

Zahlentafel 1.

Spezifische Wärmen  $C_p$  in Kal/cbm bei verschiedenen Temperaturen.

Gas	bei 0° C	bei 50° C	bei 100° C	bei 150° C
Atmosphärische Luft .	0,307	0,309	0,312	0,315
Stickstoff . . . . .	0,305	0,307	0,310	0,313
Wasserstoff . . . . .	0,305	0,307	0,310	0,313
Kohlenoxyd (CO) . . .	0,305	0,307	0,310	0,313
Stickoxyd (NO) . . . .	0,311	0,313	0,316	0,319
Sauerstoff . . . . .	0,321	0,325	0,329	0,333
Wasser dampf . . . . .	0,361	0,374	0,387	0,400
Methan ( $CH_4$ ) . . . . .	0,418	0,422	0,426	0,429
Kohlensäure ( $CO_2$ ) . . .	0,380	0,397	0,413	0,430
Ammoniak ( $NH_3$ ) . . . .	0,368	0,379	0,390	0,402
Schweflige Säure ( $SO_2$ )	—	0,442	—	—

Zahlentafel 2.

Spezifische Wärme bei verschiedenem Mischungsverhältnis von Wassergas und Steinkohlengas.

Wasser-gas %	Steinkohlen-gas %	Spez. Wärme Kal/cbm	Wasser-gas %	Steinkohlen-gas %	Spez. Wärme Kal/cbm
100	0	0,3356	40	60	0,3375
90	10	0,3359	30	70	0,3378
80	20	0,3362	20	80	0,3381
70	30	0,3366	10	90	0,3385
60	40	0,3369	0	100	0,3389
50	50	0,3372			

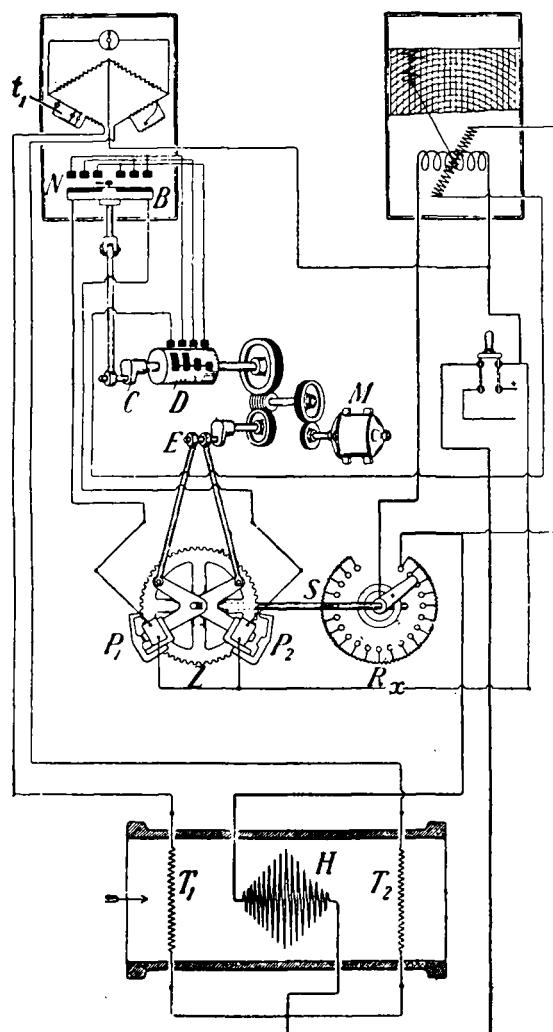


Abb. 2.

