

ÚPRAVA OBEHU SÍRY PRI VÝROBE UMELEJ STRÍŽE VISKÓZOVÝM SPÔSOBOM (I)

OBEH SÍRY

M. GREGOR, A. KELLNER a J. MADERIČ

PRIŠLO DO REDAKCIE 20. IV. 1952

Dejinný náčrt a štatistický prehľad výroby umelých vlákien

Myšlienku výroby umelého textilného vlákna prvý raz vyslovil Angličan Robert H o o k r. 1655 v rozprave Royal Society. Túto myšlienku znova pretriasol r. 1734 známy francúzsky fyzik R. A. F. R é a u m u r, na základe pozorovania morušovej húsenice, ktorá pri zakukľovaní vytvára prirodzený hodváb.

V oboch prípadoch sa však ostalo len pri myšlienke, pretože znalosti o povahe a vlastnostiach nejakej vhodnej základnej suroviny nepostačovali, aby inšpirovaly a usmernily prípadné pokusy.

Snaha vyrobiť umelé vlákna dostáva reálny podklad až vtedy, keď sa spoznala podstata celulózy a keď sa podarilo pripraviť jej roztoky. Celulóza ostala až podnes nespojne hlavnou surovinou pre výrobu umelých vlákien, hoci neskorší vývoj naučil vyrábať umelé vlákna aj iným spôsobom, napr. z kazeínu, vinylchloridu, z kondenzačných produktov aminokyselín a i. Z naposledy menovaných niektoré znamenajú pre celulózové umelé vlákna nebezpečnú konkurenciu (perlón, silón).

R. 1845 objavil S c h ö n b e i n výrobu nitrocelulózy, pričom spozoroval, že sa táto látka rozpúšťa v niektorých organických rozpúšťadlách za tvorby sirupovitého roztoku. Tento objav slúžil za podklad prvého spôsobu výroby umelých vlákien podľa C h a r d o n n e t a R. 1857 pristúpil k tomu ďalší spôsob výroby podľa S c h w e i z e r a, založený na rozpustnosti celulózy v meďnatoamoniakálnom roztoku.

R. 1844 pozoruje M e r c e r vplyv lúhu na celulózu a tak objavuje alkaliceľulózu. Nato r. 1891 C r o s s, B e v a n a B e a d l e pripravili pôsobením sirouhlika na alkaliceľulózu jej xantogenát, ktorý sa rozpúšťa v zriedenom lúhu na viskózný roztok, zvaný viskóza. Z tejto možno účinkom kyselín celulózu vysrážať späť v podobe vlákna. Táto reakcia bola r. 1893 patentovaná a tým bol položený základ pre jej technické využitie. Ďalším takýmto základným objavom je príprava acetátu celulózy r. 1865 S c h ü t z e n b e r g e r o m.

Celulózové umelé vlákna sa podnes vyrábajú podľa uvedených spôsobov, okrem C h a r d o n n e t o v h o spôsobu; posledná továreň na nitrocelulózové vlákna v Brazílii zhorela r. 1949. Z ostávajúcich výrobných spôsobov najrozšírenejší je viskózový spôsob, ktorý je asi 75% celkovej svetovej produkcie umelých vlákien.

Umelých vláken sa vyrobilo [1]:

roku	dovedna	z toho hodvábu	striže
1930	207820 t	204980 t	2840 t
1941	1283720 t	578430 t	705290 t
1945	639980 t	408200 t	231780 t
1946	761030 t	500340 t	260690 t
1947	900564 t	592524 t	308040 t
1948	1110303 t	702603 t	407700 t
1949	1224912 t	743373 t	481539 t
1950	1582787 t	870213 t	712574 t

Z uvedenej štatistiky vyplýva stúpajúca tendencia výroby umelých vláken, inšpirovaná jednak stúpajúcou spotrebou, jednak snahou po autarkčnom hospodárstve štátov v zásobovaní umelými vláknami.

