sup>1)</sup>, 1,54 ata, 65°, Zündung im Gasraum mit Cu-Draht; geringe Russabscheidung, Flüssigkeit unverändert.
- Vers. 54. Siedendes reines Diva<sup>1)</sup>, 1 ata, 84°, 3 l-Glaskolben, Zündung im Gasraum mit Cu-Draht; keine Russabscheidung.
- Vers. 55. Wie vorher, jedoch Zündung nun mit Pt-Draht in der Flüssigkeit; keine Russabscheidung.
- Vers. 56. Siedendes rohes Diva<sup>1)</sup>, 1 ata, 84°, 3 l-Glaskolben, Zündung im Gasraum mit Cu-Draht; Zerfall des Gasraums, starke Russentwicklung, kein Zerfall der Flüssigkeit.
- Vers. 57. Wie vorher, jedoch nun Zündung mit Cu-Draht in der Flüssigkeit; Flüssigkeit nicht zerfallen, Bildung weisser Nebel im Gasraum, keine Russabscheidung.
- Vers. 58. Gezündete Substanz und Zündart wie bei Vers. 56, jedoch nun 3 l-Glaskolben fest verschlossen; Zerfall des Gasraums, Kolben gesprungen, kein Zerfall der Flüssigkeit.
- Vers. 59. 5 % Divadampf + 95 % Mova, am Boden des Gefäßes (Druckgefäß von 6 l Inhalt) 50 g flüssiges rohes Diva<sup>1)</sup>, 2,5 ata, 35°, Zündung mit Cu-Draht im Gasraum; Gasraum zerfallen, flüssiges Diva zu etwa 55 % zerfallen (berechnet aus der entstandenen Russmenge).
- Vers. 60. 10 % Divadampf + 90 % Mova, am Boden des Gefäßes (Druckgefäß von 6 l Inhalt) 50 g flüssiges rohes Diva<sup>1)</sup>, 2,8 ata, 50°, Zündung mit Cu-Draht im Gasraum; Gasraum zerfallen, flüssiges Diva zu etwa 65 % zerfallen.
- Vers. 61. 6 % Divadampf + 94 % Acetylen, am Boden des Gefäßes (Druckgefäß von 6 l Inhalt) 60 ccm flüssiges rohes Diva<sup>1)</sup>, 1,5 ata, 21°, Zündung mit Cu-Draht im Gasraum; kein Zerfall von Flüssigkeit oder Gas.
- Vers. 62. 4 % Divadampf + 96 % Acetylen, am Boden des Gefäßes (Druckgefäß von 6 l Inhalt) 60 ccm flüssiges rohes Diva<sup>1)</sup>, 2,0 ata, 21°, Zündung mit Cu-Draht im Gasraum; Gasraum zerfallen, Flüssigkeit grossenteils, Druck stieg hierbei auf 40 atü.

1) Ueber die Bezeichnungen "Diva rein" u. "Diva roh" vgl. § 2 und 6.