könnten. Der Messer ist unempfindlich gegen stoßweisen Betrieb, wie solcher beispielsweise in vielen Kompressorenleitungen fortgesetzt auftritt. Der Apparat kann weiter zum Messen von Luft und Gas bei hohem und niedrigem Druck Verwendung finden, ohne daß die Meßgenauigkeit, die mit  $\pm 1\%$  garantiert wird, leidet. Das gleiche ist der Fall, wenn in der Temperatur der zu messenden Luft oder Gase Schwankungen auftreten, wie solche bekanntlich in vielen Ofenbetrieben schon durch den Gang der Fabrikation, Beanspruchung der Ofenanlage usw. nicht zu vermeiden sind. Die Meßapparatur ist in übersichtlicher und harmonischer Weise auf eine Schalttafel aufgebaut, so daß die Durchflußmengen einer Rohrleitung fortlaufend und selbsttätig aufgezeichnet werden, wobei die ermittelten Schwankungen der Durchflußmenge in Kubikmetern, bezogen auf einen beliebigen Normaldruck oder auf eine beliebige Normaltemperatur, beispielsweise auf 15°C und 760 mm Quecksilbersäule, ohne weiteres in der Nähe der Meßstelle oder an einem entfernt davon liegenden Ort abgelesen werden können. Gerade der letzte Umstand macht den Apparat besonders wertvoll, da in diesem Falle seine empfindlichsten Teile an geschützter Stelle, beispielsweise im Betriebsbüro, ohne Einwirkung von Staub, Verschmutzung, rohe Behandlung und dergleichen zur Aufstellung gelangen. Auch für die laufende Kontrolle des Fabrikationsganges, laufende Verwertung und die Aufzeichnung ist dies von erheblicher Bedeutung, besonders wenn die Schalttafel mit Schreibvorrichtung an einer geeigneten, dem Auge fortgesetzt sichtbaren Stelle im Betriebsbüro aufgestellt wird. Die Unterteilung des Messers in seine zwei Hauptteile ist auch insofern von nicht zu unterschätzender Bedeutung, als der eigentliche Meßapparat unempfindlich gegen die in den meisten Gasen mitgeführten Stauteile, Kondensationsprodukte (z. B. Teer, Methan usw.) und Feuchtigkeit ist, im Gegensatz zu Messern alter Bauart, deren Konstruktionsteile hierdurch oft bereits in kurzer Zeit zerstört werden. Infolge seiner einfachen, robusten und zweckentsprechenden Bauart ist es daher auch möglich, das Innere des eigentlichen Meßapparates gegebenenfalls während des Betriebes zu kontrollieren und, wenn erforderlich, nach Abschaltung des Gas- oder Luftdruckes in eine Umgehungsleitung, zu reinigen. Dies geschieht je nach der Art der Durchflußmaterie entweder durch Ausblasen der angesammelten Staubmengen mit Hilfe von Preßluft, wie solche heute fast in jedem Betriebe zur Verfügung steht oder, wenn es sich um geringfügige Staubmengen handelt, durch Ausblasen mit Hilfe eines Blasebalges. Nur in solchen Fällen, wo sich im Innern des Apparates Teer usw. angesetzt hat, ist eine zeitweise Reinigung mit Benzin oder Benzol notwendig. Die Beseitigung von Feuchtigkeit geschieht selbst in solchen Fällen, wo dieselbe als Kondenswasser auftritt, in einfacherster Weise durch Ausblasen mittels trockener Preßluft. In diesem Falle werden aber auch die Apparate mit einem Abscheider sowie einer kleinen Dampfschlange oder sonst einem Heizkörper versehen, durch welche die zu messenden Gase vom Wasser befreit, also vollständig getrocknet werden, bevor sie in den Apparat eintreten. Die hierfür aufzuwendende Wärmemenge ist nur unerheblich, trägt aber andererseits wesentlich dazu bei, die Reinigungsperioden sehr zu verlängern. Zum Reinigen des Apparates ist ein an demselben vorgesehener Deckel, der in Abb. 2 deutlich sichtbar ist, durch Abschrauben zu entfernen, derselbe legt das Innere des Apparates vollständig frei, so daß die Reinigung in verhältnismäßig sehr kurzer Zeit bewirkt werden kann. Wr. [A. 5.]

### Detonation einer calorimetrischen Bombe.

(Mitteilung der thermochemischen Versuchsanstalt Dr. Aufhäuser in Hamburg).

Die weitverbreitete Verwendung der calorimetrischen Bombe in wissenschaftlichen und industriellen Laboratorien läßt es etwas in Vergessenheit geraten, daß das Arbeiten mit dem unter hohem Druck stehenden Apparat nicht ungefährlich ist. Ein Beispiel hierfür bietet die nachfolgend beschriebene Detonation einer calorimetrischen Bombe beim Verbrennen von Rohnaphthalin.

Die betreffende Bombe — Bauart Krocker — war seit mehreren Jahren in Gebrauch und hatte bei über 4000 Verbrennungen anstandslos gearbeitet. Insbesondere befanden sich zur Zeit des Vorfalls die Dichtungen — sowohl Bleiring wie Ventile — in bestem Zustand. Die Zündung wurde durch einen dünnen Eisendraht bewirkt, der durch einen Vorschaltwiderstand (5 parallel geschaltete Glühlampen von 110 Volt) zum Glühen und Durchbrennen gebracht wird.

Das angewandte Rohnaphthalin war stark ölhaltig und hatte eine Verbrennungswärme von 9370 WE. Im Augenblick der Zündung leuchteten die Glühlampen auf und erloschen dann, ein Zeichen, daß die Zündung ganz ordnungsgemäß verlaufen war. Aber unmittelbar nach dem Erlöschen der Glühlampen erfolgte ein gewaltiger Knall und in denselben Augenblick wurde auch schon die Wasserausfüllung des Calorimeters (2,5 l) mit großer Gewalt herausgeschleudert. Das Wasser, vermischt mit Ruß, überschüttete den Beobachter und spritzte bis in die entferntesten Ecken des Raumes. Das Thermometer wurde natürlich vollständig zertrümmt, das Rührwerk war verbogen und das Wassergefäß durch den Gegendruck der Bombe am Boden leck gesprungen.