Z uvedených množstiev umelých vláken sa r. 1946 vyrobilo

	hodvábu	striže
viskózovým spôsobom	75%	92%
acetátovým spôsobom	23%	7%
meďnatoamoniakálnym spôsobom	2%	1%

Tradicia výroby umelých vláken je význačná aj u nás. R. 1923 bol daný do prevádzky na Slovensku prvý závod. A je to opäť Slovensko, ktoré hneď po oslobodení ČA buduje nové a najmodernejšie továrne na viskózový hodváb a striž. Pretože na krytie spotreby hodvábu musíme tento produkt ešte stále dovážať, podľa usnesenia vlády zo dňa 16. VII. 1946 sa plánuje zvýšiť našu výrobu na dvojnásobok.

Veľkou výhodou viskózového spôsobu v pomere k iným metódam je jeho lacnota a kvalita vlákna. Oproti tomu jeho povážlivou nevýhodou je, že takmer všetka síra, vnášaná do procesu pri sulfidácii alkalicelulózy ako CS₂, okrem malého podielu regenerátu, vychádza nazmar. Pri výrobe umelej striže sa regeneruje asi 15%, maximum 30% síry, avšak pri výrobe umelého hodvábu sa neregeneruje takmer nijaká síra.

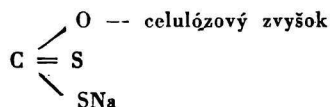
Spotreba sirouhlika na výrobu viskózy je okružle 30 kg na 100 kg vlákna [2]. Pri celosvetovej ročnej produkcii viskózových vláken napr. r. 1941 v úhrnnom množstve okružle 1.000000 ton znamená to stratu 300.000 ton sirouhlika, respektíve 252.631 ton elementárnej síry.

Popri tejto pozoruhodnej materiálnej strate treba však prihliadnúť aj na to, že táto stratová síra vo forme škodlivých plynov, ako H₂S a CS₂ zamoruje predovšetkým pracovné prostredie, najmä pradiareň, ďalej okolie továrni na umelé vlákna a tá časť, ktorá odchádza do odpadových vôd, spôsobuje veľké škody na vodnom živočíšstve a pri tvorbe humusu.

Stručná teória obehu sirouhlika vo výrobe umelého vlákna

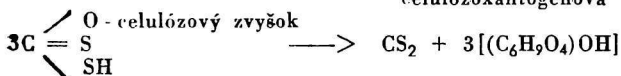
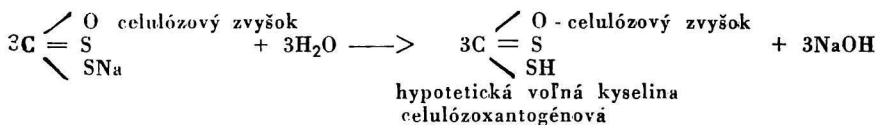
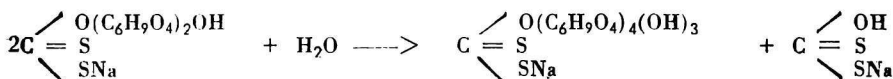
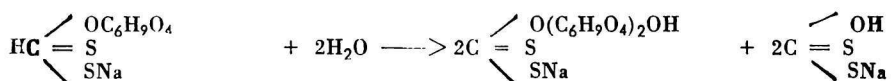
Sirouhlik [3] vstupuje do výrobného procesu pri tzv. sulfidácii do xantogenátového stroja (*obr. 1* pozri na str. 285), kde jeho pôsobením alkalichelulóza prechádza na xantogenát. Táto reakcia sa nazýva *xanto-*

genátovou. Podľa Heusera [4] sa jej priebeh vysvetľuje tak, že alkalická celulóza reaguje so sírouhľikom ako alkoholát, preto sa celulózovému xantogenátu sodnému pripisuje takýto vzorec:



t. j. xantogenátový zvyšok sa viaže na celulózu cez hydroxylovú skupinu. Avšak nie všetky hydroxylové skupiny celulózy sú schopné viazať alkalický kov, pretože sa pri pôsobení ľúhu neprekonávajú všetky mriežkové sily. Sulfidujú sa len alkoholátové hydroxyly.