- Vers.63. 750 ccm reines flüssiges Diva<sup>1)</sup>, darüber Stickstoff, 5 l-Eisengefäß von 7 atü Probedruck mit Reiss-Scheibe (s. Abb. 4), Einleiten von überhitztem Wasserdampf, dessen Temperatur stetig erhöht wurde; bei 4,2 atü Reiss-Scheibe gerissen, jedoch nicht durch Zerfall des Diva, sondern durch Wasserdampfdruck verursacht. Etwa die Hälfte des Diva war polymerisiert, der Rest noch flüssig.
- Vers.64. Gefäß und Anordnung wie vorher, jedoch das Diva nun zuvor 48 Stunden an Luft stehen lassen, sodass sich Peroxyd bilden konnte; als der Druck auf 2,9 atü gestiegen war, plötzlich auf 4,5 atü gestiegen, wobei Scheibe herausflog. Diva z.T. zersetzt (teerartige Produkte), Rest vollkommen polymerisiert.
- Vers.65. Gasförmiges Mova, 1 ata, 20°, Zündung mit Al-Draht von 0,2 mm Ø (6 V Zündspannung) im 3 l-Glaskolben; Zündung wiederholt ausgeführt, wobei Mova meist, aber nicht immer zerfallen.
- Vers.66. Acetylen, 2,0 ata, 20°, Zündung im Druckgefäß von 6 l Inhalt mit Cu-Draht; Gas vollständig zerfallen, Zerfallsdauer 0,045 Sek. (gemessen mit Piezoindikator von Zeiss-Ikon).
- Vers.67. 50 % Acetylen + 50 % Mova, sonst wie vorher; Zerfallsdauer 0,095 Sek.
- Vers.68. Gasförmiges Mova von 2 ata und 25°, sonst wie vorher; Zerfallsdauer 0,18 Sek.
- Vers.69. 40 % Acetylen + 60 % Sauerstoff, 2,5 ata, 20°, sonst wie vorher, Explosionsdauer etwa 0,0005 Sekunden.
- Vers.70. Adsorptionskohle mit Mova gesättigt, 1 ata, 100°, Zündung mit Cu-Draht, der mit Kohlestückchen umgeben ist, 3 l-Flasche; kein Zerfall des Mova, kein Druckanstieg.
- Vers.71. Adsorptionskohle mit Mova gesättigt, 1 ata, 50°, Zündung mit Cu-Draht im Gasraum über der Kohle, 3 l-Flasche; Mova über der Kohle zerfallen, Zerfall hörte an der Kohle auf.
- Vers.72. Gasförmiges Mova, 1 ata, 20°, 250 l-Gasometer, oben mit Öffnung von 6,2 cm Ø versehen, aus der Mova ausströmte, Gasometerglocke frei beweglich, Zündung des ausströmenden Mova mit Sticht Flamme; Mova brennt lediglich ab, kein Zerfall des Mova im Gasometer.
- Vers.73. Wie vorher, jedoch nun Gasometerglocke festgehalten, als die Hälfte des Mova ausgeströmt war; anfangs wie vorher, als dann die Gasometerglocke festgehalten wurde, schlug die Flamme in den Gasometer und verursachte Zerfall des (luftfreien!) Mova im Gasometer, wobei Glocke herausflog (Movazerfall nicht durch eindringende Luft verursacht, da andernfalls eine Explosion stattgefunden hätte).

<sup>1)</sup> Ueber die Bezeichnungen "Diva rein" und "Diva roh" vgl. § 2 u. 6.