Die Bombe lag umgeworfen in dem vollständig leeren Wassergefäß und war beim Herausnehmen nicht übermäßig heiß. Aus dem Rand des Bomberdeckels war ein fingerbreites Stück (Stahl!) glatt herausgeschmolzen. Die betreffende Stelle war vollständig verrußt. Im Innern der Bombe, die sich ohne Schwierigkeit aufdrücken ließ, war die Emaille an zahlreichen Stellen abgesprungen. Die Elektrode und das Einleitungsrohr, beide aus Platin, waren deformiert, aber nicht angeschmolzen, dagegen war die Platineinlage im Deckel an zahlreichen Stellen grubenförmig geschmolzen. Der Bleiring war an 4 Stellen geschmolzen, am stärksten an der Stelle, die der ausgeschmolzenen Stelle des Deckels entsprach. An dieser Stelle war auch von dem Unterteile der Bombe (Becher) ein Teil weggeschmolzen. Das ganze Innere der Bombe war stark verrußt.

Das betreffende Rohnaphthalin war bereits zweimal in der zerstörten Bombe sowohl wie auch in einer anderen verbrannt worden. Die Verbrennung war dabei einmal unvollständig geblieben. Das Aufreißen der Bombe ist in der Hauptsache darauf zurückzuführen, daß der Beobachter — ein Neuling — etwas über 1 g Rohnaphthalin verbrannte, was entschieden eine zu hohe Beanspruchung der Bombe war. Dazu kam dann wohl noch eine Stichflammenbildung, mit deren Auftreten in den Bombercalorimetern ja auch gerechnet werden muß. Jederfalls kam es dazu, daß der Bleiring (Dichtungsbleiring) örtlich weggeschmolzen wurde, ein explosibles Gemisch der Oldämpfe mit Sauerstoff gelangte zwischen die Dichtungsfächen und riß bei seiner Verbrennung die Bombe auf.

Weitere Versuche haben denn auch ergeben, daß dasselbe Rohnaphthalin, sobald mehr als etwa 0,7 g verbrannt wurden, so hohe Drucke und Temperatur entwickelt, daß selbst ganz neue, stark angezogene Bleidichtungen im Moment der Zündung abbliesen.

Der Vorfall, bei dem Personen glücklicherweise nicht verletzt wurden, gemahnt aufs neue, bei der Verbrennung von hochwürtigen flüssigen Brennstoffen von großer Dampfspannung mit besonderer Vorsicht zu vorsahen und über eine Menge von etwa 0,7 g nicht hinauszugehen.

Hamburg, den 21./6. 1919.

Dr. Aufhäuser. [A. 103.]

## Acetaldehyd und Essigsäure aus Acetylen.

Auf die Erwiderung des Herrn Dipl.-Ing. N. Grünstein (S. 104).

Die Erwiderung des Herrn Dipl.-Ing. N. Grünstein auf Seite 104 dieser Zeitschrift zwingt uns leider, nochmals auf die vorliegende Angelegenheit zurückzukommen<sup>1)</sup>.

Wir haben nicht behauptet, daß Herr Grünstein bei Anmeldung seines ältesten Patentes von der analogen Anmeldung von Wunderlich Kenntnis hatte. Wir haben nur festgestellt, daß ihm auf Grund des Bestehens dieser um 3 Jahre älteren Anmeldung nicht die Priorität dieser Erfindung gebührt. Daß das Patentamt die Grünsteinsche Anmeldung trotzdem patentiert hat, beweist nicht im geringsten, was dieser behauptet, daß seine Anmeldung über die Wunderlichsche hinausgeht, denn, wie wir bereits auf Seite 32 dieser Zeitschrift hervorgehoben haben, gelten ausgelegte Patente nicht als Veröffentlichungen — infolgedessen wäre es beispielsweise auch Herrn Wunderlich möglich gewesen, seine Anmeldung nach ihrer Zurückweisung mit der vom Patentamt damals geforderten Beschränkung noch einmal anzulegen.

<sup>1)</sup> Infolge der Unruhen in München können wir uns leider erst heute zu der Angelegenheit äußern.

melden und zum Siege zu führen und damit Herrn Grünstein die Entnahme des Patentes zu verwehren<sup>2)</sup>.

