

Bevor also an eine solche Rückverwandlung der Salzsäure in Chlor gedacht werden kann, muß erst ein anderes Problem, nämlich

1059

- 2 -

die Gewinnung von 100 %iger HCl aus wässriger Salzsäure, gelöst werden. Ein derartiges Verfahren hätte nicht nur über den hier betrachteten Rahmen hinaus allgemein, sondern auch gerade für den Deacon-Prozeß selbst großes Interesse, da hier ja immer unveränderte Salzsäure (pro t Chlor ca. 0,4 t HCl) in Form einer wässrigen Lösung zurückgehalten wird.

Für die Herstellung von gasförmiger Salzsäure aus wässriger Salzsäure sollten ganz allgemein wasserentziehende Mittel geeignet sein, und solche finden sich auch in Gmelin Kraut, 8. Auflage, Teil 6, S.109, als qualitativ brauchbar erwähnt. Jedoch fehlen schlemmähige Angaben. Es wurden deshalb einige Versuche mit 20 %iger Salzsäure in der Apparatur I (s. Anlage) in der Weise durchgeführt, daß die Reaktionsmischung solange gekocht wurde (ca. 15-30 Min.), bis die Salzsäure-Entwicklung zum Stillstand kam. Das Ergebnis zeigt folgende Tabelle:

Diskontinuierliche Versuche.

Wasserentziehungs- mittel	Einsatz			Temp. beim Versuchsende	Ausbeute an HCl-Gas
	g Substanz	g H ₂ O	g 20%ige HCl		
ZnCl ₂	150	50	88	126°	0
H ₂ SO ₄ (65 %ig)	150	-	88	118°	48
" "	225	-	88	126°	80
" "	225	-	55	132°	84
CaCl ₂ trocken	100	100	88	115°	16
" "	150	100	88	120°	78
" "	150	80	88	125°	87
" "	150	80	55	130°	89

Die Gewinnung von 100 kg HCl aus 100 kg Chlor
 erfordert ein bestimmtes Verfahren. In diesem
 hier betrachteten Rahmen nimmt man an, dass
 für den Drossel-Tropfen selbst große Mengen
 unveränderte Salzsäure (pro t Chlor) eine
 einer wässrigen Lösung zurückbleibt.
 Für die Herstellung von Gas
 riger Salzsäure sollten ganz allgemein wasserhaltige
 geeignet sein, um solche finden sich auch in
 Lage, Teil 6, S. 109, als qualitativ brauchbar
 fehlen schließliche Angaben. Es wurden gemäß
 mit 20 kg HCl in der Apparatur
 durchgeführt, das die Reaktionsmischung
 (ca. 15-20 Min.), die die Salzsäure
 kam. Das Ergebnis zeigt folgende Tabelle:

Diskontinuierliche Versuche

Temperatur siedende Lösung	g CaCl ₂ in 100 g Lösung	g gel. Salzsäure in 100 g Lösung
115°	37	5,6
120°	47	1,1
125°	50	0,7
128°	52	0,12
133°	56	0,01

Chlorsink ist unbrauchbar, wahrscheinlich weil es mit Salzsäure
 einen Komplex (Ansolvosäure!) bildet. 65 %ige Schwefelsäure
 - sie wurde deswegen genommen, weil die Wiederkonzentrierung bis
 auf 65 % in Kleinsparaturen ohne weiteres möglich ist - bietet
 keine Vorteile gegenüber CaCl₂. Letzteres erscheint nach diesen
 ersten Versuchen recht geeignet. Es ist aber anzustreben, den in
 der Reaktionsmischung verbleibenden Salzsäurerest möglichst niedrig
 zu halten, um nennenswerte Salzsäureverluste beim Wiederaufkonzentrieren
 der CaCl₂-Lösung zu vermeiden. Um nun einen Überblick zu
 erhalten, wie weit man mit der in der CaCl₂-Lösung zurückbleibenden
 Salzsäure herunterkommen können, wurde die Löslichkeit von
 Salzsäure in siedenden CaCl₂-Lösungen verschiedener Konzentration
 bestimmt. Die Versuche ergaben (Salzsäure titriert mit Methyl-
 orange):

Löslichkeit von Salzsäure in siedenden wässrigen CaCl₂-Lösungen.

Temperatur der siedenden Lösung	g CaCl ₂ in 100 g Lösung	g gel. Salzsäure in 100 g Lösung
115°	37	5,6
120°	47	1,1
125°	50	0,7
128°	52	0,12
133°	56	0,01

Man ersieht, daß zur quantitativen Gewinnung der Salzsäure als
 Gas die Reaktionsmischung 56 % CaCl₂ enthalten muß.

Im Hinblick auf eine technische Gestaltung des Verfahrens
 wurden noch einige Versuche mit kontinuierlichem Durchsatz in der

Apparatur II (s. Anlage) angeschlossen. Allerdings konnte dabei das CaCl_2 nicht wiederaufkonzentriert und dauernd im Kreislauf geführt werden, da dieses die kleine Glasapparatur zu sehr kompliziert hätte. Der Einfachheit halber wurde die Reaktionsmischung auf Vorrat angesetzt und durch den Apparat laufen gelassen, während Dampf den Mantel durchströmte, die Flüssigkeit in der zur Hälfte gefüllten 500 ccm-Flase im Sieden erhalten und aus ihr kontinuierlich abgezogen wurde. Die von dem Kühler zurücklaufende Flüssigkeit war sehr gering (wenige Tropfen pro Minute). Die folgende Tabelle gibt die Ergebnisse wieder:

Kontinuierliche Versuche mit CaCl_2 -Lösung.

Vers.	Zusammensetzung der zugehenden Lösung	Durchsatz g/Std.	Ablaufende Lösung % CaCl_2	Lösung g $\text{HCl}/100\text{g}$	Ausbeute an HCl-Gas
1	720 ccm H_2O 200 " konz. HCl 600 g CaCl_2	2080	42	2,24	73
2	520 ccm H_2O 200 " konz. HCl 600 g CaCl_2	688	48	0,49	92
3	"	1770	48	0,60	91
4	350 ccm H_2O 200 " konz. HCl 600 g CaCl_2	2100	56	0,12	99

Man sieht, daß die Ergebnisse auch bis zu Durchsätzen von 2000 g pro Stunde mit denen der diskontinuierlichen Versuche und mit den aus der Löslichkeitstabelle zu erwartenden Salzsäureverlusten genügend in Einklang stehen. Für die Praxis wären die Arbeitsbedingungen

Chlorstark für unbrauchbar, während ein Komplex (Ammoniumchlorid) bildet - sie würde deswegen genommen, weil auf 65 in die Apparatur ohne weitere Änderungen keine Vorzüge gegenüber CaCl_2 zu erwarten sind. Bei den ersten Versuchen reichte CaCl_2 für die Reaktion aus, während bei den folgenden Versuchen ein Zusatz von CaCl_2 notwendig war, um den Reaktionsverlauf zu beschleunigen. Die CaCl_2 -Lösung wurde durch einen Kühler geleitet, um die Temperatur zu senken. Die folgende Tabelle gibt die Ergebnisse wieder:

Vers.	Zusammensetzung der zugehenden Lösung	Durchsatz g/Std.	Ablaufende Lösung % CaCl_2	Lösung g $\text{HCl}/100\text{g}$	Ausbeute an HCl-Gas
1	720 ccm H_2O 200 " konz. HCl 600 g CaCl_2	2080	42	2,24	73
2	520 ccm H_2O 200 " konz. HCl 600 g CaCl_2	688	48	0,49	92
3	"	1770	48	0,60	91
4	350 ccm H_2O 200 " konz. HCl 600 g CaCl_2	2100	56	0,12	99

Man sieht, daß die Ergebnisse auch bis zu Durchsätzen von 2000 g pro Stunde mit denen der diskontinuierlichen Versuche und mit den aus der Löslichkeitstabelle zu erwartenden Salzsäureverlusten genügend in Einklang stehen. Für die Praxis wären die Arbeitsbedingungen

des Versuches 4 zu nehmen. Sie sind dem beigegebenen skizzenhaften Arbeitsschema zu Grunde gelegt.

Es muß betont werden, daß bis jetzt noch keine Versuche in technischen Baustoffen und unter steter Rückführung der CaCl_2 -Lösung gelaufen sind. Solche sind für die Gewinnung kalkulatorischer Unterlagen unerlässlich. Immerhin darf als Ergebnis der vorliegenden Untersuchung festgestellt werden, daß die nahezu quantitative Gewinnung von Salzsäuregas aus wässriger Salzsäure prinzipiell wirtschaftlich möglich ist. Um wenigstens einige Anhaltspunkte über die Materialfrage zu bekommen, wurden einige Testversuche mit Stoffen angestellt, die zusammen mit der Materialprüfung zu auszusuchen waren. Das Ergebnis zeigt die Materialversuchstabelle. Ein absolut beständiger Baustoff ist nicht darunter. Immerhin wird man es - zumal nur Verdampferschlange und Kühler unbedingt aus einem gut wärmeleitenden Material angefertigt werden müssen - mit Elektrolytkupfer versuchen können, zumal die pro Jahr abgelöste Schicht nur etwa 1 mm betragen würde.

Zusammenfassung:

Es wurde gezeigt, daß sich gasförmige Salzsäure mit Hilfe von CaCl_2 in guter Ausbeute aus wässriger (20 %iger) Salzsäure gewinnen läßt. Ein Arbeitsschema veranschaulicht das ausgearbeitete Verfahren und zeigt dessen prinzipielle Wirtschaftlichkeit. Als Baustoff für wärmeleitende Teile scheint Elektrolytkupfer geeignet.

gez. Zobel
" G. Vietzel.

An der Aufgabe wurde vom 1. Dezember 1935 bis 15. März 1936 gearbeitet.

Kontinuierliche Versuche mit CaCl_2

Nr.	Zusammensetzung des zugehenden Lösungsmittels	Durchsatz
1	200 g CaCl_2 200 g H ₂ O 200 g " konz. HCl	2000
2	200 g CaCl_2 200 g H ₂ O 200 g " konz. HCl	888
3	"	1770
4	200 g CaCl_2 200 g " konz. HCl 200 g H ₂ O	2700

Materialversuchstabelle.

1063

Lösung: 2230 ccm H₂O, 18 ccm kons.HCl, 2160 g CaCl₂, bei jedem Versuch frisch.
 Füllung: 150 ccm = 24,9 ccm $\frac{N}{OH}$.

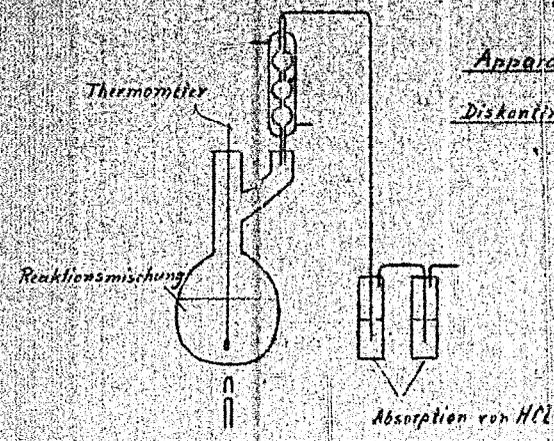
Stoff	Oberfläche		Vers.1		66 Std.		Vers.2		92 Std.		Vers.3		90 Std.		Vers.4		140 Std.		Mittlere Abnahme 1.g/m ² /Std.
	in cm ²	Gew.	ccm $\frac{N}{OH}$	Gew.	Abn. 1.2g	$\frac{N}{OH}$	Gew.	Abn. 1.mg	$\frac{N}{OH}$	Gew.	Abn. 1.mg	Gew.	Abn. 1.mg	Gew.	Abn. 1.mg	Gew.	Abn. 1.mg		
Antacid	5,7	5,4061	19,2	5,3537	52	23,8	5,3152	39	25,5	5,2782	47	5,2310	47	1,03x					
Bronze P W 8	2,1	2,7984	18,7	2,6372	161	17,3	2,4680	172	19,7	2,3010	164	2,0509	250	9,1					
Kuprodur	11,9	14,2512	19,5	14,2237	27	19,7	14,1269	97	21,6	14,0234	104	13,8898	134	0,78					
Phosphorbronze	15,1	18,1852	19,3	18,0672	118	15,9	17,8940	173	18,3	17,7134	181	17,4935	230	1,03					
B 728	15,0	17,2037	20,0	17,0605	143	13,0	16,9400	121	17,1	16,8144	126	16,6636	151	0,93					
Neusilber	12,2	18,5204	12,7	18,2912	229	11,9	18,0516	239	14,7	17,8204	231	17,3340	488	2,50					
Boschmetall	13,9	17,9650	9,7	17,6857	279	8,7	17,4168	269	13,7	17,1810	238	16,8871	294	2,7					
Al-Bronze	16,1	19,4179	20,7	19,3422	76	18,6	19,2598	80	20,1	19,1780	82	19,0730	105	0,69					
Aeterna RP 27	18,7	25,1083	14,2	24,8185	290	11,1	24,4815	357	14,4	24,1392	322	23,6116	528	2,12					
Elektrolyt Cu	19,9	35,0056	20,1	34,9227	83	18,7	34,8414	82	21,5	34,7588	83	34,6484	110	0,45					
Monel	18,1	28,2188	2,0	27,8378	381	1,5	27,4462	392	4,0	27,0176	430	26,5822	435	2,3					

a) Brüchig geworden.

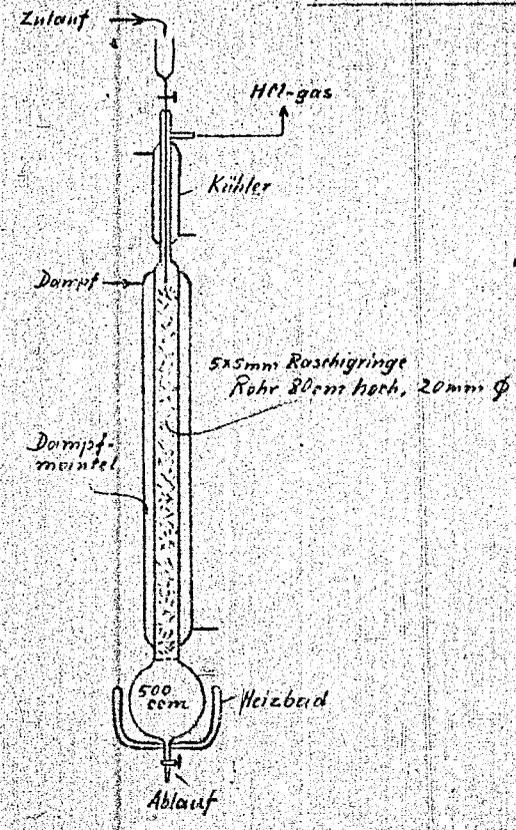
1001

1064 A

Apparatur I
Diskontinuierliche Versuche



Apparatur II
Kontinuierliche Versuche



Stickstoff-Bücherei Op.

~~H. D. Wicke~~

Labor. Bericht Nr.

1435

vom 27. Mai 1936.

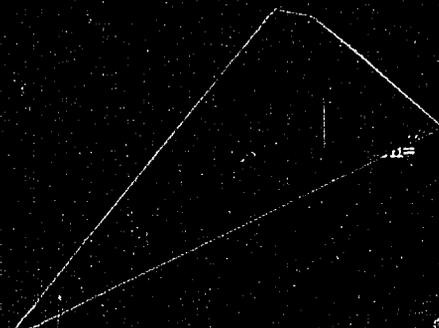
~~2 Verbleib!~~

1065

Dr. Fr. Grassner:

Apparate zur Bestimmung des Gesamtschwefels in
Gasen und des flüchtigen Schwefels in Kohlen.

- 2



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein.
Ammoniaklaboratorium Oppau.

den 27. Mai 1936.

Apparate zur Bestimmung des Gesamtschwefels in Gasen
und des flüchtigen Schwefels in Kohlen.¹⁾

A. Gesamtschwefel in Gasen.

1) In einer früheren Abhandlung²⁾ wurde von uns eine Methode zur Bestimmung des Gesamtschwefels in Gasen beschrieben, nach der das zu untersuchende Gas in einer aus dem Pregl'schen Perlenrohr entwickelten Apparatur mit Sauerstoff an Platin verbrannt und die entstandene Schwefelsäure titrimetrisch oder mikrogravimetrisch als Bariumsulfat bestimmt wird. Die Apparatur, die sich für die Verbrennung von Gasen, die keine oder nur wenig Kohlenstoffverbindungen enthalten, bewährt hat, ist weniger brauchbar, wenn die Gase sehr viel Kohlenstoffverbindungen enthalten, z.B. Braunkohlengas, Propangas u. dergl.; die Verbrennungsgeschwindigkeit muss dann so klein gewählt werden, dass höchstens etwa 10 Liter Gas/Stunde verbrannt werden können, was bei geringem Schwefel-Gehalt der Gase dann zu recht langer Verbrennungsdauer führt. Demgegenüber bietet die im folgenden beschriebene neue Apparatur die Möglichkeit, auch sehr kohlenstoffreiche Gase rasch zu verbrennen und trotzdem die Absorption der entstandenen Schwefeloxyde quantitativ zu gestalten. Bei der Neukonstruktion wurde die lichte Weite des Verbrennungsrohres von 8 auf 14 mm vergrößert; an Stelle des Absorptionsteiles des Pregl'schen Perlenrohres wurde eine inten-

1) Lab. Tgb. Dr. Grassner Nr. 9, S. 131 ff.

2) Mikrochemie VI, 121 (1928).

siver wirkende Absorptionsvorlage mit Glasfritteneinsatz, wie sie von Grote u. Krekeler¹⁾ beschrieben worden ist, ^{eingefügt.} Mit dieser Apparatur lässt sich nun z.B. Leuchtgas mit etwa 50 Liter, Propan mit etwa 25 Liter, Butan mit etwa 20 Liter/Stunde Strömungsgeschwindigkeit verbrennen. (Zeichnung Seite 3).