V ďalšom prekonáva viskóza proces zrenia podľa týchto schém [1, 5]:



Vzájomnou reakciou CS_2 a NaOH dochádza k radu vedľajších reakcií. Ich dôkazom je zafarbenie viskózy na oranžovo, pretože čistý celulózový xantogenát je takmer úplne biela látka.

Tieto vedľajšie reakcie sa rozdeľujú do dvoch skupín:

1. reakcie medzi CS_2 a NaOH ,
2. reakcie, na ktorých sa zúčastňuje aj celulóza.

Počet možných reakcií medzi CS_2 a NaOH je veľký a podľa dnešných náhľadov majú asi takýto priebeh:



Ako vidieť z reakcií, nepredpokladá sa možnosť priamej reakcie CS_2 s ľúhom, ale skôr sa predpokladá vznik karbonylsulfidu a monotio-

uhlícitanu sodného ako medziproduktov. Karbonsulfid s vodou dáva sirovodík a kyslíčnik uhlíčitý:



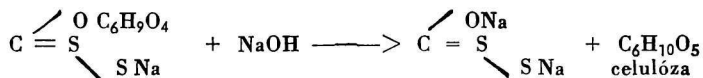
Sirovodík so sirouhlíkom poskytuje nestálu kyselinu tritiouhlíčitú, z ktorej pôsobením NaOH vzniká jej sodná soľ. Medzi COS a NaOH je možná i táto reakcia:



Tritiouhlícitan reaguje s lúhom:



Medzi xantogenátom celulózy a NaOH sú možné aj ďalšie reakcie, napr.:



Výslednicou týchto reakcií je tvorba xantogenátu sodného, celulózy a sulfhydrátu sodného.

Z prehľadu reakcií vyplýva, že len časť sirouhlíka, použitého na sulfidáciu spotrebuje sa na tvorbu xantogenátu; podľa údajov literatúry asi $\frac{3}{4}$ použitého množstva CS_2 sa spotrebuje na tvorbu xantogenátu a $\frac{1}{4}$ na vedľajšie reakcie.

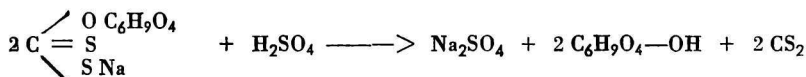
Pri zrení viskózy ide teda v podstate o odštiepovanie tiouhlícitanových zvyškov, pričom sa uvoľňuje sirouhlík. Preto pre zrenie prebiehajú všetky možné reakcie medzi CS_2 a NaOH práve tak ako pri sulfidácii.

Rekapitulujúc naznačené schémy, za zrenia viskózy prebiehajú tieto deje:

Tiouhlícitanové skupiny sa odštiepujú a pomer celulózy k viazanému sirouhlíku sa presúva v prospech celulózy.