- Vers. 74. Mova gasförmig, 1 ata, Zündung in 2 l-Gefäß mit elektrisch geheiztem Pt-Draht von 0,1 mm  $\varnothing$ , die Temperatur des Drahtes wurde stetig bis zur Zündung erhöht, Temperaturmessung des Drahtes erfolgte durch Messung der Heizspannung und -Stromstärke; ab etwa 670° (Draht glüht schwach) Nebelbildung im Gasraum (Polymerisation, Druck fällt trotz steigender Temperatur); Temperatur im Gasraum (mit Thermometer gemessen) steigt auf 30°. Bei 710° erfolgte Zündung des Mova.
- Vers. 75. Mova gasförmig, Anordnung wie beim vorigen Versuch, jedoch Temperatur etwa 5 Min. bei 670° stehen lassen, wobei sich der Heizdraht mit Polymerisat überzieht (Pt-Draht wird matt), die Temperatur im Gasraum steigt hierbei auf 40°. Bei 730° Zündung des Mova.
- Vers. 76. Mova gasförmig, Anordnung wie bei Vers. 74, jedoch ströme das Mova nun während des Versuchs durch das Zündgefäß, damit die nebelförmigen Polymerisationsprodukte dauernd weggeführt wurden; die Temperatur im Gasraum bleibt bei 17° stehen. Ferner wurde die Temperatur des Pt-Drahtes so schnell erhöht, dass sich keine merklichen Mengen von Polymerisat am Draht absetzen konnten (Draht bleibt blank). Zündung des Mova bei 705°.
- Vers. 77. Mova gasförmig, Anordnung wie Vers. 74. Bei 680° (Draht glüht schwach) noch keine Nebelbildung, bei 690° setzt Nebelbildung ein; Temperatur etwa 20 Min. bei 690° gehalten (durch Verbindung mit dem Gasometer wurde der Mवादruck von 1 ata aufrecht erhalten), Temperatur im Gasraum steigt bis 42°, keine Zündung des Mova.
- Vers. 78. Acetylen, 1 ata, Anordnung wie Vers. 74. Temperatur des Pt-Drahtes bis 330° erhöht, hierbei stieg die Gastemperatur bis 46°. Keine Anzeichen für Zersetzung oder Polymerisation.
- Vers. 79. Acetylen, 1,9 ata, Anordnung wie Vers. 74. Temperatur des Drahtes im Laufe von 30 Min. von 450 bis 730° erhöht, wobei Temperatur im Gasraum bis 42° stieg. Keine Anzeichen für Zersetzung oder Polymerisation, obwohl bei 42° der zum fortschreitenden Zerfall von feuchtem Acetylen notwendige Druck (1,6 - 1,7 ata) überschritten war.
- Vers. 80. 3,3 % Mova + 96,7 % Luft, 1 ata, 15°, Zündung mit Sn-Draht im 2 l-Glaskolben; Gasegemisch explodiert.
- Vers. 81. 5,4 % Mova + 94,6 % Luft, 1 ata, 15°, Zündung mit Sn-Draht im 2 l-Glaskolben; Gasegemisch explodiert.
- Vers. 82. 6,7 % Mova + 93,3 % Luft, 1 ata, 15°, Zündung mit Sn-Draht im 2 l-Glaskolben; Gasegemisch explodiert.
- Vers. 83. 5,4 % Acetylen + 94,6 % Luft, 1 ata, 15°, Zündung mit Sn-Draht im 2 l-Glaskolben; Gasegemisch explodiert.
- Vers. 84. 5 % Mova + 95 % Luft, 1 ata, 15°, Zündung durch Eingießen von flüssigem Zinn von 250° in das Gasegemisch; keine Explosion.

- Vers.85. 5 % Mova + 95 % Luft, 1 ata, 15°, Zündung durch Eingießen von flüssigem Blei von 340° in das Gasgemisch, keine Explosion.
- Vers.86. 20 % Mova + 80 % Luft, 1 ata, 15°, Zündung durch Eingießen von flüssigem Blei von 340° in das Gasgemisch; keine Explosion.
- Vers.87. 5 % Mova + 95 % Luft, 1 ata, 15°, Anordnung und Zündung wie bei Vers.74. Explosion bei 435°.
- Vers.88. 5 % Acetylen + 95 % Luft, 1 ata, 15°, Anordnung und Zündung wie bei Vers.74. Explosion bei 580°.
- Vers.89. 10 % Acetylen + 90 % Luft, 1 ata, 20°, Glasrohr (50 mm Ø, 600 cm lang) vertikal stehend, in der Mitte des Rohres 0,5 cm dicke Schicht von gewöhnlicher Glaswolle für Isolierzwecke (1 g), gezündet mit Cu-Draht am unseren Rohrende; Gasgemisch explodiert, Glaswollschicht durchgeschlagen.
- Vers.90. Wie vorher, jedoch nun feine Glaswolle (1 g) für textile Verwendung benutzt; Glaswollschicht durchgeschlagen.
- Vers.91. Wie Vers.89, jedoch Schichtdicke nun 3 cm (=6 g Glaswolle); Glaswollschicht nicht durchgeschlagen.
- Vers.92. Wie Vers.90, jedoch Schichtdicke nun 3 cm (=6 g Glaswolle); Glaswollschicht nicht durchgeschlagen.
- Vers.93. 40 % Acetylen + 60 % Luft, 1 ata, -20°, Glaswollschicht wie vorher; Glaswollschicht nicht durchgeschlagen.
- Vers.94. Getrockneter „Rührkesselansatz“ (=Gemisch aus Cupren, Cu-Salzen, Polymerisat und Kupferacetylen) konnte an Luft weder durch Erhitzen, Reiben oder Schlagen zur Verpuffung gebracht werden.
- Vers.95. Tantalscheibe, Gesamtdurchmesser 50 mm, Breite der Dichtungsfläche 5 mm, Halterung s. Abb. 5, Scheibendicke 0,05 mm; Reissdruck von 3 Scheiben bei 6,2 6,7 u. 8,0 atü.
- Vers.96. Tantalscheibe, wie vorher, jedoch Scheibendicke 0,04 mm; Reissdruck 5,5 und 6,3 atü.
- Vers.97. Tantalscheibe wie vorher, jedoch Scheibendicke 0,02 mm; Reissdruck 3,7 atü.
- Vers.98. Tantalscheibe wie vorher, jedoch Scheibendicke 0,012 mm; Reissdruck 1,2 atü.