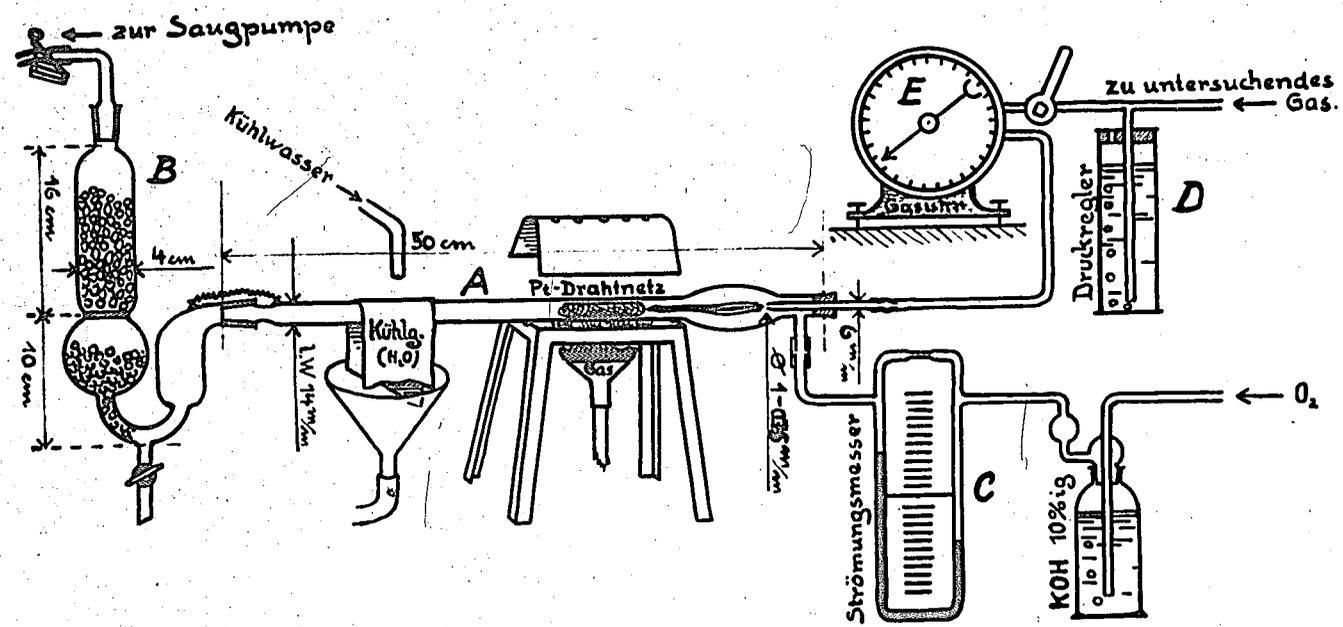
2. Die Apparatur besteht aus dem Bergkristallrohr A, das mit einem ca. 8 cm langen, gerollten Platinnetz beschickt und an einem Ende mit Normalschliff versehen ist, und der Absorptionsvorlage B; die Grössenmasse gehen aus der Zeichnung hervor. Die Vorlage²⁾ ist mit einer Glasfrittenplatte G 3 versehen und mittels Normalschliff an das Bergkristallrohr angeschlossen. In das Bergkristallrohr tritt über einen Gasstrommesser durch einen seitlichen Stutzen Bombensauerstoff ein; das zu untersuchende Gas strömt über einen Druckregler D und eine Gasuhr E ein und brennt aus einer verschiebbaren Vitreosilkapillare (ca. 0,75 bis 1 mm lichte Weite) in Sauerstoff ab. Zur Ausgleichung des Ueberdrucks wird die Absorptionsvorlage an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen.

3. Die Inbetriebsetzung der Apparatur erfolgt in folgender Weise: Die Glasperlen der Vorlage B werden über und unter der Filterplatte mit je etwa 20 ccm 3%iger Perhydrollösung benetzt und die Vorlage an das Bergkristallrohr angeschlossen. Nachdem die Saugpumpe angestellt worden ist, wird das Platinnetz durch einen Bunsenbrenner zum Glühen gebracht und der Sauerstoffstrom eingeschaltet. Die Menge des Sauerstoffs ergibt sich aus der Art des zu verbrennenden Gases; z.B. benötigen 21,7 Liter Butan 146 Liter Sauerstoff. Man würde also in diesem Falle mit etwa 160 Liter Sauerstoff pro Stunde das Gas verbrennen. Auf alle Fälle ist darauf

1) Ztschr.f. angew. Chem. 46, 106 (1933);

2) Hergestellt von Fa. Schott u. Gen., Jena (D.R.P.).

1068



Apparatur zur Bestg. des Gesamt-Schwefels in Gasen.

zu achten, dass im Verbrennungsrohr stets leichter Unterdruck herrscht, da sonst die Gasflamme erlöscht. Nach Durchspülen der Gasuhr mit dem zu untersuchenden Gas wird das aus der herausgenommenen Kapillare heraustretende Gas entzündet und das Flämmchen auf etwa 2 bis 3 cm Länge eingestellt. Man schiebt nun die Kapillare in das Bergkristallrohr ein; das Gas muss mit ruhiger, wagrechter Flamme abbrennen. Saugluft, Sauerstoff und Gas werden entsprechend einreguliert und während der Verbrennung, sofern nötig, entsprechend nachreguliert. Das bei der Verbrennung entstehende Verbrennungswasser sammelt sich allmählich in der Vorlage an und wird eventuell von Zeit zu Zeit nach kurzem Abstellen der Apparatur aus der Vorlage durch Druckluft ausgeblasen.

Nach Beendigung der Verbrennung wird der Gasstrom, dann die Saugluft und schliesslich der Sauerstoffstrom abgestellt; die Vorlage wird abgenommen und von oben mit destilliertem Wasser ausgespült (Druckluft). Das Bergkristallrohr wird ebenfalls ausgespült; die vereinigten Waschwässer werden auf der elektrischen Heizplatte auf etwa 20° ccm eingengt und in der filtrierten Lösung (möglichst kleines Volumen) die Schwefelsäure als Bariumsulfat gefällt. Die Aufarbeitung des Bariumsulfats erfolgt mikroanalytisch in bekannter Weise. Einige Untersuchungsergebnisse siehe nächste Seite.

4. Einige Untersuchungsergebnisse:

a) Leuchtgas Op.94: ca.20 bis 25 Liter Gas pro Stunde
(" 40 " 50 " Sauerstoff ")

14.10.35:	60,0 Ltr.Gas	=	230,5 mg S/cbm Gas
15.10.35:	55,0 " "	=	224,0 " " "
16.10.35:	55,0 " "	=	208,0 " " "
17.10.35:	55,0 " "	=	241,8 " " "
17.10.35:	75,0 " "	=	254,0 " " "
18.10.35:	60,0 " "	=	245,1 " " "
18.10.35:	50,0 " "	=	259,8 " " "

b) Wasserstoff aus Stahlflasche: ca.45 bis 50 Ltr.Wasserstoff/Std.
(" 50 " 60 " Sauerstoff ")

25.10.35:	300 Ltr.H ₂	=	0,36 mg S/cbm (abzügl.Blindvers.für
31.10.35:	210 " "	=	0,30 " " " Sauerstoff)

c) Sauerstoff aus Bombe:

400 Liter über Platin verbrannt	=	0,24 mg S/cbm
345,7 " " "	=	0,21 " " "

d) Propangas aus Stahlflasche: 20 bis 25 Ltr.Gas/Std.
(140 " 150 " Sauerstoff/Std.)

18.11.35:	122,6 Ltr.Gas	=	5,50 mg S/cbm
19.11.35:	115,0 " "	=	4,65 " " "
21.11.35:	146,0 " "	=	4,20 " " "
22.11.35:	100,0 " "	=	4,67 " " "

e) Butangas aus Stahlflasche: 15 Ltr.Gas/Stunde
(160 bis 180 Ltr.Sauerstoff/Std.)

Flasche I, 28.11.35:	90 Ltr.Gas	=	2,38 mg S/cbm
2.12.35:	85 " "	=	2,74 " " "
6.12.35:	126,4 " "	=	2,44 " " "
" II, 16.12.35:	107 " "	=	1,24 " " "
18.12.35:	111 " "	=	1,00 " " "
19.12.35:	127 " "	=	1,39 " " "
20.12.35:	110 " "	=	1,49 " " "

f) Gase in der Gasfabrik Oppau.

Gas	Datum	Liter	Zeit	Gesamt-S g/cbm red.	Organ.S +) g/cbm red.
Wassergas	25.2.36	20	90'	2,47	--
"	26.2.36	21	60'	2,99	--
"	27.2.36	27,5	80'	--	0,224
"	8.3.36	29,0	85'	--	0,148
Koksgas	26.2.36	21,0	90'	0,970	--
"	27.2.36	24,0	82'	1,200	--
"	28.2.36	22,0	100'	--	0,232
"	4.3.36	25,0	110'	--	0,250
Braunkoh- lengas	25.2.36	23,0	93'	0,920	--
"	26.2.36	20,0	95'	0,610	--
"	28.2.36	20,5	120'	--	0,145
"	4.3.36	46,0	125'	--	0,140
Kraftgas	25.2.36	20,0	140'	1,08	--
"	27.2.36	22,5	110'	1,26	--
"	27.2.36	20,0	80'	--	0,220
"	9.3.36	27,0	90'	--	0,119

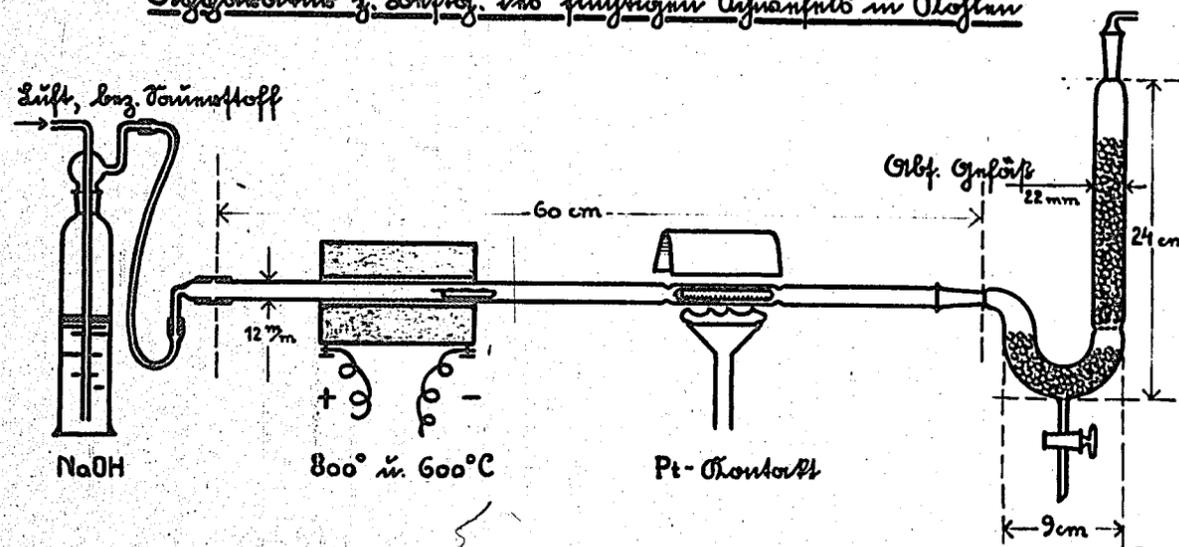
+) nach H₂S-Entfernung durch Cadmiumacetat.

B. Bestimmung des flüchtigen Schwefels in Kohlen.

Zur Bestimmung des flüchtigen Schwefels in festen Brennstoffen (Steinkohle, Braunkohle, Briketts) wurde von uns bisher das Pregl'sche Perlenrohr in der Originalausführung von Pregl benutzt; neuerdings wurde der Absorptionsteil des Röhrchens durch eine Absorptionsvorrichtung mit Glasfritteneinsatz ersetzt. Die Anordnung geht aus der Zeichnung (Seite 7) hervor. Die Vorlage wird mit 15 cm einer 3 %igen Perhydrollösung beschickt; es werden ca. 100 mg der Kohle im langsamen Luft- bzw. Sauerstoffstrom verbrannt. (Temperatur des elektrischen Ofchens bei Braunkohle 600°, bei Steinkohle 800°). Nach dem Ausspülen der Absorptionsvorlage und des Verbrennungsröhrchens wird die entstandene Schwefelsäure als Bariumsulfat mikroanalytisch bestimmt.

Oxygensäure z. Luft, in flüchtigen Cyanid in Oefen

1072



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

Die von Oppau angegebene Mikroapparatur (Mikrochemie VI, 121, 1928), in der die Bestimmung des Schwefels in Gasen durch Verbrennen dieser an Platin im Sauerstoffstrom erfolgt, lässt sich sehr zweckmässig mit der Absorptionsapparatur von Grote u. Kreckeler (Ztschr. f. angew. Chem. 46, 106, 1933) kombinieren; der Vorteil dieser kombinierten Apparatur liegt in der Möglichkeit, auch sehr kohlenstoffreiche Gase rasch verbrennen und trotzdem die Absorption des entstandenen Schwefeldioxyds bzw. -trioxyds quantitativ gestalten zu können.

Die Ergebnisse von Schwefelbestimmungen nach dieser Methode in einer Reihe von Gasen (Leuchtgas, Wasserstoff, Sauerstoff, Propan, Butan, Wassergas, Koksgas, Braunkohlengas und Kraftgas) werden mitgeteilt.

Auch eine Apparatur zur Bestimmung des flüchtigen Schwefels in festen Brennstoffen wird beschrieben.

Gassner

Analytisches Laboratorium Oppau, 27. Mai 1936.

Lukas.

Ammoniaklaboratorium Oppau

Stickstoff-Bücherei Op.

Laboratoriumsbericht Nr.:
vom 26. Mai 1936.

1436
1074

Herrn Dr. Zobel

Dr. Zobel.

Hydratation von Acetylen zu Acetaldehyd mit aktiviertem Al_2O_3 in der Gasphase.

IX. Ergänzendes zur Katalysatorfrage.

Zurück an
Ammoniaklaboratorium Op

Oppau, den 26. Mai 1936/M.

Hydratation von Acetylen zu Acetaldehyd mit aktivierten Al_2O_3 in der Gasphase.IX. Ergänzendes zur Katalysatorfrage.

Als die hauptsächlichste Ursache für das Versagen der Aldehydstufe in Baton Rouge mußte die Beschaffenheit der Gase angesehen werden, da der hier in Oppau mit synthetischem Gasgemisch so vorzüglich gelaufene Phosphatkontakt bei der Prüfung mit dem dortigen technischen Gas auch kein besseres Resultat als der Al_2O_3 - $ZnWO_4$ -Kontakt (A 69 oder Ezokontakt) ergeben hatte. (Vergl. Aktennotizen Dr. Zobel vom 19.2. und 11.3.1935.) Beide wurden in sehr ähnlicher Weise durch Begleitstoffe des Lichtbogenacetylene vergiftet, welches Ergebnis qualitativ dann auch später in Oppau bestätigt werden konnte.

Die Befunde der verschiedenen Oppauer Bearbeiter gingen aber nun dahin, daß weder die nach Amerika gelangten Kontaktsendungen, ja nicht einmal die noch von früher vorhandenen Proben des Kontakts A 69 mit synthetischem Gasgemisch befriedigend arbeiteten. Die Lebensdauern waren ungenügend. Im Besonderen erwiesen sich die Kontakte bisweilen als sehr empfindlich gegenüber bisher noch nicht beobachteten Verunreinigungen des Bombenacetylene (vgl. die Tätigkeitsberichte des Ammoniak-Labor. Nr. 4, 5 und 10), ja schienen bereits durch Acetaldehyd selbst vergiftet zu werden (vgl. Labor.-Ber. 1324, S. 7-16 und Aktennotiz Dr. Stadler vom 30.1.34, S. 1 und 2).

Ohne auf die geäußerten Hypothesen, die alle ebenso wie die schlechten Lebensdauern mit unseren früheren Versuchen und

Angaben im Widerspruch stehen,¹⁾ näher eingehen zu wollen, sei ausdrücklich hervorgehoben, daß, wie ich nach meiner Rückkehr von Baton Rouge bestätigen mußte, sowohl bei den nach U.S.A. abgegangenen als auch bei von mir neu hergestellten Kontakten die schlechten Lebensdauern vorhanden waren; diese hatten sich in der Baton Rouge Anlage nur nicht deutlich äußern können, da dort die vergiftende Wirkung des Lichtbogenacetylene alle anderen Erscheinungen verdeckte. Das von den früheren Ergebnissen so abweichende Verhalten der A 69-Kontakte war nur so zu erklären, daß bei der Ausarbeitung des Kontaktes etwas für die katalytische Wirksamkeit Wichtiges übersehen oder nicht erkannt worden war. Um dieses aufzuklären, wurden als Nebenarbeit zu anderen Arbeiten die im folgenden näher beschriebenen und auf Blatt I wiedergegebenen Versuche ausgeführt:

Die Versuchsanordnung war im wesentlichen die gleiche wie die im Labor.-Bericht Nr.1257 als Versuchsanordnung III skizzierte, nur wurde vor den Kontakt (20 g auf 100 cm erbsengroße Bimssteine in 10-15 cm hoher Schicht bzw. 50 cm kompakter Kontakt = 6-7 cm Schicht) eine 10 - 20 cm lange Bimssteinvorheisszone gelegt und damit erreicht, daß die ganze Kontaktschicht bis auf wenige Prozent die gleiche Temperatur (350°, in der Kontaktmitte gemessen), aufwies. Die Gasmenge war 8 ltr. 14-18 %iges C_2H_2 (synthetisches Gemisch + 10 g Wasserdampf pro Stunde).²⁾

Bei der späteren technischen Kontaktherstellung war lediglich das Auskochen des Al_2O_3 mit verdünnter Schwefelsäure fortgelassen worden; doch hat diese Maßnahme, wie auch von anderer Seite festgestellt wurde, auf die Kontaktlebensdauer keinen besonderen Einfluß (Blatt I, 00 9 und 00 11).