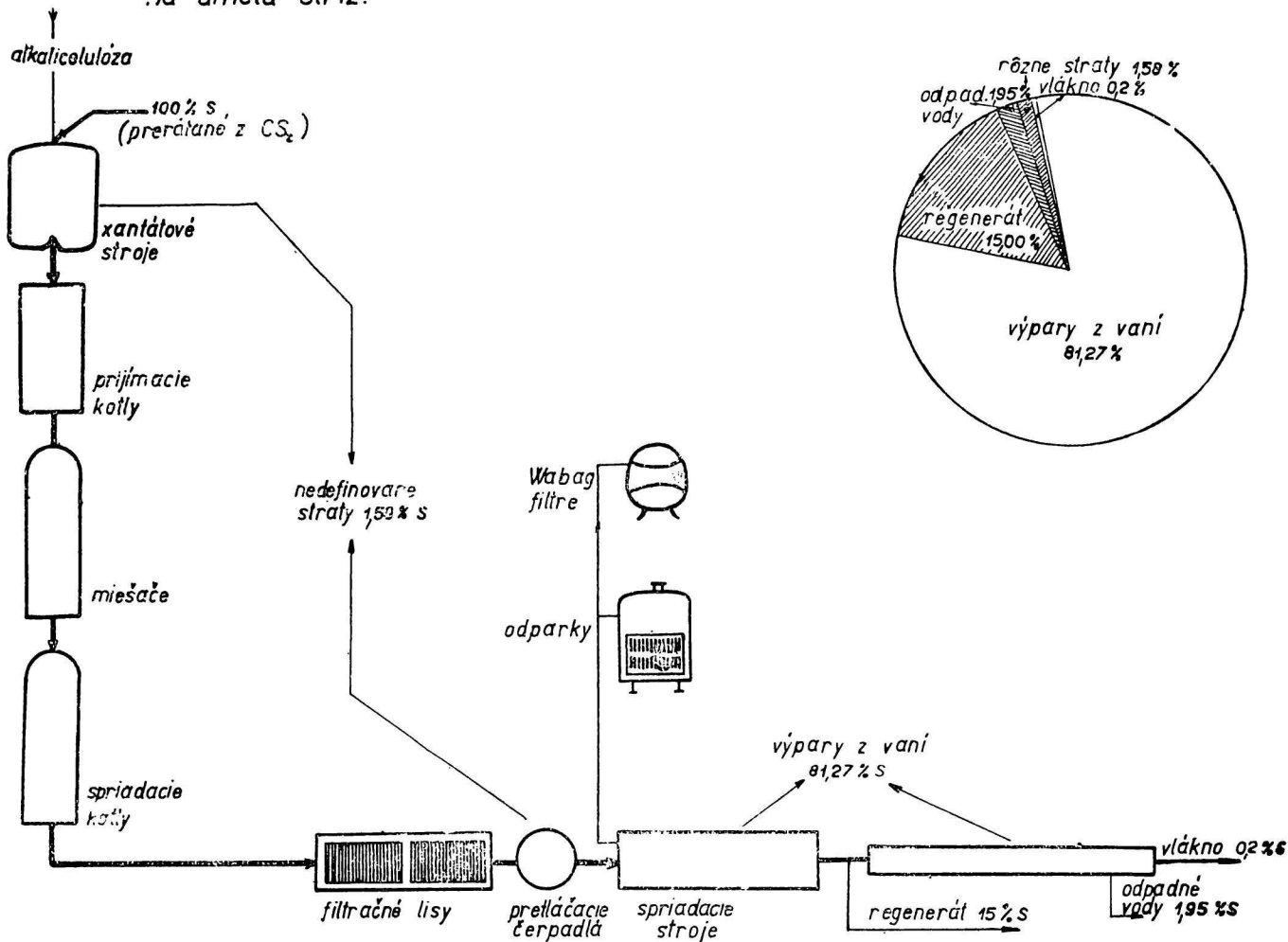
Po skončení zrenia prichádza celulóza na srážanie, čiže *zvlákňovanie*.

Pritom účinkom kyslého zvlákňovacieho kúpeľa na viskózu prebehne rad chemických reakcií. Hlavnú reakciu predstavuje rozpad xantogenátu na celulózu a sirouhlík:

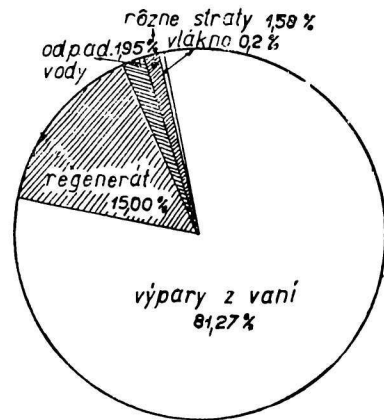


Lúh sa kyselinou sírovou neutralizuje za tvorby Na_2SO_4 . Nastane aj rozklad kyseliny tritiouhlícitej, ktorá vznikla pri vedľajších reak-

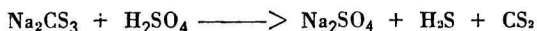
Obr 1 Schéma obehu CS_2 v továrni na umelú stráž.