Vers. Nr.	Zusammensetzung der Lösung				Kochzeit Stdn.	Divapolymerisat	
	Methanol		Diva <sup>1)</sup> rein			g	%
	g	%	g	%			
99	80	20	320	80	120	107	33
100	120	30	280	70	120	68	24,5
101	160	40	240	60	120	50	21
102	200	50	200	50	120	43	21,5
103	240	60	160	40	120	42	26
104	280	70	120	30	120	24	20
105	80	20	320	80	45	94	29
106	120	30	280	70	45	66	23,5
107	160	40	240	60	45	51	21

1) Ueber die Bezeichnung "Diva rein" vgl. § 2.

Vers. Nr.	Zusammensetzung der Lösung						Kochzeit Stdn.	Divapolymerisat	
	Rohdiva <sup>2)</sup>		Methanol		Acetaldehyd			g	%
	g	%	g	%	g	%			
108	321	73	75	17	44	10	215	150	46,5
109	292	66,5	108	24,5	40	9	215	106	36,5
110	263	60	141	32	36	8	215	85	32
111	234	53	174	39,5	32	7,5	215	65	28
112	204	46,5	208	47	28	6,5	215	62	30,5

2) Ueber die Zusammensetzung von Rohdiva s. § 6. Für die Vers. 108 bis 112 wurde das Rohdiva nicht zuvor aus dem Rückstand der Movadestillation isoliert und dann erst mit Methanol verdünnt, sondern als Ausgangslösung für diese Versuche diente der direkt der Blase entnommene Rückstand, dessen Zusammensetzung aus den in Vers. 108 genannten Zahlen ersichtlich ist. Die Lösungen der Versuche 109-112 wurden aus dieser Lösung durch Zugabe von Methanol hergestellt (das Verhältnis Rohdiva : Aldehyd ist also konstant).

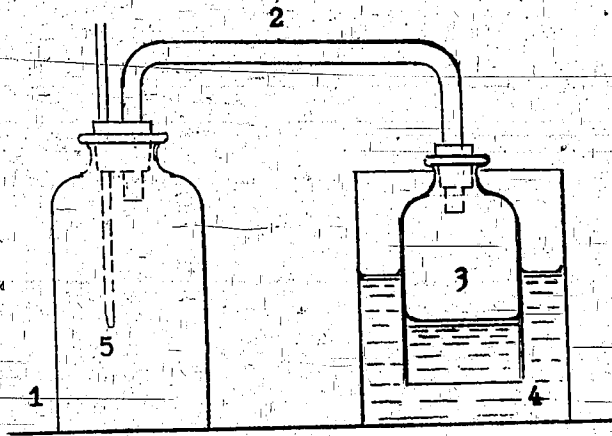


Abb. 1

- 1 = 15 Ltr.-Glasflasche
- 2 = Glasrohr (30 mm  $\emptyset$ , Länge 90 cm)
- 3 = 7,5 Ltr.-Glasglocke
- 4 = Wasser
- 5 = Zündung