1) Bei den Versuchen mit konzentriertem Acetylen sind in Dauerversuchen ohne sichtbaren Schaden große Mengen Acetaldehyd im Kreislauf über den Kontakt (200 g/m² Gas) gefahren worden (Labor.-Bericht 1258, S.10-11 und 1299, S.15, 25-26).

2) Das aus Bomben entnommene C_2H_2 wurde wie im Labor.-Bericht 1324, S.5-6, gereinigt.

Einem wertvollen Anhaltspunkt hätte ein Vergleich der Kontaktanalysen liefern können. Leider liegen fast gar keine vollständigen Analysen der ersten A 69-Kontakte vor. Glücklicherweise ist aber wenigstens noch eine Notiz verfügbar (Labor.-Bericht Nr. 1280 (Dr. Palm), S. 2, Tabelle 1), aus der hervorgeht, daß wir bei der ersten Herstellung der Kontakte ein Natriumwolframat (Na_2WO_4 crud., Merck) verwendet haben, das 13,9 % Na_2CO_3 enthielt und in einer Menge von 70 kg auf A 69 (= 220 kg) verarbeitet wurde, während wir später (ab 18.9.30) auf Na_2WO_4 -Sorten übergingen, deren Na_2CO_3 -Gehalt unter 0,4 % lag. Aus der experimentellen Feststellung, daß beim Vorhandensein von Na_2WO_4 und NaCO_3 aus ZnSO_4 -Lösung zunächst ZnCO_3 und erst wenn die Soda verbraucht ist ZnWO_4 gefällt wird, läßt sich ableiten, daß alle die mit dem Na_2WO_4 crud., Merck, hergestellten Katalysatoren neben ZnWO_4 noch freies ZnCO_3 bzw. ZnO enthalten haben müssen, und zwar rund 1,4 Mol. ZnO auf 1 Mol. WO_3 . Solche Kontakte wurden nun durch besonderen Na_2CO_3 -Zusatz zum reinen Na_2WO_4 - sonst wie im Labor.-Bericht 1257, S. 10, beschrieben - hergestellt und ergaben in Laboratoriumsversuchen wieder bessere Lebensdauern (Blatt I, 00 10 und 00 12 gegen 00 9 und 00 11).

Die so gewonnenen Erfahrungen konnten gerade noch für die fällige Kontaktsendung L 11 nach Baton Rouge verwertet werden. Aus einem Einsatz von

250 kg Al_2O_3 , 45 kg $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 58 kg $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 6,5 kg Na_2CO_3 ergab sich ein Kontaktpulver mit folgendem mittleren ZnO - und WO_3 -

Gehalt: $\text{ZnO} = 4,8 \%$ $\text{WO}_3 = 9,8 \%$.

Das Prüfungsergebnis gibt Kurve von A 69/L 11 wieder. Leider ist der Kontakt wegen Stilllegung der Anlage nicht mehr in Betrieb gekommen. Zur besseren Veranschaulichung sind im folgenden alle in Frage kommenden Kontakte mit Analysen, Prüfungsergebnissen u. s. v. noch einmal zusammengestellt:

Kontaktbezeichnung	H ₂ O ₃ -Zusatz bei Herstellung	Analyse			Prüfung mit synthetischem Gasgemisch
		Zn %	WO ₃ %	H ₂ O %	
Probe aus alterm Zustand Dr. Zobel	keiner	2,63	9,03	0,23	-
A 69 L. S. Sendung nach Baton Rouge	"	4,38	11,15	1,12	Abfall nach 12 Tagen ¹⁾
" L. 4 " " "	"	4,68	12,00	1,11	-
" L. 5 " " "	"	4,80	12,73	1,07	-
" L. 6/7 " " "	"	5,00	12,64	0,62	Abfall nach 12 Tagen ¹⁾
" L. 8 " " "	"	4,03	11,22	0,97	-
" L. 9 " " "	"	4,78	13,9	1,00	Abfall nach 12 Tagen
" L. 10 " " "	"	4,32	14,4	0,97	-
" L. 11 " " "	H ₂ O ₃ -Zusatz	4,8	9,8	1,29	Kein wesentlicher Abfall nach 30 Tagen
OC 9 in O-pase hergestellt	keiner	4,5	12,1	1,05	Abfall nach 12 Tagen
OC 10 " " "	H ₂ O ₃ -Zusatz	4,8	7,5	1,23	schwacher Abfall nach 30 Tagen
OC 11 " " "	keiner	4,5	12,1	1,05	Abfall nach 12 Tagen
OC 12 " " "	H ₂ O ₃ -Zusatz	4,8	7,5	1,23	schwacher Abfall nach 30 Tagen
OC 20 " " "	"	5,7	12,8	1,23	Abfall nach 12 Tagen
OC 4 in Baton Rouge hergestellt	Fällungskontakt	14,2	33,1	1,22	Trotz doppelter Belastung kein Abfall nach 30 Tagen

Aus dieser Übersicht ergibt sich in Verbindung mit den Kurven des Blattes I, daß mit dem Kontakt A 69 nur dann gute Lebensdauern erreicht werden, wenn auf 1 Mol WO₃ mindestens 1,4 Mole ZnO vorhanden sind. Alle nach Baton Rouge gegangenen Kontaktlieferungen - ausgenommen die Lieferung L 11, die ja nicht mehr in Betrieb kam - wiesen nicht dieses ZnO-WO₃-Verhältnis auf und haben, wie wir jetzt wissen, aus diesem Grunde bei der Prüfung mit Synthesegas keine Lebensdauern ergeben.

Eine besondere Überraschung sowohl hinsichtlich Ausbeute als auch Lebensdauer bot das mit OC 4 „Fällungskontakt“ bezeichnete, in Baton Rouge auf Grund von Adsorptionsmessungen hergestellte und aus Al₂O₃-ZnWO₄ bestehende Kontaktpräparat, das, wie schon die Bezeichnung andeutet, durch Aufeinanderfüllen von Al(OH)₃ und ZnWO₄ erhalten worden war und nach unseren früheren Anschauungen (vgl. Labor.-Ber. 1283, S. 1-5) eigentlich nicht besonders hätte arbeiten sollen.

¹⁾ Vergl. Aktennotiz Dr. A. Schepfermann v. 30.10.34.

Unter diesen Umständen wurden weitere Versuche mit dem Kontakt A 69 unterlassen, zumal ja die hauptsächlichsten Widersprüche ihre Aufklärung gefunden hatten, und ausschließlich dieser neue viel versprechende Kontakttyp zum Gegenstand eingehender Untersuchungen gemacht.

Über die Herstellung der „Fällungskontakte“ ist folgendes zu sagen: Die Ausgangsstoffe waren $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Rheinmetall, Charlottenburg), $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und Na_2CO_3 „reinst, wasserfrei“. Die Fällung wurde bei $80-90^\circ$ innerhalb 10-30 Minuten unter Rühren vorgenommen. Danach wurde noch 1 Stunde bei derselben Temperatur gerührt und abgesaugt; nach dem Auswaschen (auf SO_4^{2-} -Freiheit) wurde der Niederschlag noch zweimal mit Wasser je 1 Stunde bei $80-90^\circ$ wieder aufgerührt. In den meisten Fällen betrug der Na_2O -Gehalt der so hergestellten Kontakte weniger als 0,1 %. Die bei 150° getrocknete Masse kam zu Körnern von 2-5 mm gebrochen in einer Menge von 50 cem in den Kontaktofen. Die Fällungsweise wurde wie folgt variiert:

- 1) Zum Na_2CO_3 zuerst $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dann Na_2WO_4 , zum Schluß $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ gegeben,
- 2) Getrennt $\text{Al}(\text{OH})_3$ und ZnWO_4 gefällt, beide Fällungen verrührt,
- 3) Zum Gemisch von $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Gemisch von $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ gegeben,
- 4) Zum Gemisch von $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ Gemisch von $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ gegeben.

Die besten Ergebnisse gab bis jetzt Methode 4); sie wurde dann ausschließlich (ab OC 30) benutzt. Die Röntgenaufnahmen zahlreicher Proben lieferte immer das gleiche: Vor Gebrauch amorph, nach Gebrauch - ob mit gereinigtem oder rohem Lichtbogen gas, war gleichgültig - nur γ - Al_2O_3 -Gitter und kein ZnWO_4 -Gitter, so daß sich auch

in dieser Hinsicht der neue Kontakttyp vom früheren A 69 unterscheidet, bei dem gerade eine Kristallisation des $ZnWO_4$ für die Dauerwirksamkeit nötig schien (vergl. Labor.-Bericht Nr.1323, Dr.Brill und Dr.A.Scheuermann).

Bewußt gewähltes Arbeitsziel der Versuche mit dem neuen Fällungskontakttyp war, zum ersten Male die Gasreinigungsschwierigkeiten von der Kontaktseite her zu lösen und einen weniger giftempfindlichen Katalysator heranzuzüchten, der zum mindesten mit dem hiesigen durch Ölwäsche gereinigten Lichtbogenacetylen einwandfrei arbeitete. Darum fanden alle Prüfungen auf Aktivität und Lebensdauer ausschließlich mit dem in Oppau zur Verfügung stehenden technischen Lichtbogenacetylen (ca. 18 %iges C_2H_2 aus Propan, Leuna) statt.

Die weiter oben mitgeteilte Feststellung, wonach überschüssiges ZnO (Mol ZnO : Mol $WO_3 > 1$) den alten A 69-Kontakt merklich stabilisiert, wurde auch hier im Auge behalten. In der Tat läßt sich durch Steigerung des freien ZnO dem Fällungskontakt eine merklich erhöhte Widerstandskraft sogar gegen die vergiftende Wirkung des ungereinigten Lichtbogenacetylen geben (vergl. die Kurven auf Blatt II); jedoch hat diese einseitige Vermehrung des freien ZnO auch unerwünschte Nebenwirkungen wie erhöhte Essigsäurebildung und damit schlechtere Aldehydausbeuten, längere Anlaufzeit usw. zur Folge, Dinge, die bei reineren Gasen in erhöhtem Maße auftreten¹⁾, so daß im ganzen gesehen durch diese einfache Maßnahme kein wesentlicher Fortschritt zu erzielen ist. Bei geeignetem Verhältnis der

1) Ganz allgemein wirken sich die Gifte zunächst in einer Verkürzung der Anlaufzeit, d.h. schnelleres Unwirksammachen des Katalysators für Nebenreaktionen aus, so daß z.B. die hier mitgeteilten Kontakte mit Synthesegas z.T. recht lange Anlaufzeiten haben.

Zusammenfassung.

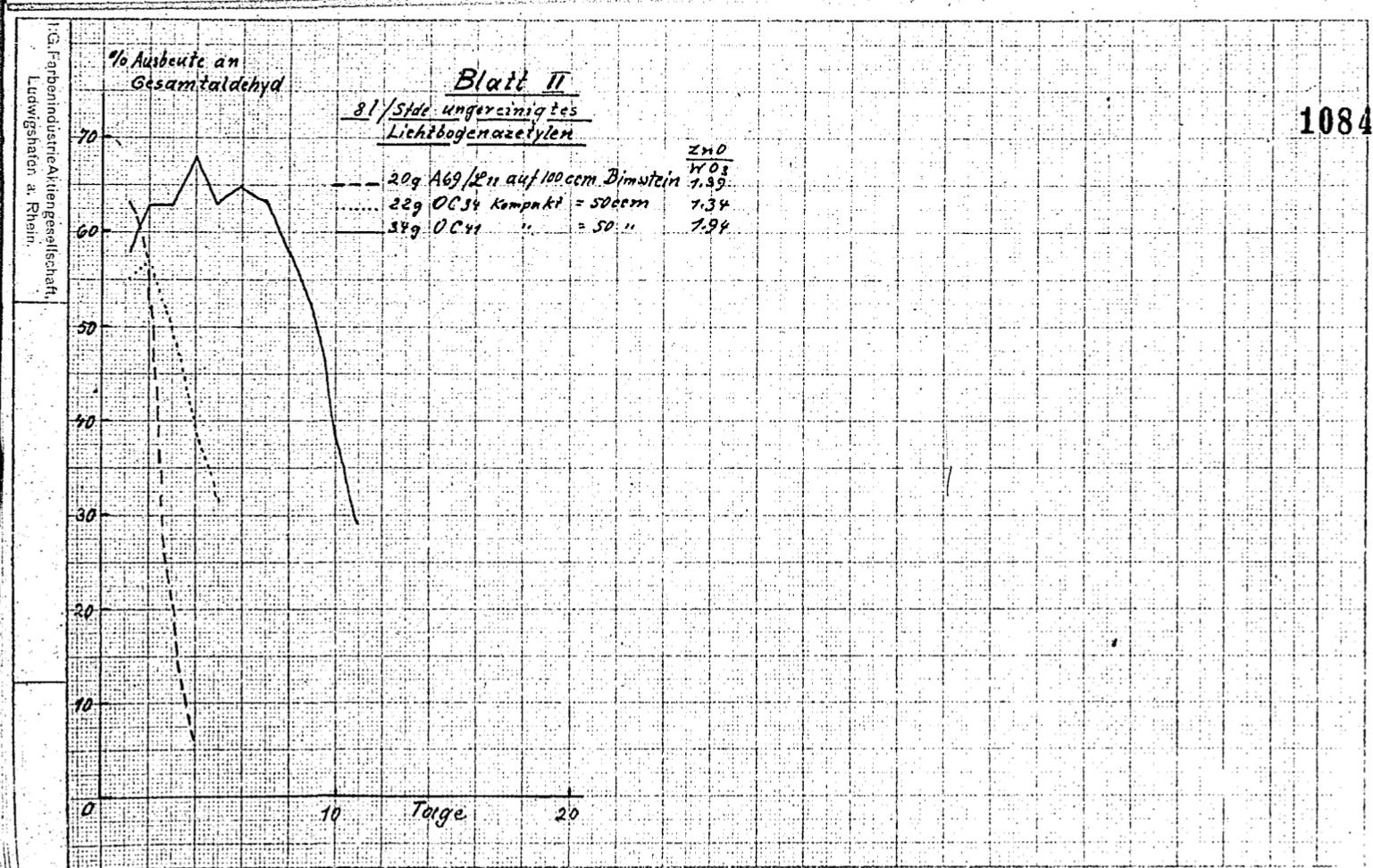
1.) Es wird durch Versuche mit verdünnten (ca. 15 %) Bombnacetylen dargetan, daß der $Al_2O_3-ZnWO_4$ -Kontakt zur Erzielung einer genügenden Dauervirkung noch freies ZnO enthalten muß. Diese Tatsache ist früher übersehen worden, indem nachweislich die ersten 300 kg A 69-Kontakt mit 14 % Soda enthaltendem Na_2WO_4 hergestellt wurden und so ungewollt von sich aus die nötige Menge freies ZnO (auf 1 Mol $ZnWO_4$ 0,4 Mole ZnO) bekommen haben. Beim späteren Übergehen auf reinere Na_2WO_4 -Sorten (Sodagehalt unter 0,4 %) haben sich so zwangsläufig Kontakte mit anormalen Eigenschaften ergeben, wodurch die in Oppau bei der Nachprüfung mit synthetischem Gaggensch erzielten schlechten Ergebnisse verständlich werden. Für die Resultate in Baton Rouge waren diese Verhältnisse jedoch ohne Bedeutung, da, wie sich nun auch in Oppau durch den Versuch zeigen ließ, die Gifte des öl gereinigten Lichtbogenacetylen bereits genügen, um Kontaktunterschiede nicht mehr zur Wirkung kommen zu lassen.

2.) Versuche, zum ersten Male die Gasreinigungsfrage auch von der Kontaktseite her zu lösen, haben zu einem weniger giftempfindlichen, ebenfalls als $Al_2O_3-ZnO-WO_3$ bestehenden Katalysatortyp geführt, der durch gemeinsame Fällung der Komponenten hergestellt wird. Einige Vertreter hiervon zeigen mit normaler öl gereinigtem Lichtbogenacetylen aus Leuchtpropan bei konstanter 75 %iger Ausbeute eine Lebensdauer von 60 Tagen (ohne Regeneration) und übertreffen damit bereits den Phosphatkontakt hinsichtlich der Lebensdauer bei der Verarbeitung technischer Gase. Die Resultate scheinen noch weiter verbesserungsfähig.

Vorliegende Untersuchung wurde als Nebenarbeit in der Zeit vom 1.6.35 bis 1.4.36 ausgeführt und wegen anderweitiger Beschäftigung abgebrochen.

Zusatz
zum G.H.