Herr Grünstein leugnet nicht, daß erst die Anwendung eines dauernd durch die Apparatur zirkulierender, den gebildeten Aldehyd entfernen Acetylenüberschlusses das Verfahren der Aldehydsynthese technisch durchführbar gemacht hat, behauptet aber, daß dieses Verfahren bereits durch die Veröffentlichung von Erdmann & Koethner bekannt gewesen sei. Wir haben nicht verfehlt, darauf hinzuweisen, daß dies auch der Standpunkt des deutschen Patentamtes unserer Anmeldung gegenüber gewesen ist, obwohl beim E. und K.schen Versuche der Acetylenüberschuß nichts anderes bedeutete als das höchst unerwünschte Resultat, daß statt der erhofften weitgehenden Umsetzung fast das ganze Acetylen unabsorbiert entwich, wie dies unter den überaus ungünstigen Bedingungen des Versuches, unter denen die Wirkung des Acetylenüberschlusses gar nicht in Erscheinung treten konnte, nicht anders möglich war. Das gleiche Patent ist uns fast in allen übrigen Ländern, in denen Vorprüfung besteht, erteilt worden. Bei Herrn Grünstein berührt dieser Hinweis auf die E. und K.sche Priorität eigentlich tümlich, nachdem Herr Grünstein, der noch in seiner ersten Anmeldung diesen Versuch als reinen Fehlversuch aufgefaßt und den dabei verbliebenen Acetylenüberschuß überhaupt nicht erwähnt hat, sich nach Bekanntwerden unserer Anmeldung solche Mühe gegeben hat, seinerseits ein Patent auf den gleichen Gegenstand zu erhalten. Nun macht Herr Grünstein allerdings einen Unterschied in der Fassung der auf Seite 32 dieser Zeitschrift von uns zitierten Ansprüche geltend. Wir begnügen uns demgegenüber mit dem Hinweise, daß das deutsche Patentamt diesen Unterschied nicht anerkannt und Herrn Grünsteins Anmeldung zurückgewiesen hat. Es bleibt also die Tatsache bestehen, daß vor Auslegung unserer Anmeldung auf das „Zirkulationsverfahren“ C. 22 203 vom 27./2. 1913 niemand, insbesondere auch Herr Grünstein nicht, diese — angeblich längst bekannte — Arbeitsweise vorgeschlagen hat. Charakteristisch hierfür ist die Berufung Grünsteins auf die Erteilungsakten seines Zusatzpatentes 267 260 vom 10./3. 1910. Dieses letztere Patent beschreibt eine Ausführungsform des Wunderlich-Günsteinschen Verfahrens, die dadurch gekennzeichnet ist, daß man „die Absorption des Acetylens vom ersten Stadium des Prozesses an in einer Acetylenatmosphäre (d. h. laut Beschreibung unter völliger Ausschaltung von Luftpuren) vornimmt.“ In den Unterlagen ist von der Anwendung eines Acetylenüberschlusses und der Entfernung des Aldehyds nicht das geringste enthalten, wie auch in den Grünsteinschen Schriftsätzen nichts derartiges zu lesen ist — bis zum 17./4. 1913, d. i. 2 Monate nach Auslegung unserer Anmeldung C. 22 203. Da erst schreibt der Anmelder: „Man konnte in bekannter Weise mit einem System von Apparaten arbeiten, derart, daß man einen Überschuß von Acetylen durch den ersten Apparat leitet, den aus dem Reaktionsgefäß entweichenden Überschuß vom anhaften Aldehyd befreite und das so gereinigte Acetylen den folgenden Apparaten zuführte.“

Ursere Feststellung, daß im Jahre 1916 die erste Fabrik synthetischen Aldehyds durch uns oder unsere Freunde in Betrieb genommen worden ist, und daß wir damit als erste die betriebstechnische Ausnutzung des Verfahrens ermöglicht haben, wird natürlich durch die Beufung Grünsteins auf einen Versuchsbetrieb von Griesheim-Elektron in den Jahren 1913/14 in keiner Weise beeinträchtigt, denn es ist von einer großindustriellen Wertung der Grünsteinschen Patente überhaupt nichts bekannt geworden. Auch der Aufnahme der Fabrikation nach unserem Verfahren ist natürlich ein Versuchsbetrieb vorausgegangen, der in den Jahren 1912/14 größere Mengen an synthetischem Aldehyd, Essigsäure und Aceton geliefert hat.

Auf die übrigen Ausführungen des Herrn Grünstein ver sagen wir uns einzugehen, da dieselben für den aufmerksamen Leser einer wesentlichen weiteren Klärung nicht bedürfen. Auf das Gebiet der persönlichen Angriffe folgen wir ihm nicht.

Consortium  
für elektrochemische Industrie G. m. b. H.  
München.

[A. 94.]

<sup>2)</sup> Vergl. die Mitteilung von Dr. A. Wunderlich S. 132.