BAG Target  
3413 22/19

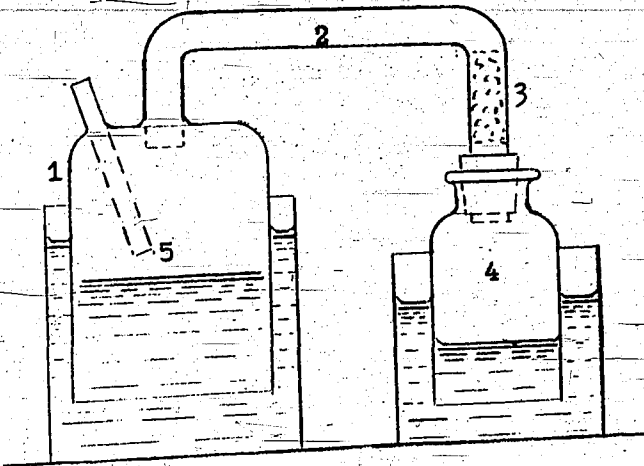
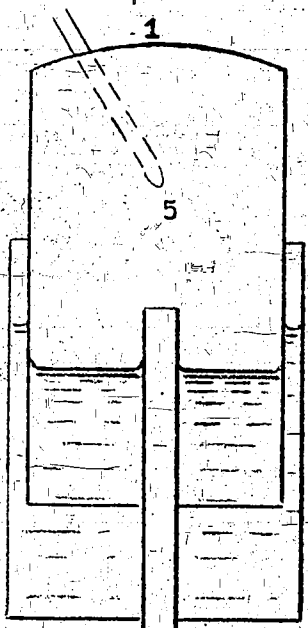


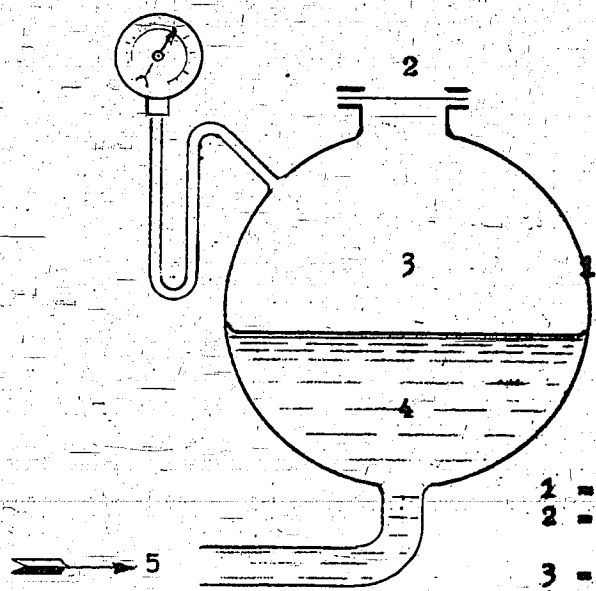
Abb. 2

- 1 = 250 Ltr.-Gasometer
- 2 = Blechrohr (25 mm  $\emptyset$ , Länge 2 m)
- 3 = Eisenspäne auf 50 cm Länge
- 4 = 10 Ltr.-Glasglocke
- 5 = Zündung



- 1 = 250 Ltr-Gasometer
- 2 = Eisenrohr (2" Ø, Länge 2 m)
- 3 = Eisenspäne auf 40 cm Länge
- 4 = 10 Ltr-Glasglocke
- 5 = Zündung

Abb. 3



- 1 = 5 Ltr-Eisengefäß
- 2 = Al-Reiss-Scheibe, Reissdruck 4,5 atü
- 3 = Stickstoff
- 4 = Diver
- 5 = Wasserdampf