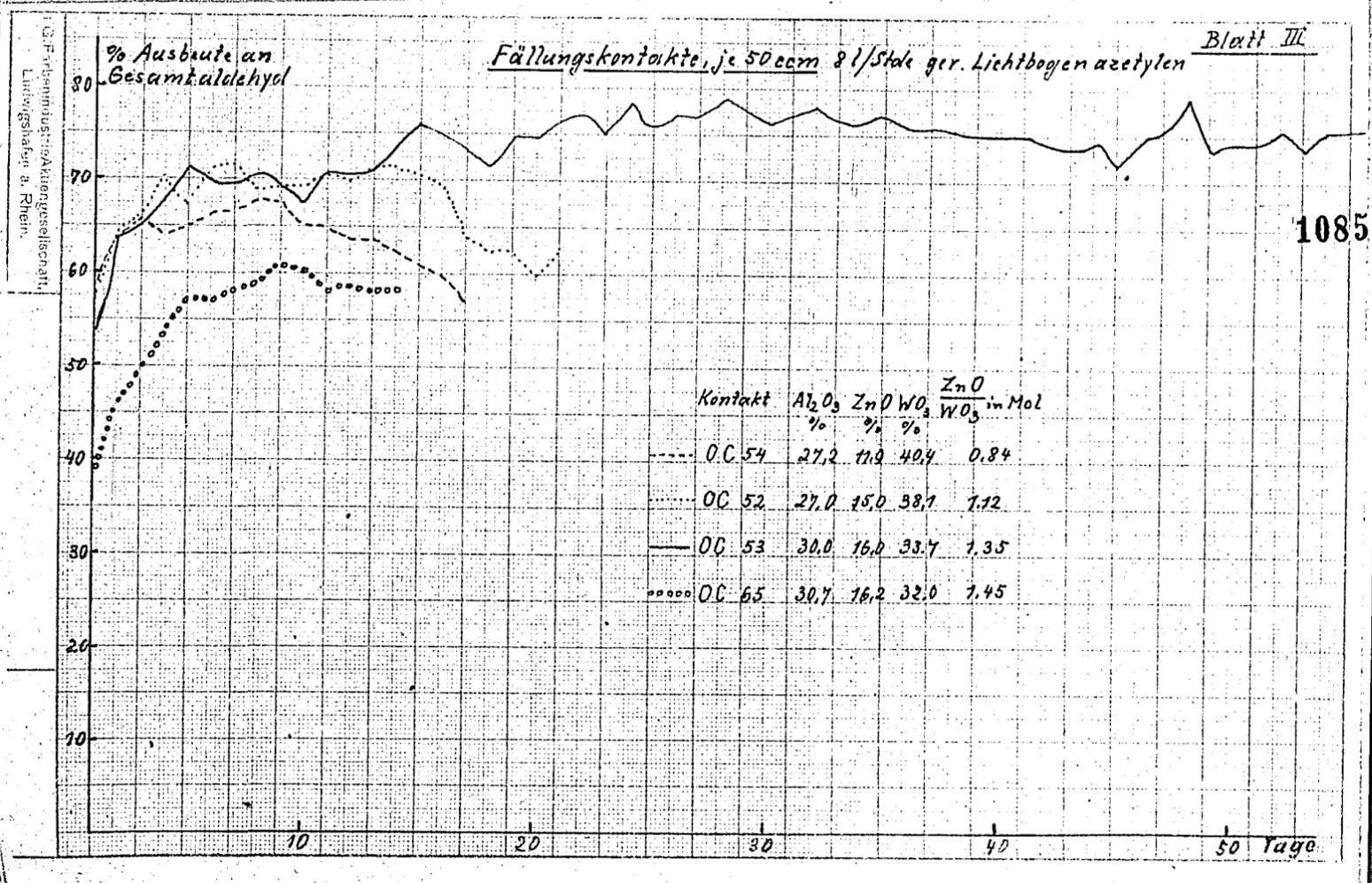
1083



SAPF E

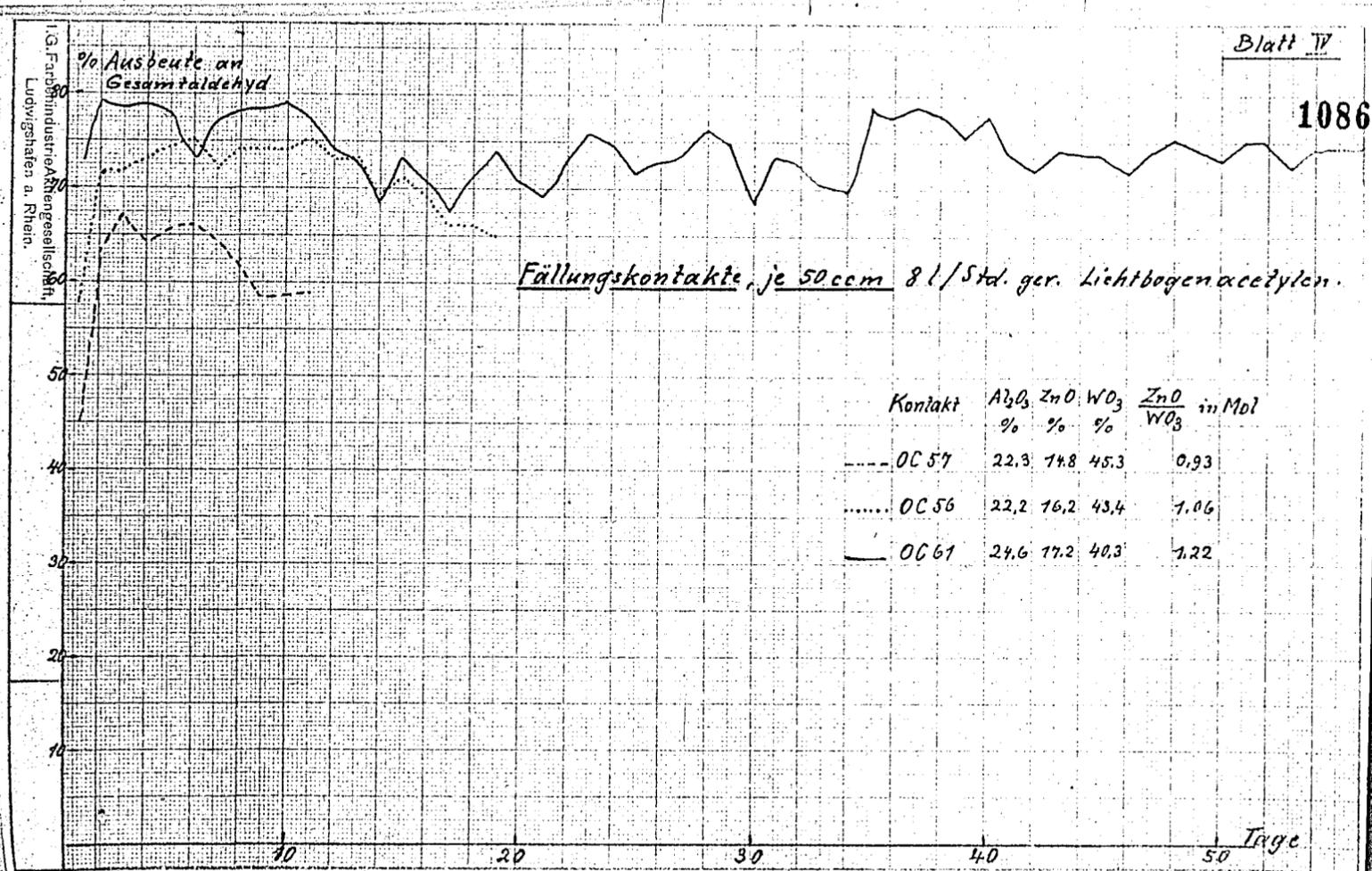
REFETYA
FILM

1084



I.G. Farbenindustrie-Aktiengesellschaft,
 Ludwigshafen a. Rhein.

1022



1089

% Ausbeute an
Gesamtaldehyd

Blatt V

1087

Fällungskontakte, je 50 ccm 8 l/Std. ger. Lichtbogenacetylen

Kontakt	Ag ₂ O %	ZnO %	H ₂ O %	ZnO in Mol H ₂ O
--- O.C. 59	17,5	18,5	48,6	1,09
..... O.C. 58	17,6	20,0	46,2	1,23
— O.C. 63	18,0	20,3	42,8	1,35

10

10

20

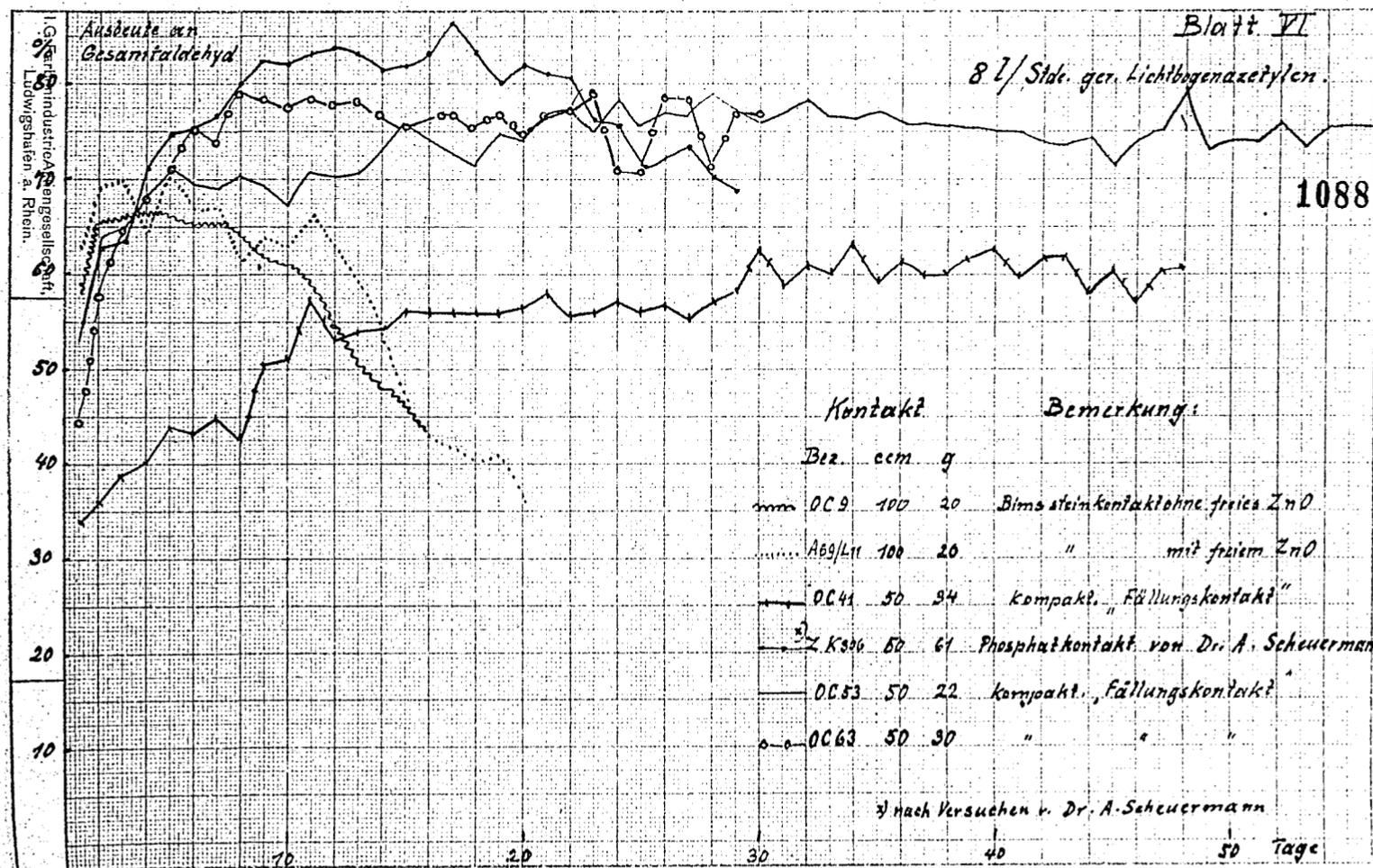
30

40

50

Tage

1088



Bur Johann v. Malsbenden
Ammoniaklaboratorium Oppau

Laboratoriumsbericht Nr. *1488*

vom 2. Juni 1936

1089

Dr. Sachsse

Über die Reaktion von Wasserdampf mit
Kohlenwasserstoffen.

Über die Reaktion von Wasserdampf mit Kohlenwasserstoffen.

Über die Reaktion von Wasserdampf mit Kohlenwasserstoffen in Anwesenheit von Katalysatoren liegen umfangreiche Erfahrungen vor, deren Ergebnis zeigt, daß man meistens Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf ohne Verrufung des Katalysators zu Kohlenoxyd und Wasserstoff bei etwa 700° im technischen Maßstab umsetzen kann¹⁾. Diese Versuche sagen jedoch nichts darüber aus, ob die Kohlenwasserstoffe auch in Abwesenheit von Katalysatoren homogen mit Wasserdampf reagieren können. Nun tritt bei den unvollständigen Verbrennungen ein Gemisch von Wasserdampf und Kohlenwasserstoffen auf, und es besteht die Frage, wie weit dieser Wasserdampf die Kohlenwasserstoffe, hier meist unerwünscht, zersetzt. Es besteht ebenfalls eine unerwünschte Reaktionsmöglichkeit zwischen Wasserdampf und Kohlenwasserstoffen beim Abschrecken derselben durch Einspritzen von Wasser.

Um einen Beitrag zur Klärung dieser Fragen zu geben, wird im folgenden über Versuche berichtet, die die Reaktion von Wasserdampf mit Methan, Äthan, Propan, Äthyl^{Acetylen} und Kohlenstoff zum Gegenstand haben. Untersucht wurde bei hohen Temperaturen, über 800°, in Abwesenheit von Katalysatoren. Es werden weiterhin die entsprechenden Gleichgewichte auf Grund neuerer Daten berechnet.

Das Resultat der Untersuchung sei vorweggenommen:

Eine homogene Reaktion zwischen den einzelnen Kohlenwasserstoffen

1) Siehe die Ammonlaborberichte von G. Wietzel, Hennicke und Schiller, Ber. Nr. 242, 719, 1086, 819, 826, 1100 u. a.

fen und Wasserdampf konnte in keinem Falle festgestellt werden. Es ergibt sich vielmehr mit großer Wahrscheinlichkeit, daß die Kohlenwasserstoffe zunächst unter Rußabscheidung zerfallen, und daß sich der Ruß sekundär mit Wasserdampf zu Kohlenoxyd und Wasserstoff umsetzt. Jedonfalls wirkt der Wasserdampf in keinem Falle auf die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe beschleunigend ein, es konnte im Gegenteil ein deutlich hemmender Einfluß des Wasserdampfes festgestellt werden.

Gleichgewichtsberechnungen.

Folgende Gleichgewichte wurden berechnet beziehungsweise nachgerechnet:

- 1) $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3 \text{H}_2 - 49.37$
- 2) $\text{C}_2\text{H}_6 + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{CO} + 5\text{H}_2 - 83.00$
- 3) $\text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{CO} + 4\text{H}_2 - 50.72$
- 4) $\text{C}_2\text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{CO} + 3\text{H}_2 - 8.25$
- 5) $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2 - 31.24.$

Die Resultate für die Reaktionen 1), 2), 3) und 5) sind in Figur 1 - 4 dargestellt. Auf eine analoge Darstellung des Gleichgewichtes 4) wurde verzichtet, da dasselbe von Zimmertemperatur an aufwärts ganz auf der Kohlenoxydseite liegt. Schon bei 25° C beträgt der Acetylengehalt nur noch etwa 1 %. Entsprechend dem endothermen Charakter der Reaktion verbessert sich der Acetylengehalt noch mit fallender Temperatur, aber erst bei -150° sind 21 % C_2H_2 im Gleichgewicht vorhanden. Dieser Befund zeigt, daß es nicht möglich ist, aus Kohlenoxyd und Wasserstoff Acetylen¹⁾ herzustellen. Hodwall¹⁾, der über die Gewinnung von einigen

¹⁾ Hodwall Z. phys.Chem. Bd.30, 280, 1935.

Prozenten C_2H_2 aus CO und H_2 über Nickelkontakten bei etwa 300° berichtet, muß sich bezüglich dieser Ausbeuten geirrt haben.

Die Reaktion von Propan mit Wasserstoff wurde mangels geeigneter Daten nicht berechnet, es läßt sich jedoch auch ohne Rechnung sagen, daß die Kurve ähnlich der Äthan-Wasserstoffkurve verläuft, im ganzen bei tieferer Temperatur, und zwar zwischen der Äthan-Wasserstoffkurve und der Äthylen-Wasserstoffkurve.

Bei den übrigen Gleichgewichten ließ sich die Rechnung exakt durchführen, die Unsicherheit bezüglich der prozentualen Zusammensetzung des Gleichgewichtgemisches beträgt nur wenige Prozente. Die erforderlichen Daten für Kohlenstoff, Methan, Äthan, Äthylen und Acetylen sind im Bericht 1416 ausführlich diskutiert. Auch die Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen auf Grund der freien Bildungsenergien wurde hier in der gleichen Weise durchgeführt, wie dort beschrieben. Für die freie Energie von CO wurden die Werte von Clayton und Giauque¹⁾ verwendet, für die von Wasser die Daten von Gordon²⁾.

Nachdem die Rechnungen gezeigt haben, daß in allen Fällen bei hohen Temperaturen Kohlenoxyd-Wasserstoff thermodynamisch stark begünstigt ist gegenüber dem Kohlenwasserstoff-Wasserdampf-gemisch, wurden weiterhin Versuche zur Kinetik dieser Reaktion bei hohen Temperaturen in Abwesenheit von Katalysatoren ausgeführt.

1) Clayton und Giauque Journ. Am. chem. Soc. 54, 2610, 1932.

2) Gordon, J. Chem. Phys. 2, 65, 1934.

Kinetische Versuche zur Umsetzung von Kohlenwasserstoffen
mit Wasserdampf.

Es wurden die Zerfallprodukte ermittelt, die bei der Zersetzung von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart und Abwesenheit von Wasserdampf entstehen. Das Gasgemisch wurde zu diesem Zwecke durch ein, in einem elektrischen Ofen befindliches Pythagorasrohr geschickt. Die Temperatur wurde bei den Versuchen so hoch wie möglich gewählt, die obere Grenze ist durch die Verstopfung des Rohres gegeben. Die Beimischung von Wasserdampf geschah in der Weise, daß der Kohlenwasserstoff vor Eintritt in den Ofen durch ein auf 80° gehaltenes Gefäß mit Wasser strömte. Mit Stickstoff durchgeführte Leerversuche ergaben, daß das so hergestellte Reaktionsgemisch ca. 30 % Wasserdampf enthielt.