Obr 2. Bilancia siry.

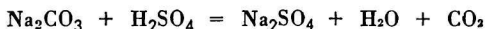


ciách sulfidácie a zrenia. Tritiouhličitan sodný sa kyselinou sírovou rozkladá takto:



Sirouhlik sa teda uvoľňuje z obidvoch reakcií.

Uhličitan sodný, vzniknutý vzájomným pôsobením ľúhu a sirouhlika podľa vyššie rozvedených schém, rozloží sa kyselinou a uvoľňuje CO_2 :



Tiouhličitan reagujú s kyselinou sírovou, pravda, nielen podľa rozvedenej schémy, ale sú možnosti aj iných reakcií. Pritom ako reakčné produkty vznikajú sirovodík, kysličník siričitý a elementárna síra.

Zhrnujúc rozvedené teoretické predpoklady sulfidácie, zrenia a zvlákňovania viskózy, dospejeme k uzáveru, že okrem celulózy prevažná väčšina rozkladných produktov viskózy sú plyny, ako H_2S , CO_2 , COS , SO_2 , organické sulfolátky, napr. tioformaldehyd, ku ktorým pre jeho prechavosť počítame aj sirouhlik.

Regenerácia sírnych produktov [1, 6, 7]

V mnohých továrňach na striž a v niektorých aj na hodváb sa tesne po zvláknení viskózy časť CS_2 skondenzuje z výparov a po vypraní ľúhom a vodou sa vracia do výroby zpät. Tak vzniká regenerát.

Složitejší je spôsob zachytávania sirouhlika z ovzdušia vzhľadom na značné zriedenie jeho pár. Používa sa tu zväčša spôsob adsorpcie na aktívne uhlie, z ktorého sa sirouhlik po nasýtení vyženie vodnou parou a kondenzuje, prípadne sa pred použitím prečistí destiláciou alebo praním. Získava sa takto zpät až 30% z použitého množstva sirouhlika. Aparatúra je však dosť nákladná a sama operácia značne chýlostivá vzhľadom na nebezpečenstvo výbuchu. Zachytávanie sirovodíka sa deje výhradne z ovzdušia, a to bezprostredne zo zvlákňovacieho stroja alebo z nádrží na kyselinovej stanici [1]. Metódy sú založené zásadne na zachytávaní H_2S asi 1%-ným odpadovým ľúhom. Vzniká prevažne siričnan sodný, ktorý sa používa ako taký na odsiernenie vlákien, alebo sa z neho získava H_2S v podstate dvoma spôsobmi:

1. Pôsobením kyslými odpadovými vodami na roztok NaSH sa uvoľní H_2S v koncentrovanej forme, spáli sa totálne na SO_2 a kontaktným spôsobom sa prevedie na H_2SO_4 .

2. Podľa iného spôsobu sa H_2S vypudzuje z roztoku NaSH kysličníkom uhličitým. H_2S sa spracuje ďalej ako predošle na H_2SO_4 , kým kyslý uhličitan sodný, vzniknutý pôsobením CO_2 na NaHS , koncentruje sa vápnom na ľúh, ktorý sa vracia do výroby viskózy zpät. Týmto spôsobom sa získava až 95% z množstva H_2S , zachyteného pri vypieraní ľúhom, ako H_2SO_4 .

Pokusná časť

Pri našich meraniach sme si určili za úlohu:

1. analyzovať podmienky pracovného prostredia;
 2. ustáliť bilanciu obehu síry vo výrobnom procese;
 3. nájsť najlepší spôsob regenerácie sírnych produktov za daných podmienok.
- Za tým účelom sme urobili rad meraní, predovšetkým v pracovnej atmosfére, sledujúc obsah a vzájomný pomer hlavných plynných zložiek H_2S a CS_2 v závislosti od poveternostných podmienok (teplota, barometrický tlak, smer vetra) v rôznych horizontálnych a vertikálnych polohách.