Abb. 4

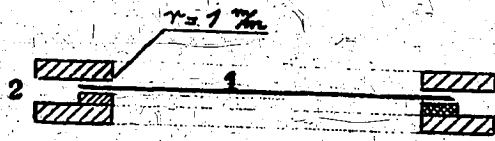


Abb. 5

1 = Tantalscheibe  
2 = Dichtung

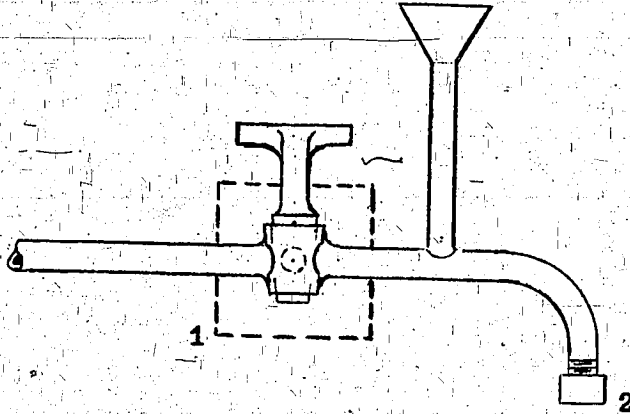


Abb. 6

1 = Behälter für NaOH  
2 = aufschraubbare Kappe für NaOH-Füllung

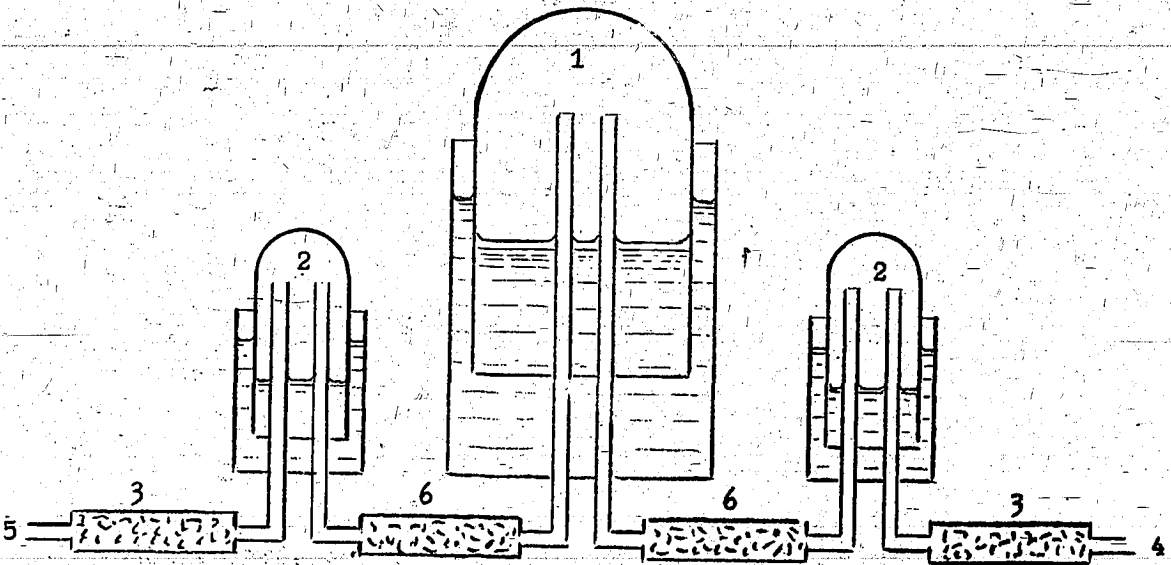


Abb. 7

1 = 100 cbm-Gasometer  
2 = 100 Ltr-Gasometer  
3 u. 6 = Sicherheitssiebe  
4 = zur Movadestillation  
5 = zur Apparatur