Einen Überblick über die Resultate gibt Tabelle 1. Die Versuche ergaben zunächst, daß der Wasserdampf in keiner Weise die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe beschleunigt. Ja, das Gegenteil ist der Fall. Die Temperatur, bei der sich das betreffende Rohr nach etwa 5 Minuten verstopft, konnte in Gegenwart von Wasserdampf beträchtlich in die Höhe gesetzt werden (um 40° bis 70° bei den einzelnen Kohlenwasserstoffen). Das zeigen z.B. die am Acetylen und Äthylen gewonnenen Zahlen der Tabelle 2. Auch der Rostgehalt an Kohlenwasserstoffen ist in Gegenwart von H₂O unter sonst gleichen Bedingungen häufig größer, wie Tabelle 1 zeigt.

Zum Teil mag für die Erscheinung die Tatsache verantwortlich sein, daß im Gemisch mit Wasserdampf der Partialdruck des Kohlenwasserstoffes geringer ist. Auf keinen Fall kann aber der Verdünnungseffekt die größere Beständigkeit der Kohlenwasser-

stoffe ausschließlich erklären, da die Verdünnung die Zeit bis zur Verstopfung um Größenordnungsmäßig 30 % verlängern kann, eine Temperatursteigerung von 50° entspricht aber einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit um ein Vielfaches. Es ergibt sich also die Tatsache, daß die Anwesenheit von Wasserdampf einen hemmenden Einfluß auf die Zersetzung von Kohlenwasserstoffen ausübt.

Aus Tabelle 1 ersieht man weiterhin, daß der Wasserdampf erst in Reaktion tritt, wenn der Kohlenwasserstoff schon weitgehend zerfallen ist. Bei den Temperaturen, bei denen der Zerfall einsetzt, bei denen Wasserstoff im Reaktionsgas auftritt, und gleichzeitig Rauchbildung und Rußabscheidung merkbar wird, ist Kohlenoxyd im Endgas in der Regel noch kaum nachweisbar.

Diese Tatsachen legen folgenden Mechanismus nahe:

Der Kohlenwasserstoff zerfällt zunächst unter Abscheidung von Ruß. Mit diesem Ruß reagiert der Wasserdampf sekundär unter Bildung von Kohlenoxyd und Wasserstoff. Gleichgewichtskurve ^{Fig. 5} zeigt, daß diese Reaktion in unserem Temperaturgebiet möglich ist.

Mit Hilfe dieser Vorstellung kann man nun auch die hemmende Wirkung des Wasserdampfes auf den Zerfall verstehen. Es ist eine bekannte Tatsache, daß Kohlenwasserstoffzerfall (wenigstens in Rohren aus keramischem Material) autokatalytisch ist, in dem Sinne, daß der zunächst abgeschiedene Kohlenstoff den weiteren Zerfall katalysiert. Indem der Wasserdampf die ersten Spuren des sich abscheidenden Kohlenstoffes verzehrt, wird die Rohrwand länger kohlenstofffrei gehalten, und dadurch die katalytische Zersetzung des Kohlenwasserstoffes unterdrückt.

Zur Prüfung dieser Vorstellung wurde Acetylen sowie Äthyl-
2

mit Wasserdampf gemeinsam zersetzt, und nach einiger Zeit, ohne Unterbrechung des Versuches der Kohlenwasserstoff durch Stickstoff ersetzt. Reagiert der Wasserdampf wirklich mit dem Kohlenstoff an der Wand, und nicht mit dem Kohlenwasserstoff, so sollte auch in Abwesenheit des Kohlenwasserstoffes die Bildung von Kohlenoxyd mit dem an der Wand einmal vorhandenen Kohlenstoff noch eine Zeitlang vonstatten gehen. Tabelle 3 zeigt das Resultat dieses Versuches. Beim Stickstoffversuch findet sich etwas weniger Kohlenoxyd im Endgas. Aber der Unterschied ist nicht sehr groß, und erklärt sich wahrscheinlich schon allein durch die Tatsache, daß keine kontinuierliche Kohlenstoffnachlieferung vorhanden ist, sodaß die Wand an Kohlenstoff verarmt. Allenfalls könnte man noch annehmen, daß der Kohlenstoff im statusnascenti reaktionsfähiger ist, als nach einiger Alterung an der Wand. Erheblich kann jedoch der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit auf keinen Fall sein, da sonst eine sehr viel stärkere Verminderung der Kohlenoxydkonzentration bei Abwesenheit des Kohlenwasserstoffes eintreten sollte. Auch zeigt sich hier kein Unterschied im Verhalten von Acetylen und Äthylen, obwohl der abgeschiedene Kohlenstoff ein verschiedenes Aussehen bei den beiden Kohlenwasserstoffen hat. Der des Acetylens ist ganz locker, rußartig, der des Äthylens ist fester, mehr graphitisch. Bezüglich der Reaktionsfähigkeit findet sich hier jedoch kein wesentlicher Unterschied.

Die Versuche haben gezeigt, daß die Bildung von Kohlenstoff in der Regel schneller von statton geht, als der Verzehr durch den Wasserdampf. Für die katalytische Einstellung der Eingangs berechneten Gleichgewichte bei tieferen Temperaturen wird es also

wesentlich sein, daß die kohlenstoffvorzehrende Reaktion am Katalysator schnell oder gleichschnell von statten geht, als die kohlenstoffbildende. Entsprechend der besonderen Natur des Katalysators kann hier, im Gegensatz zu den Verhältnissen in keramischem Material, der Kohlenstoff ^{auch} in besonderer Form, adsorptiv gebunden, als Carbid oder sonst wie vorliegen.

Zusammenfassung.

Die Reaktion von Wasserdampf mit Methan, Äthan, Propan, Äthylen und Acetylen wird experimentell zwischen 800° und 1300°C in Abwesenheit von Katalysatoren untersucht. Die entsprechenden Gleichgewichte werden thermodynamisch berechnet. Es ergibt sich, daß der Wasserdampf mit den Kohlenwasserstoffen homogen überhaupt nicht reagiert. Die Bildung von Kohlenoxyd und Wasserstoff geht vielmehr in der Weise von statten, daß der Kohlenwasserstoff zunächst unter Rußabscheidung zerfällt, und daß der Ruß sekundär mit dem Wasserdampf Kohlenoxyd und Wasserstoff bildet.

Es zeigt sich ferner, daß der Zerfall der Kohlenwasserstoffe durch die Anwesenheit von Wasserdampf gehemmt wird. Da der beim Zerfall entstehende Kohlenstoff die weitere Zersetzung der Kohlenwasserstoffe stark katalysiert, läßt sich der Einfluß des Wasserdampfes in der Weise verstehen, daß der sich bildende Ruß sofort bei der Entstehung durch Wasserdampf wieder verzehrt wird, so daß bei Anwesenheit von Wasserdampf die Rohrwand bis zu höheren Temperaturen kohlenstofffrei bleibt.

Hans Sachs

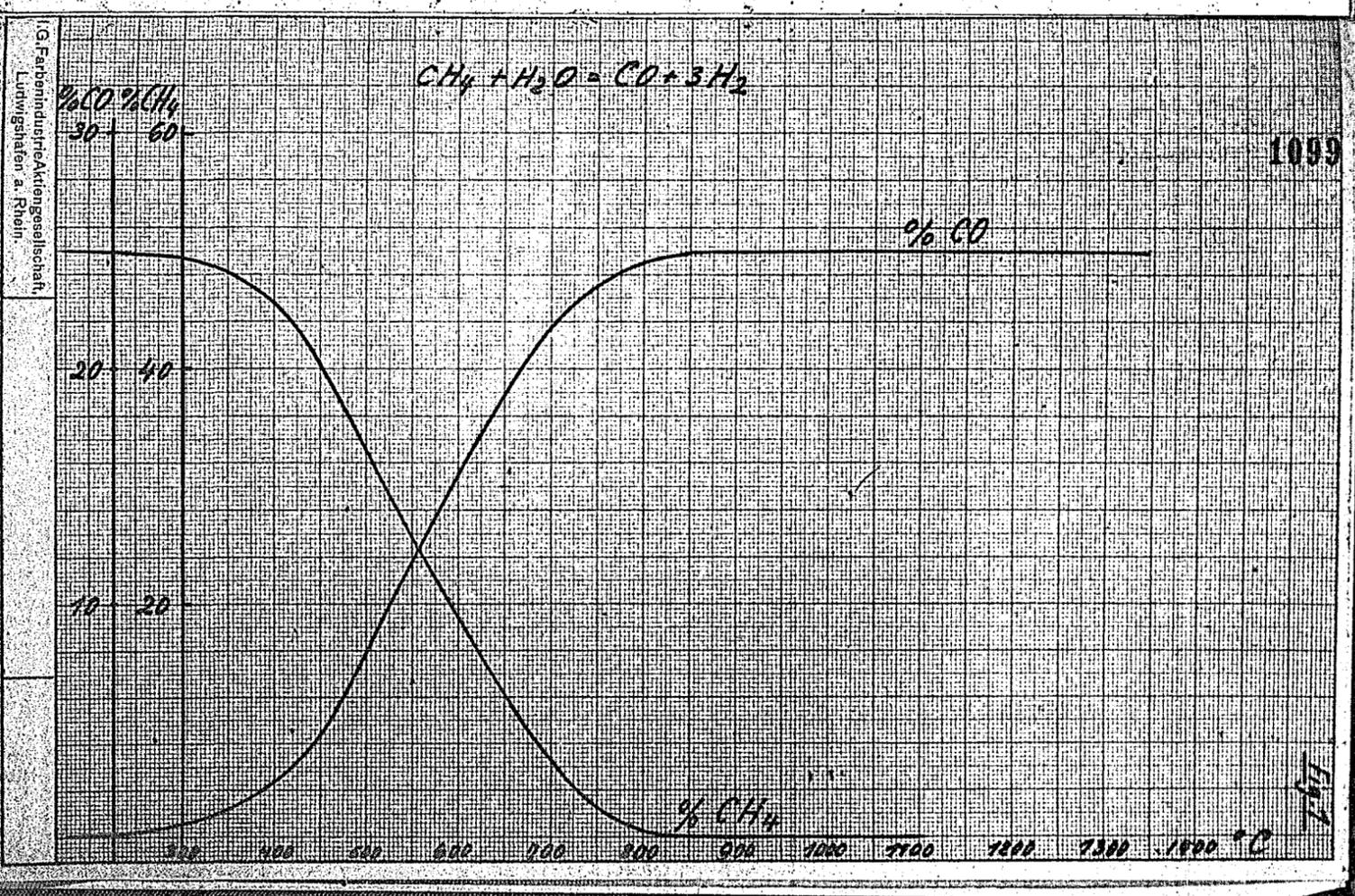
Die Arbeit wurde im April und Mai 1936 in der Gruppe Dr. Klein durchgeführt.

Ke.

Tabelle 1.

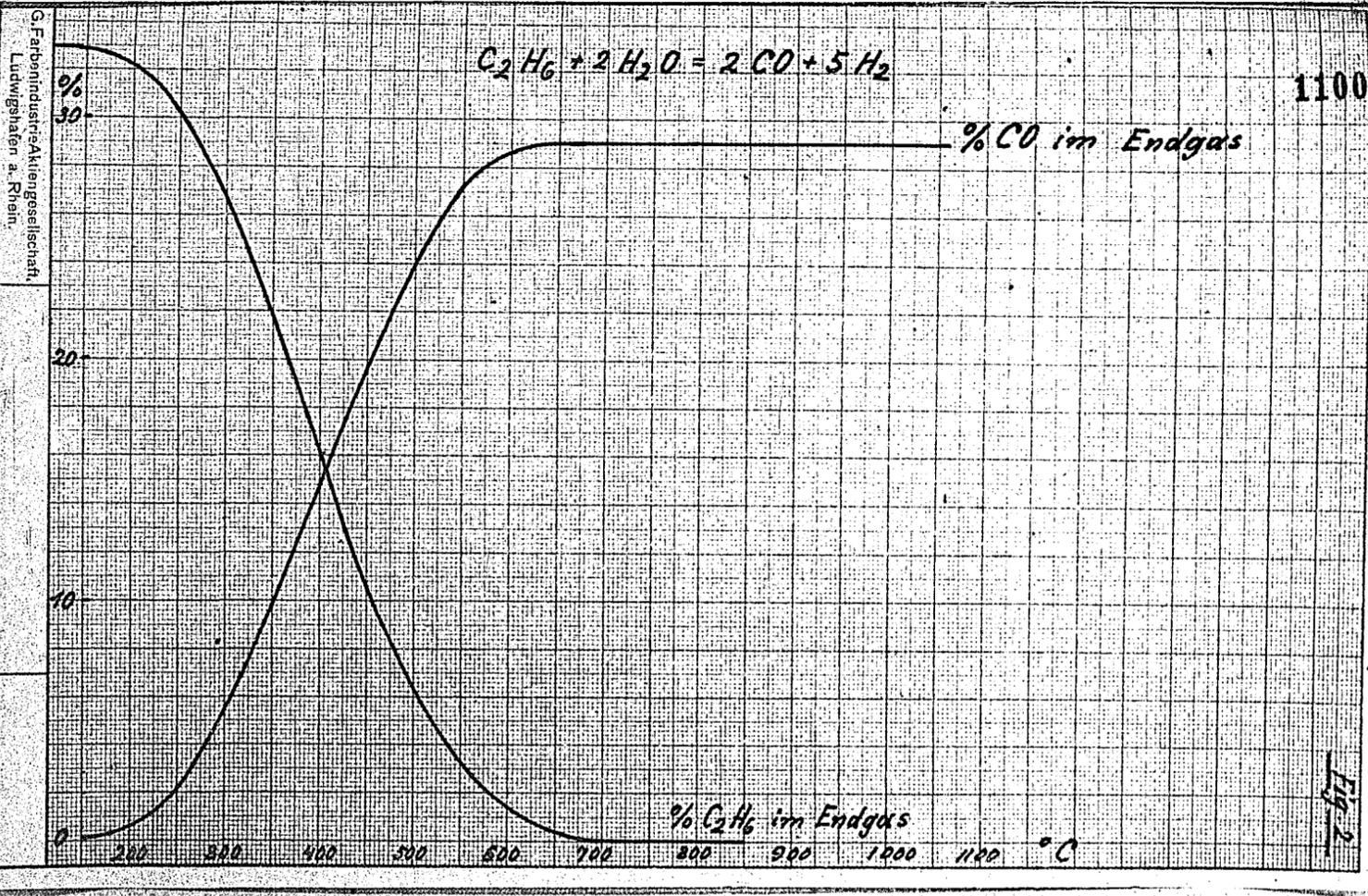
1097

Nr.	Substanz	Rohrdurch- messer mm	Durchsatz Ltr./Std.	Temperatur °C	Endgaszusammensetzung					Ausgang Ltr./Std.
					C ₂ H ₂	C _n H _{2n}	CO	H ₂	Rest	
1	CH ₄	3	50	1260	2,2	0	0	12,8	85	50
2	CH ₄	3	50	1325	5,6	0	0	43,4	51	76
3	CH ₄ + H ₂ O	3	50	1260	1	0	0	6	93	60
4	CH ₄ + H ₂ O	3	50	1325	3	0	2,2	19,8	75	66
5	C ₂ H ₆	3	70	1212	12,6	22,2	0	49,2	18,8	140
6	C ₂ H ₆	3	70	1324	16,4	8,2	0	59,4	16	162
7	C ₂ H ₆ + H ₂ O	3	70	1212	13,4	22,4	1,6	46,4	16	102
8	C ₂ H ₆ + H ₂ O	3	70	1324	18,6	8,4	2,0	57,8	13,2	204
9	C ₃ H ₈	3	100	1316	10	25,0	0	41,4	21,8	234
10	C ₃ H ₈	3	50	1244	14,8	8,6	0	53,2	22,2	116
11	C ₃ H ₈ + H ₂ O	3	50	1179	9,2	28,4	0,6	31,8	29,2	132
12	C ₃ H ₈ + H ₂ O	3	50	1260	15,4	13,4	0,4	45,8	25,2	132
13	C ₃ H ₈ + H ₂ O	3	50	1308	14,8	6,2	0,4	55,0	17,4	132
14	C ₂ H ₂ + H ₂ O	6	50	1010	7	0	5,2	--	--	--
15	C ₂ H ₄	4	80	1146	13,0	22,6	0	45,8	19,6	--
16	C ₂ H ₄ + H ₂ O	4	80	1195	17	25,4	1,8	--	--	--



I.G. Farbenindustrie-Aktiengesellschaft,
 Ludwigshafen a. Rhein.

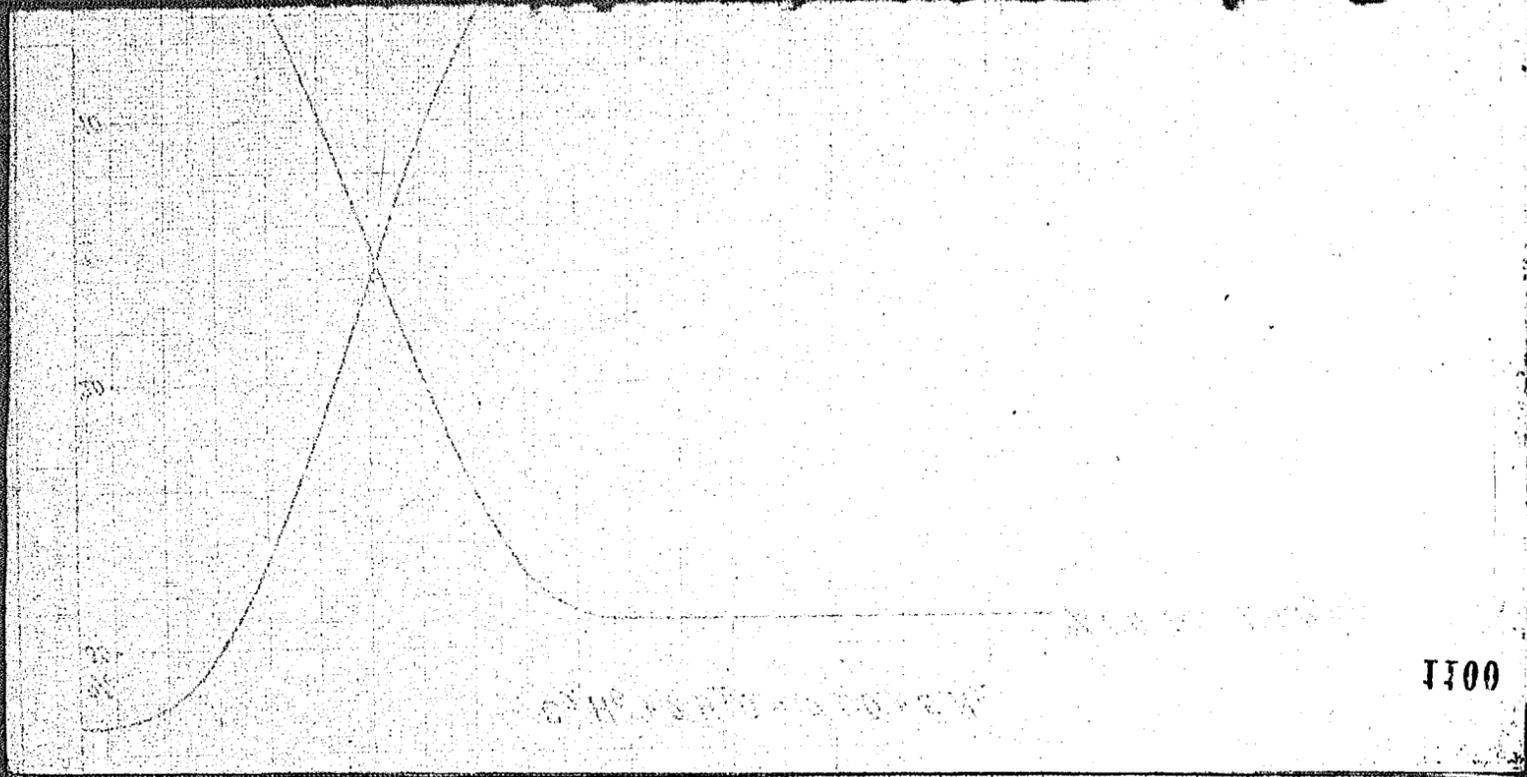
1000



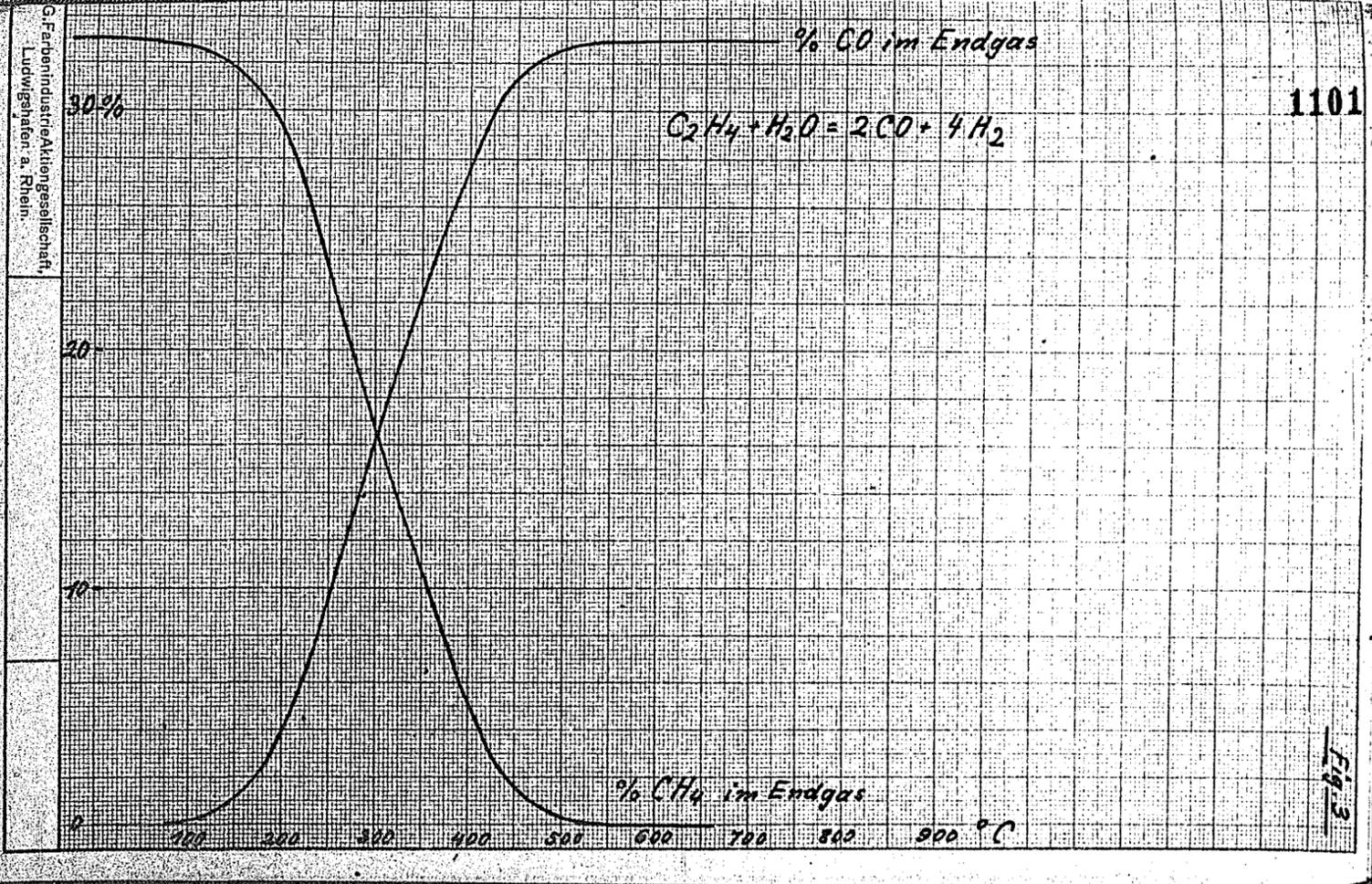
1100

Fig. 2

EASTMAN



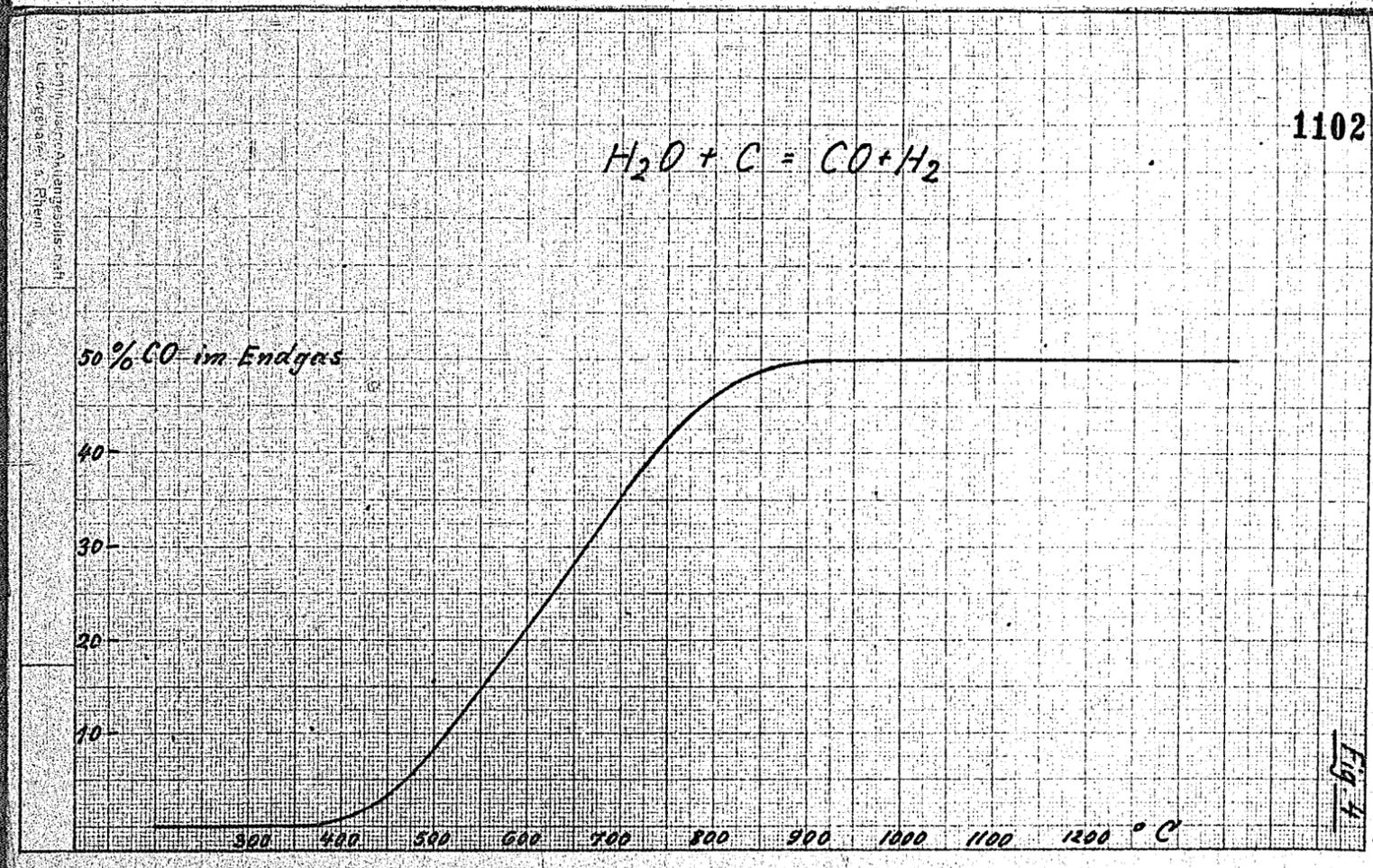
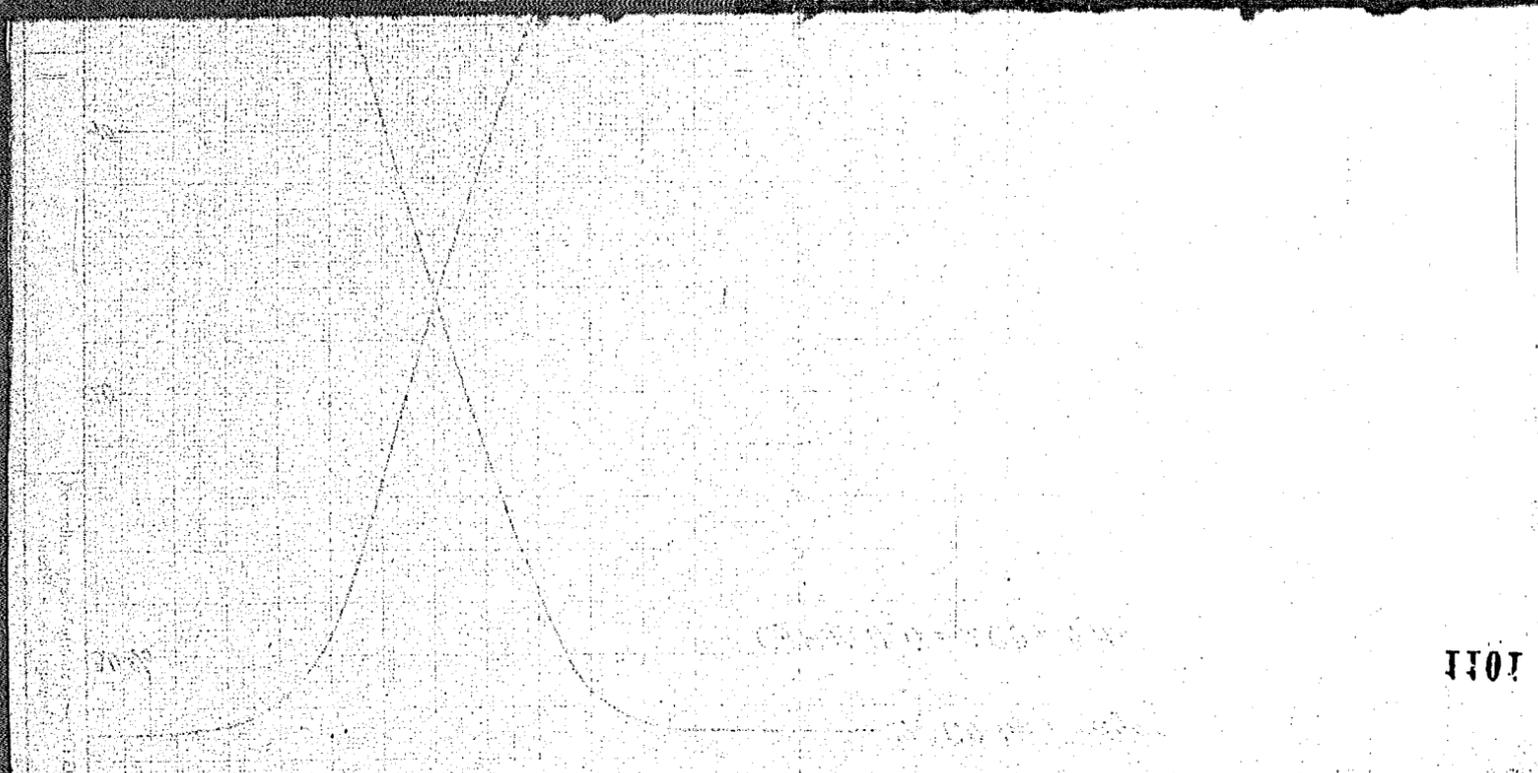
1100



1101

G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen a. Rhein.

Fig. 3



Stickstoff-Bücherei Op.

Labor.Bericht Nr. **1440**
vom 16. Juli 1936.

1103

Dr. Fr. Grassner:

Zur Gewinnung von Brom aus Meerwasser und Salzsolen.

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen am Rhein
Ammoniaklaboratorium Oppau.

den 16. Juli 1936.

Zur Gewinnung von Brom aus Meerwasser und Salzsolen.¹⁾

A. Meerwasser.

I. Durch die Verwendung des sogenannten Ethyl-Fluids, das aus einem Gemisch von 54,5 Gew. Proz. Bleitetraäthyl, 36,4 Gew. Proz. Äthylenbromid und 9,1 Gew. Proz. Monochlornaphtalin besteht, als Zusatz zu Motortreibstoffen hat der Bedarf an Brom in U.S.A. während der letzten Jahre beträchtlich zugenommen; er stieg von etwa 900 to. im Jahre 1924 auf etwa 4000 to. im Jahre 1931. Diese starke Zunahme des Brombedarfs war Veranlassung, dass man sich in U.S.A. mit der Gewinnung des Broms aus Meerwasser eingehend befasste. Die ersten Versuche wurden von der das Ethylfluid herstellenden Ethyl-Gasoline Corporation unternommen; sie rüstete einen besonderen Dampfer „Ethyl“ mit einer grösseren Versuchsanlage zur Gewinnung des Broms aus Meerwasser aus. Das Meerwasser, das durchschnittlich 70 Teile Brom in Form von Magnesiumbromid auf 1 Million Teile Wasser enthält (siehe Tafel 1, S.2), wurde mit Anilin versetzt und dann mit Chlorgas behandelt. Man erhielt unlösliches Tribromanilin, das dann auf Brom weiterverarbeitet wurde.

Ein anderer Weg wurde von der Dow Chemical Company in Midland Mich. beschritten. Das Meerwasser wird mit Chlorgas behandelt und dadurch das Brom in Freiheit gesetzt. Das freie Brom wird durch einen Luftstrom ausgeblasen und in Sodalösung absorbiert. Aus dieser Lösung wird durch Destillation mit Schwefelsäure elementares Brom erhalten, welches mit Äthylen Äthylendibromid bildet (siehe das Reaktionsschema, S.3).

1) Labor. Tgb. Dr. Grassner Nr. 9, S. 143 ff.

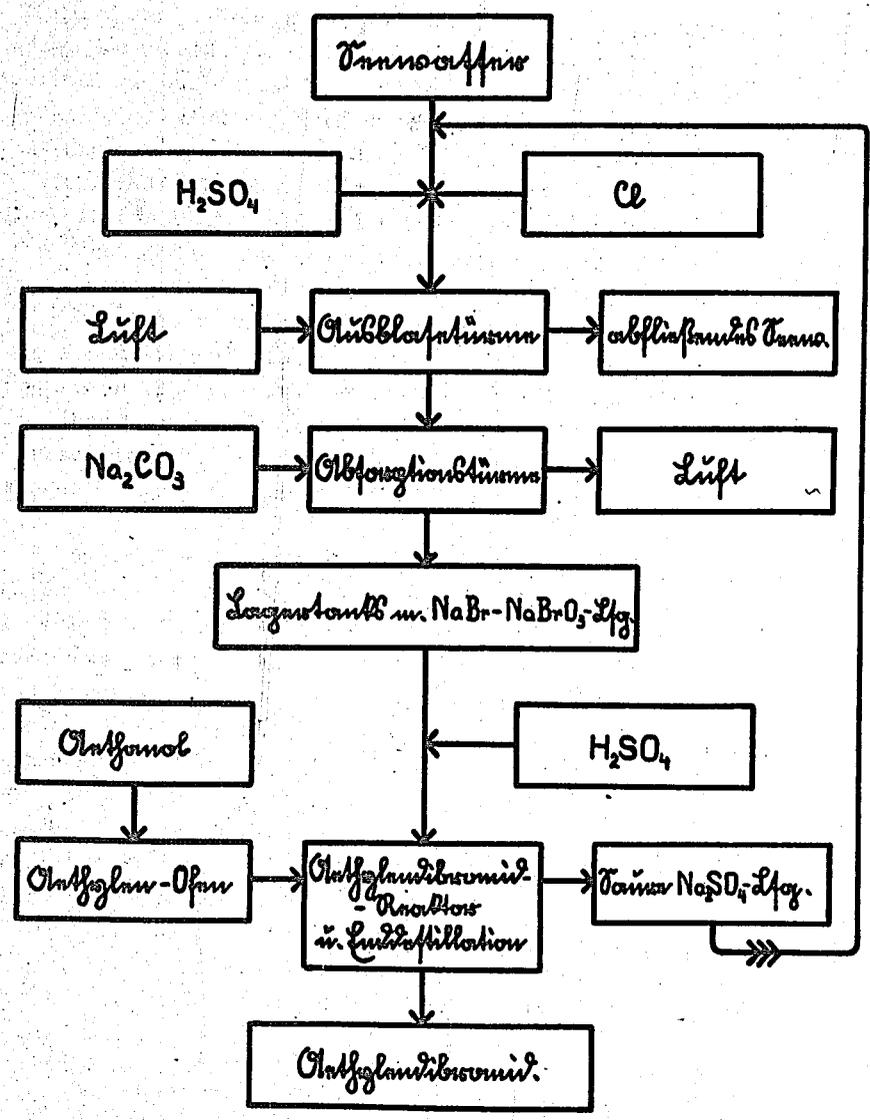
Tafel 1. Bromgehalt des Meerwassers.

Die neueren Literaturangaben wurden einheitlich auf mg Brom im Liter Wasser umgerechnet. (Mitgeteilt von Dr.R.Mayer, Projektbüro Oppau).

Ort	Salzgehalt in ‰	mg Brom im Liter Meer- wasser	Ort
Nordsee	3,2 - 3,5		Nordsee
N.Br. 55° Ö.L. 1° 15'		62	Doggerbank
N.Br. 56° 10' Ö.L. 3° 30'		63	Helgoland
N.Br. 54° 24' Ö.L. 4° 10'		65	holländ. Küste
ebenso auf 53 m Tiefe		65	Thornton-Bank
Kattegat b. Nidingen	2 - 2,3	43	
Ostsee 25 km östl. Moen zw. Oeland/Gothland	0,7 - 1 0,72	17 9	ostpr. Küste
Atlant. Ozean Mittel aus 77 Ana- lysen	3,3 - 3,73	67 - 68	
Mittelmeer b. Karthago	3,897	72 - 73	
Golf von Mexiko b. Florida	3,55	62	

Zins Gewinnung aus Zinn aus Manganerz.

[Dow Chemical Co. Midland Mich.]



Da das Verfahren sich wirtschaftlicher erwiesen hat als das über Tribromanilin, wurde an der Küste des Atlantischen Ozeans eine grosse Anlage zur Gewinnung des Broms aus Meerwasser nach dem Dow Chemical Comp.-Verfahren errichtet, über deren Einrichtung und Erfolge Leroy C. Stewart¹⁾ berichtet hat. Bei der Wahl des Bauplatzes der Anlage war zu berücksichtigen, dass das Meerwasser nicht durch Flusswasser verdünnt oder durch industrielle Abwässer verschmutzt ist und dass sich das entbromte Meerwasser leicht und vollständig entfernen lässt, ohne wieder in den Kreislauf zu geraten. Es wurde deshalb ein Platz an der Halbinsel von North-Carolina etwas nördlich der Mündung des Cape Fear River gewählt; die entbromten Abwässer können dann diesem Fluss zugeführt werden und ziehen nach Süden ab.

Die Leistungsfähigkeit der Anlage geht aus den Angaben über die Produktion an elementarem Brom hervor: Täglich werden 6800 kg Brom oder 7250 kg Aethylendibromid hergestellt. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang auch die Ansicht von L.C. Stewart, dass man im Verlauf des nächsten Jahrzehnts erwarten dürfe, in ähnlicher Weise wie das Brom auch das Gold aus Meerwasser technisch zu gewinnen.

Da in der Abhandlung von L.C. Stewart nähere Angaben über die Ausbeute an Brom und über die benötigten Energien, insbesondere Druckluft fehlen und diese Angaben für die Aufstellung einer Kostenberechnung des Verfahrens nötig sind, haben wir uns mit der Gewinnung des Broms aus Meerwasser auf Grund der Veröffentlichungen von Stewart etwas eingehender beschäftigt. Die Zielsetzung der im Laboratoriumsmaassstab unternommenen Versuche war folgende: Bei künstlichem Seewasser (mit genau bekanntem Br-Gehalt) und natürlichem Meerwasser (aus der Nordsee bei Helgoland entnommen) sollte untersucht werden

a) wieviel Brom durch die Zugabe von Chlor aus Meerwasser freigemacht wird,

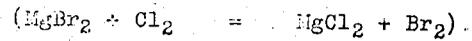
b) welche kleinste Luftmenge in Abhängigkeit von der Temperatur nötig ist, um das durch Chlor freigemachte Brom aus dem Meerwasser

1) Industrial and Engineering Chemistry 1934, S.361 und Annual Report of the Smithsonian Institution 1934, S.153

mit bestmöglicher Ausbeute auszublenden,

c) wieviel Brom durch Sodalösung bestimmter Konzentration aufgenommen wird und wieviel Brom aus der schliesslich erhaltenen Brom-Sodalösung durch Destillation mit Schwefelsäure gewonnen werden kann.

II. Ausbeute an Brom bei der Freimachung des Broms durch Chlor aus Meerwasser.



a) aus künstlichem Meerwasser: Dieses wurde durch Auflösen von

272,4 g NaCl
 71,3 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
 46,3 g $\text{MgSO}_4 (30 \% \text{H}_2\text{O})$
 16,0 g $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
 1,3 g $\text{MgBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
 1,2 g CaCO_3

dest. auf 10 Liter/Wasser hergestellt. Da nach den Versuchen von Stewart für die Freimachung von Brom durch Chlor ein p_{H} von 3,5 als Optimum bezeichnet wird, wurde das etwa 6,5 betragende p_{H} des künstlichen Seewassers durch Zugabe von 1,4 g konz. Schwefelsäure auf 10 Liter Wasser auf ein p_{H} von 3,5 gebracht. Diesem eingestellten Wasser wurden dann dem Bromgehalt genau äquivalente Mengen an Chlor in der Weise zugefügt, dass man in das Wasser mittels einer in dieses eintauchenden Mikrobürette eine berechnete Menge frisch bereiteten, eingestellten Chlorwassers einlaufen liess. Eine kräftige Gelbfärbung des Wassers zeigte das Freiwerden des Broms an; dieses wurde jeweils jodometrisch in bekannter Weise nach Zugabe von Jodkalium und Titration mit $n/50$ Thiosulfatlösung ermittelt. Das Ergebnis aus 28 Versuchen war, dass bei 20°

91,2 % des vorhandenen Broms durch Chlor freigemacht werden.

b) aus natürlichem Seewasser.

Dieses war in der Nordsee bei Helgoland entnommen und in einer 60 Liter - Glasflasche nach hier transportiert worden. Das völlig klare Wasser zeigte ein p_H von 8,0 und wurde, wie oben, durch Zugabe von konz. Schwefelsäure (1,4 g auf 10 Liter) auf ein p_H von 3,5 gebracht. Der Bromgehalt wurde nach der Methode von L.W.Winkler¹⁾ ermittelt und zu

58,0 mg Br/Liter im Mittel

gefunden. Von dieser Brommenge wurden durch Chlorzugabe (wie oben) 97,4 % Brom (Mittel aus 9 Bestimmungen) freigemacht.

III. Verhältnis der zum Ausblasen des Broms angewandten Luftmenge zur Ausbeute an Brom; Abhängigkeit der Ausbeute von der Temperatur des Wassers.

a) Künstliches Meerwasser. Jeweils 800 ccm des mit Chlor behandelten Meerwassers (s. Seite 5) tropften aus einem Trichtergefäß durchschnittlich innerhalb 90 Minuten durch eine Rieselkolonne aus Glas; diese hatte eine wirksame Länge von 100 cm bei einem Durchmesser von 2 cm und war mit Glas-Raschigringen von 5-7 mm Durchmesser gefüllt (Gummiverbindungen waren an der ganzen Apparatur vermieden und Schliffverbindungen angebracht). Durch einen Glasmantel konnte die Kolonne und durch einen Eintauchkühler das Trichtergefäß auf beliebige Temperatur gebracht werden; zum Schutz vor direktem Licht wurde die Apparatur mit schwarzem Tuch abgedeckt.

Im Gegenstrom wurde Luft mit verschiedener Geschwindigkeit durch die Kolonne gesaugt; das von der Luft mitgenommene Brom

1) Zt. angew. Chemie 29, 68 (1916)
L.W.Winkler: Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium, 1931, S. 61 ff.
Untersuchung ausgeführt von Dr. Classen, Anal-Labor. Oppau.

wurde in der Jodkalilösung absorbiert und jodometrisch bestimmt. In dem aus der Kolonne abtropfenden entbromten Meerwasser wurde nach dem Ausspülen der Kolonne mit Wasser das Brom ebenfalls jodometrisch bestimmt. Die bei 4, 10 und 21° erhaltenen Ausbeuten gehen aus den Spalten 6 und 7 der Tafel 3 (S.8) und den Kurven I, II und III auf Tafel 4 (S.9) hervor.

Der Grund der beim Ausblasen des Broms auftretenden Verluste wurde nicht näher untersucht; im Ablauf konnte beim Ausblasen von Lösungen von Brom in destilliertem Wasser Bromwasserstoff festgestellt werden; neben den nicht vermeidbaren, durch die Apparatur usw. bedingten Verluste an Brom scheint demnach eine teilweise Zersetzung des Broms in Bromwasserstoff stattzufinden.

b) Aus Helgoländer Meerwasser.

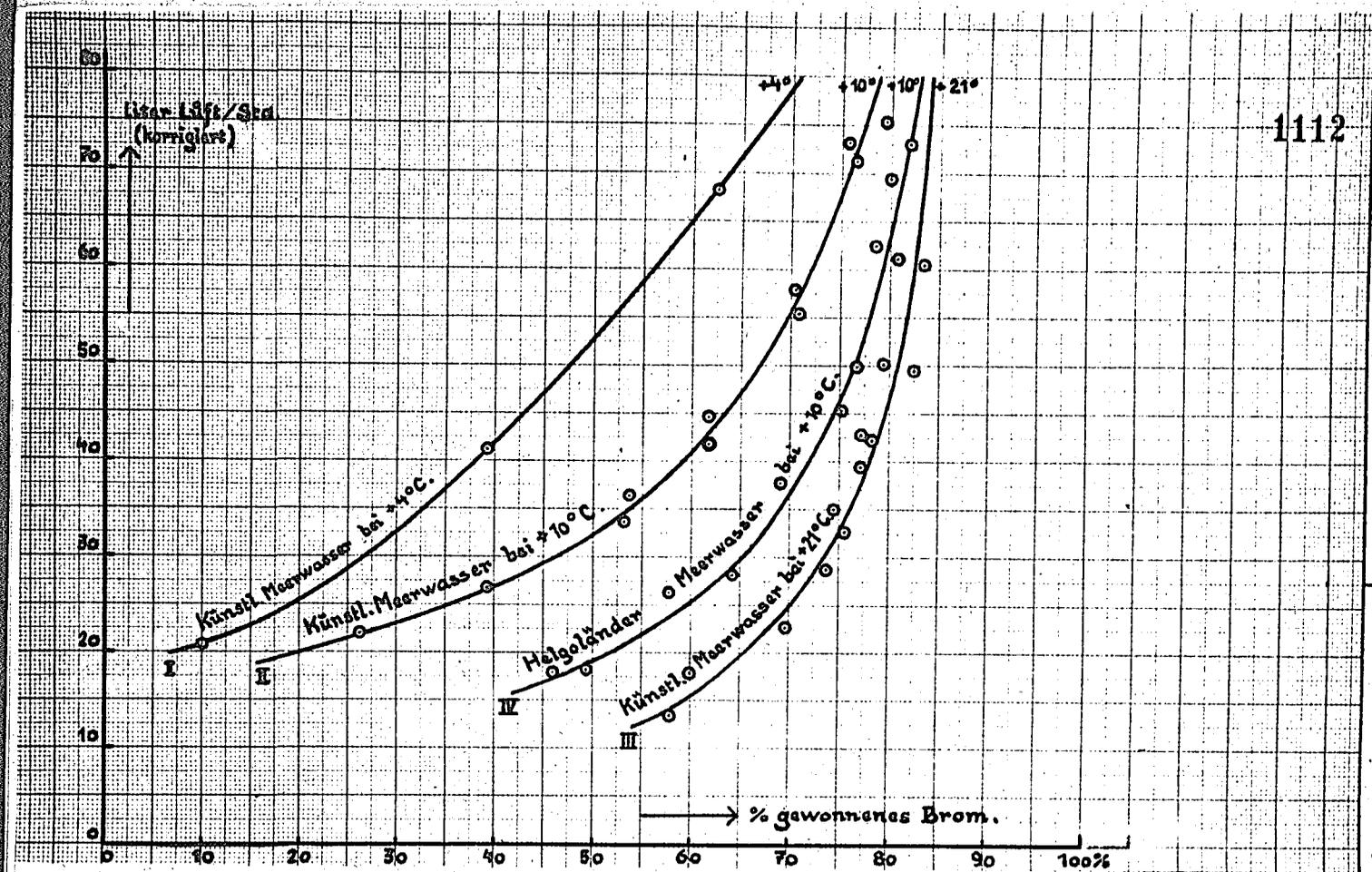
Es wurde in derselben Weise wie bei künstlichem Meerwasser gearbeitet; das Austreiben des Broms wurde bei 10° (als der bei einer eventuell technischen Gewinnung des Broms aus Meerwasser in Frage kommenden Temperatur) vorgenommen. Bemerkt sei noch, dass bei der Dow Chemical Comp. das Meerwasser vor der Gewinnung des Broms in einem Teich konzentriert und vorgewärmt wird. Die Ergebnisse waren folgende (Tafel 5, S.10; Kurve IV, Tafel 4).

1111

- 8 -

Tafel 3. Gewinnung von Brom aus künstlichem Seewasser.

1	2	3	4	5	6	7	8
Vers. Nr.	Gehalt an Brom mg/Ltr.	Dch. Chlor freiges. Brom mg/Ltr.	= % freiges. Brom	Zum Ausblas. des freiges. Broms benutzte Luftmenge Ltr/Std. N.V.	Ltr. Meerwasser : Ltr. Luft N.V.	% ausgeblas. Brom	% Brom im Ablaufgefäß
Temperatur + 4°							
1	69,9	61,5	88,0	20,7	1:36	10,1	65,6
2	"	64,8	92,4	41,3	1:73	39,2	44,3
3	"	64,8	92,4	68,6	1:114	62,5	11,4
Temperatur + 10°							
4	"	66,3	94,9	22,3	1:41	26,3	51,8
5	"	66,8	95,6	27,0	1:45	39,4	44,1
6	"	67,1	96,0	34,0	1:59	53,0	36,3
7	"	68,7	98,3	36,4	1:69	53,8	32,3
8	"	62,2	89,0	44,8	1:79	61,5	23,9
9	"	63,9	91,5	42,1	1:77	61,7	21,1
10	"	61,7	88,3	57,8	1:96	70,4	16,2
11	"	66,6	95,4	55,3	1:80	70,6	11,3
12	"	64,7	92,6	72,9	1:132	75,3	2,8
13	"	59,1	84,6	71,4	1:140	76,5	6,4
Temperatur + 21°							
14	"	56,0	80,0	12,8	1:24	58,0	28,9
15	"	61,5	88,0	17,9	1:34	59,3	22,3
16	"	67,8	97,0	22,7	1:42	70,3	9,6
17	"	61,5	88,0	29,0	1:50	73,7	12,2
18	"	61,5	88,0	35,4	1:56	74,9	7,0
19	"	62,3	89,2	32,8	1:53	75,6	6,5
20	"	62,3	89,2	39,5	1:72	76,8	11,1
21	"	64,4	92,1	42,4	1:75	77,4	7,0
22	"	65,2	93,3	42,1	1:75	78,1	7,3
23	"	63,9	91,5	50,0	1:96	79,6	1,1
24	"	65,3	93,5	61,0	1:102	80,4	1,1
25	"	65,2	93,3	69,5	1:114	80,0	1,0
26	"	65,5	93,8	75,5	1:143	80,0	3,0
27	"	62,3	89,2	49,5	1:91	82,1	2,9
28	"	61,4	87,8	60,4	1:113	83,4	3,8

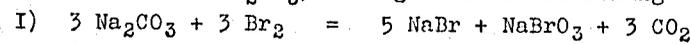


Tafel 5. Gewinnung von Brom aus Helgoländer Meerwasser.

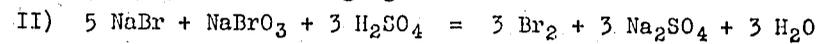
1	2	3	4	5	6	7	8
Vers. Nr.	Gehalt an Brom mg/Ltr.	Dch. Chlor freige-machtes Brom mg/Ltr.	= % freige-machtes Brom	Zum Aus- blas. des freige-machten Broms be- nutzte Luftmenge Ltr/Std. N.V.	Ltr. Meer- wasser : Ltr. Luft N.V.	% ausgeblas. Brom	% Brom im Ab- lauf- gefäß
1	58,0	55,9	96,5	17,9	1:34	45,9	39,9
2	"	58,0	100,0	18,3	1:35	49,4	39,5
3	"	57,0	98,4	26,3	1:44	57,7	35,2
4	"	57,2	98,7	28,4	1:50	64,5	28,6
5	"	57,0	98,4	37,7	1:71	69,3	18,4
6	"	54,4	93,7	45,5	1:82	75,1	16,5
7	"	58,0	100,0	49,8	1:90	76,5	11,7
8	"	57,5	99,2	62,5	1:110	78,6	7,8
9	"	56,9	98,1	72,8	1:145	81,9	7,7

IV. Aufnahme von Brom durch Sodalösung oder Natronlauge;Wiedergewinnung des Broms durch Destillation mitSchwefelsäure.

Nach den Angaben von Stewart (s.o.) soll die Absorption des Broms durch „Soda-ash“ (Na_2CO_3) Lösung nach der Gleichung



erfolgen, während die Freimachung des Broms durch Destillation mit Schwefelsäure nach dem Vorgang:



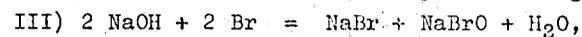
vor sich gehen soll. Um ein Mass zu erhalten, wieviel Brom durch 250 ccm einer 10 %igen Natriumkarbonat-Lösung absorbiert werden, haben wir gewogene Mengen von Brom so lange durch eine Frittenwaschflasche mit 250 ccm 10%iger Sodalösung geleitet, bis in einer zweiten Waschflasche freies Brom mit Jodkalium-Stärke-Lösung nachgewiesen

werden konnte (25 Liter Luft pro Stunde; ca. 3 Stunden Dauer).
 War die Soda-Lösung erschöpft, so wurde aus ihr das Brom nach Zer-
 setzung mit Schwefelsäure abdestilliert und jodometrisch bestimmt.
 Es wurde gefunden:

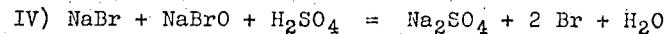
Einwage g Brom	Gefunden durch Destill. mit Schwefelsäure g Brom	entsprechend % der Einwage an Brom
22,70	22,46	98,9
22,93	22,77	99,3
23,80	23,72	99,6
24,50	24,22	98,8
25,81	25,60	99,2
26,19	25,94	99,0
23,56	23,37	99,2
im Mittel 24,2		99,1

Durch 25 g wasserfreie Soda werden im Mittel 24,2 g Brom absorbiert;
 die Sodalösung ist dann erschöpft und lässt Brom durch. Nach der
 Gleichung I (s.o.) sind zur Absorption von 24,2 g Brom 16 g Soda
 nötig; es ist anzunehmen, dass die Bromabsorption nicht nur nach
 der obigen Gleichung I, sondern auch teilweise unter Hypobromitbildung
 erfolgt. Aus der Brom-Soda-Lösung lässt sich durch Destillation mit
 Schwefelsäure das Brom zu 99,1 % wiedergewinnen.

In diesem Zusammenhang wurde auch die Absorption von Brom
 durch Natronlauge und die Wiedergewinnung des Broms durch Destillation
 mit Schwefelsäure aus der Hypobromitlösung näher untersucht. Es wurde
 wie bei der Absorption des Broms durch Sodalösung (s.o.) verfahren,
 indem bekannte Brommengen durch Natronlauge bestimmter Konzentration
 (12,05 g NaOH in 250 ccm Wasser) mittels Luft bis zur Sättigung der
 Lauge geblasen wurden. Die Absorption erfolgt nach der Gleichung:



die Freimachung mit Schwefelsäure nach der Gleichung



Einwäge g Brom	Gefunden g Brom dch. Destill. mit Schwefelsäure	entsprechend % der Einwäge an Brom
28,89	28,56	98,8
30,23	29,69	98,2
29,07	28,69	98,1
30,47	29,99	98,4
31,68	31,25	98,6
30,68	30,33	99,1
30,48	30,25	99,2
	im Mittel	98,6

Durch 25 g Aetznatron lassen sich demnach im Mittel 62,68 g Brom absorbieren. Nach der Gleichung III nehmen 25 g NaOH 50 g Brom auf; die Mehraufnahme von Brom ist dadurch bedingt, dass Brom sich als solches in der wässrigen Lauge löst.

Bei einem Bromgehalt des Meerwassers von 58 mg Br/Ltr ergeben sich demnach folgende Zahlen für die Absorption des Broms durch Soda oder Aetznatron:

- 1) 100 g Na_2CO_3 nehmen das Brom aus 1669 Ltr. Meerwasser auf;
(in 10%ig. Lösung)
- 2) 100 g NaOH nehmen " " " 4322 " " "
(in 4,8%ig. Lösung)

Durch Destillation mit Schwefelsäure werden frei:

- 3) Aus der Brom-Sodalösung werden durch Destillation mit Schwefelsäure 99,1 % Brom frei
- 4) Aus der Brom-Natronlauge-Lösung werden durch Destillation mit Schwefelsäure 98,6 % Brom frei.

Nachtrag: Nach Abschluss dieser Versuche wurde uns ein Amerikan.Patent der Dow Chemical Comp. 2 028 099 vom 14.1.1936 bekannt, das die Gewinnung von Jod aus Mutterlaugen, natürlichen Salzwässern u.ä. zum Gegenstand hat. Das Jod wird durch Chlor freigebracht, mit Luft ausgeblasen, an aktiver Kohle adsorbiert und aus dieser mit heisser Alkalilauge extrahiert. Als Beispiel ist ein natürliches Salzwasser mit 40 bis 60 Teilen Jod auf 1 Million Teile Wasser angegeben, das nach Jodaustreibung noch 1 bis 5 Teile Jod auf 1 Million enthalten soll.

B. Salzsolen.

Untersucht¹⁾ wurden nach der Methode von L.W.Winkler (s.S. 6)

	mg Brom / Ltr
Natursole Ludwigshalle =	ca.10
Mutterlauge " =	127
Natursole Schöningen =	80
Mutterlauge " =	470
Natursole Lüneburg =	45
Mutterlauge " =	490
Natursole Rapp nau =	12
Mutterlauge " =	750
Natursole Dürrenberg =	29
Mutterlauge " =	649
Natursole Schönebeck =	20
Mutterlauge " =	567
Sole Dür rheim =	ca.10

Die untersuchten Natursolen mit ca.10 bis 80 mg Brom/Ltr entsprechen in ihrem Bromgehalt teilweise dem des Meerwassers; für die Gewinnung des Broms aus diesen Solen lassen sich die beim Meerwasser gefundenen Versuchsergebnisse ohne weiteres anwenden.

1) Von Dr. Classen, Analyt. Labor. Oppau.

Die Gewinnung des Broms aus den stark bromhaltigen Mutterlaugen wird sich analog der Bromgewinnung aus den Chlor-magnesiumlaugen nach Kubierschky durchführen lassen (Literatur über das Verfahren vgl. Ullmanns Enzyklopädie).

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

1) Das von der Dow Chemical Comp. im Midland Mich. ausgeübte Verfahren der Bromgewinnung aus Meerwasser wurde, da keinerlei Unterlagen über den Energiebedarf usw. des Verfahrens vorlagen, einer laboratoriumsmässigen Nachprüfung an künstlichem Seewasser und Helgoländer Meerwasser unterzogen. Nach unseren Versuchen lässt sich aus Helgoländer Meerwasser mit 58 mg Brom im Liter das Brom bei 10° (als angenommene mittlere Jahrestemperatur) mit folgenden Ausbeuten gewinnen:

- a) Im Arbeitsgang I (Freimachen des Broms durch Chlor) mit 97,4 %
- b) " " II (Ausblasen des Broms durch Luft; " 80,0 %
Verhältnis von Meerwasser zu
Luft = 1 : 115)
- c) " " III (Destillation der Brom-Soda-Lösung " 99,1 %
mit Schwefelsäure)

Daraus ergibt sich, dass das im Helgoländer Meerwasser vorhandene Brom optimal insgesamt zu etwa 76 % gewonnen werden kann; eine eingehende Kalkulation des Verfahrens ist bereits von anderer Seite¹⁾ erfolgt.

1) Vergl. dazu den Bericht von Dr.-Ing. Hegelmann, Büro Sparte I der Stickstoffabt. vom 7.5.1936; bei einer angenommenen jährlichen Produktion von 2455 t Brom würde der Gestehungspreis auf RM 90.- für 100 Kilo Brom kommen.

1118

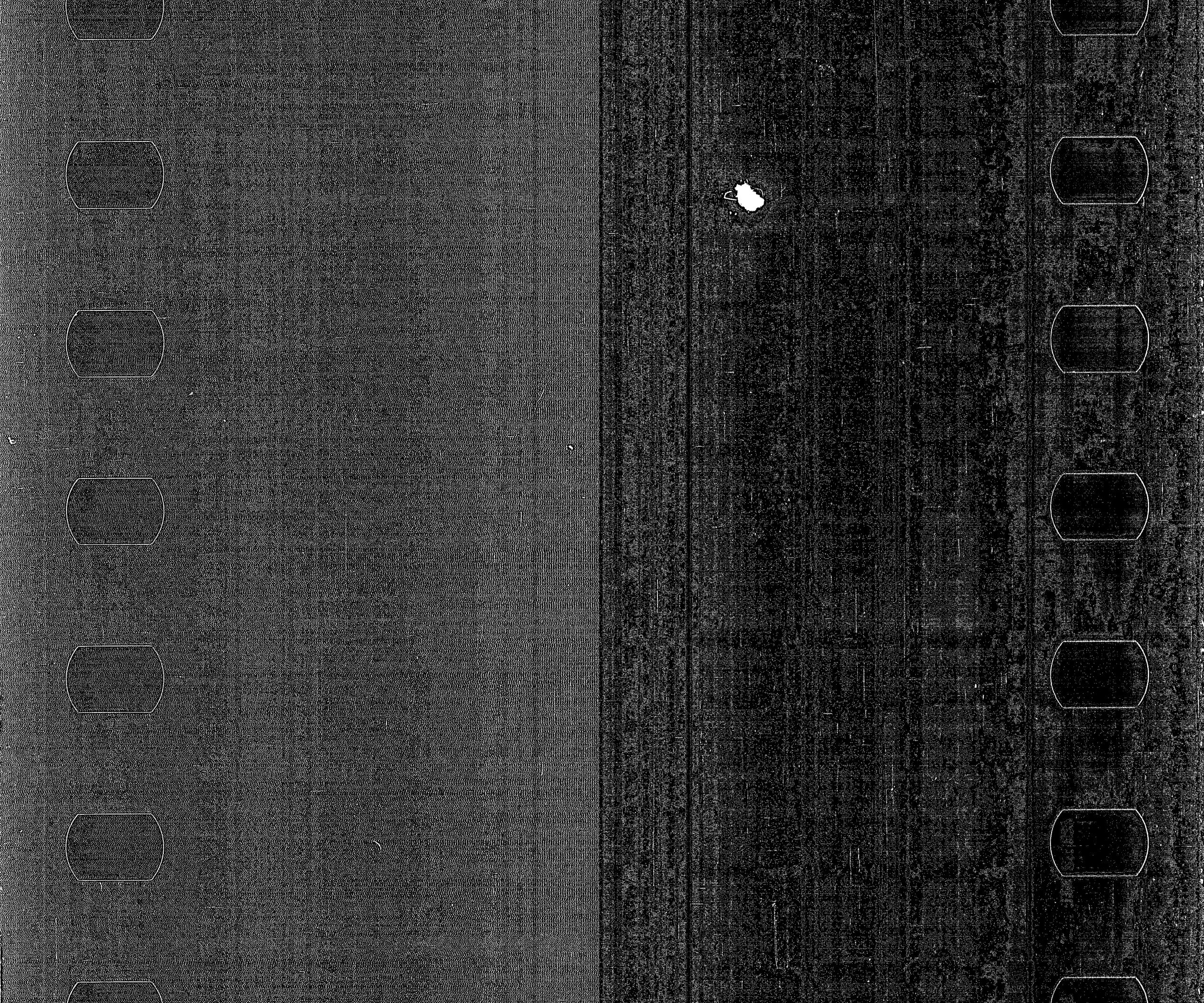
- 15 -

2) In analoger Weise lässt sich das Verfahren auch auf die Bromgewinnung aus Natursolen anwenden; für die Bromgewinnung aus konzentrierten Mutterlaugen dieser Solen dürfte das Kubierschky-Verfahren, dessen Gestehungskosten durch die einschlägige Literatur bekannt sind, in Frage kommen.

Garsner

Analytisches Laboratorium Oppau, 16. Juli 1936.

Lukas



Stickstoff-Bücherei Op.

Ammoniaklaboratorium Oppau

Laboratoriumsbericht No.1441.

vom 26. August 1936.F.

Franken für Dr. Franck

1119

g.f.

Dr. Gg. Rösler
Dr. Hammerschmid

Versuche zur Darstellung von Kunstharzen
(Schellackersatz) auf Acetaldehyd-Basis.

Versuche zur Darstellung von Kunstharzen (Schellackersatz auf Acetaldehyd-Basis.

geg. Ort

Auf Grund einer von Herrn Dr. Zorn gegebenen Anregung begannen wir (Dr. G. Rößler, Dr. Hammerschmid, Dr. Hödler) auf Veranlassung des Herrn Dr. W. Frankenburger und in ständiger Zusammenarbeit mit ihm Anfang Februar 1935 uns mit der durch Piperidin katalysierten Kondensation bzw. Polymerisation von Krotonaldehyd zu befassen.

Versuche mit Piperidin.

Die Reaktion führt, wie R. Kuhn und M. Hoffer¹⁾ an ähnlichen Systemen gezeigt hatten, zur Bildung von geradkettigen, mehrfach ungesättigten Aldehyden, z. B. Hexadienal und Oktatrienal.

Unsere Aufgabe war, die von Kuhn und Hoffer angegebene Ausbeute an beiden Aldehyden zu erhöhen bzw. die Möglichkeit der Darstellung neuartiger Aldehyde, Alkohole oder Fettsäuren zu finden.

Dazu wurde untersucht:

- a) der Einfluß der Reaktionstemperatur
- b) der Einfluß der Reaktionszeit
- c) der Einfluß von verschiedenen Lösungsmitteln, in welchen Krotonaldehyd und Piperidin aufeinander einwirkten
- d) der Einfluß des pH , wenn die Reaktion in Gegenwart von wäßrigen Lösungen vor sich ging
- e) die Wirkung von Zusätzen fester wasserabspaltender Katalysatoren.

Da in keinem der oben erwähnten Fälle eine wesentliche Verbesserung der von Kuhn und Hoffer erzielten Ergebnisse zu verzeichnen war, gingen wir daran, mit anderen Katalysatoren zu kondensieren.

Versuche mit anderen Aminen.

Dabei zeigte sich (Dr. G. Rößler), daß beim Übergang von Piperidin zu offenen aliphatischen Aminen, z. B. Diäthylamin, die Reaktion grundsätzlich andersartige Endprodukte lieferte. Statt der bisher erhaltenen geraden oder verzweigten offenen Ketten wurden nunmehr hydroaromatische Aldehyde erhalten, und zwar hauptsächlich *p*-Dihydrotolylaldehyd, weniger *o*- und *m*-Dihydrotolylaldehyd, welche sämtlich nach Oxydation mit Ag_2O als Säuren identifiziert wurden.

Die Identifizierung geschah außer mit der gewöhnlichen

1) B. 63 (1930) 2164).

Methode der F.P.-Bestimmung auch auf spektroskopischem Wege. Fig. 1 zeigt neben der Absorptionskurve der flüssigen Säure, welche durch Oxydation der Ölfraction mit Ag_2O gewonnen war und wahrscheinlich p-Dihydrotoluylsäure ist, auch die Absorptionskurve einer Lösung der festen Säure in Alkohol im Vergleich mit der Absorptionskurve von p-Toluylsäure in Heptan.

Die Ähnlichkeit der Absorptionskurven II und III macht wahrscheinlich, daß den zugrundeliegenden Stoffen eine ähnliche bzw. die gleiche Konstitution zukommt. Die Verschiebung der Kurve II gegen die Kurve III kann durch das verschiedene Lösungsmittel bedingt sein. Ein weiterer Hinweis, daß dem öligen Produkt der Kondensation von Aldehyd und Diäthylamin eine ringförmige Konstitution zukommt, wurde durch die spektroskopische Untersuchung der Destillationsprodukte der Kalziumsalze der obigen Säuren erbracht. Diese Salze mußten bei der Destillation Toluol ergeben und die in Fig. 2 wiedergegebene Absorptionskurve der Destillationsprodukte entspricht in der Tat dem Toluol.

Es entstanden somit die gleichen Produkte, welche K. Bernhauer¹⁾ in verschiedenen Arbeiten über die Kondensation des Acetaldehyds angibt, ohne allerdings den Katalysator zu erwähnen.

Von anderen Aminen, welche wir zur Kondensation von Aldehyden verwendeten, seien genannt:

<u>Katalysator:</u>	<u>Produkt:</u>
NH_3	dunkles Harz
CH_3NH_2	" "
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	etwas helleres Harz
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	dunkles Harz
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	hellere Harze
tertiäre Amine	keine Reaktion
H_2NNH_2	sehr schwache Reaktion
Anilin	geringe Mengen schwarzen Harzes
mono-Äthyl-Anilin	keine Reaktion
Carbazol	" "
Chinolin	" "
Parvolin	" "
Pyridin	" "

1) K. Bernhauer u. E. Woldan, Biochem. Ztschr. 249 (1932) 199;
 " u. G. Neubauer, " 251 (1932) 173;
 " u. K. Irrgang, " 254 (1932) 434;
 " u. R. Drobnick, " 266 (1933) 197.