Pretože sme v prístupnej odbornej literatúre nenašli zmienku o bilancii obehu síry v prevádzke továrne na viskózu, podujali sme sa sledovať obeh síry za určité a presne vymedzené pracovné obdobie relatívnym a absolútnym stanovením obsahu sírnych produktov v rôznych fázach výroby po celej pracovnej dráhe.

Konečne sme navrhli poloprevádzkovú stanicu na selektívnu absorpciu sirovo-
dika a sirouhlíka. O vykonaných meraniach podávame túto predbežnú zprávu:

Použitie analytické metódy [8, 9]

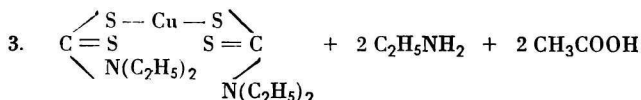
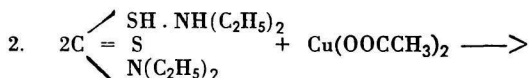
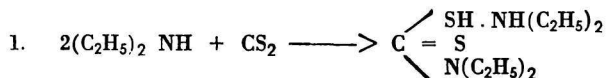
A. Rozbor ovzdušia

1. Stanovenie H_2S .

Presávali sme 250 cm^3 vzduchu cez roztok, složený z 2 g $(CH_3COO)_2 Cd$ + 2,5 g CH_3COONa + 3 cm^3 ľadová octová kyselina, do slabo kyslej reakcie na metyloranž v 100 cm^3 H_2O a titrovali roztokom n/100 J.

2. Stanovenie CS_2 .

Presávali sme 200 cm^3 vzduchu roztokom, složeným zo smesi alkoholu, dietylaminu, trietanolamínu a $(CH_3COO)_2 Cu$. Sirouhlík s dvojmocnou meďou a dietylaminom poskytuje žltý xantogenát meďnatý podľa reakcií:



Vzniknutá Cu II soľ kyseliny dietylditiokarbaminovej svojím žltým zafarbením je veľmi citlivým reagentom na CS_2 a stanovila sa Langela kolorimetrom.

Trietanolamín $N(CH_2CH_2OH)_3$ pôsobí tu ako stabilizátor farbiva.

3. Stanovenie celkovej síry.

50 l vzduchu, nasatého vodnou výevou a odmeraného prietokomerom, spaľovalo sa v rúrovej elektrickej peci na SO_2 a tento sa zachytával v neutrálnom roztoku H_2O_2 a stanovil sa alkalimetricky ako H_2SO_4 .

4. Stanovenie pár H_2SO_4

sa dialo podľa sovietskej metódy sražaním na $BaSO_4$ a porovnávaním zákalu podľa štandardnej stupnice.

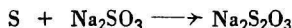
B. Rozbor odpadových vôd

Stanovenie H_2S a CS_2 .

Cez odmerané množstvo vody sa preháňa vzduch a mierne sa zahrieva. Najprv sa zachytáva H_2S v roztoku $(CH_3COO)_2 Cd$ a stanoví sa jodometricky. CS_2 sa potom zachytí vo vyššie uvedenej smesi a stanoví sa kolorimetricky.

C. Rozbor vlákna

Elementárna síra sa z vlákna prevedie siričitanom sodným na tiosíran sodný. Nadbytočný siričitan sa odstraňuje prídavkom formaldehydu a zriedenou HCl. Nato sa po krátkom čase tiosíran stanovuje titráciou s n/100 jódom a spotreba jódu sa prepočíta na percentuálny obsah síry vo vlákne:



I. Pracovné prostredie

Podmienky pracovného prostredia vo výrobníach umelých vlákien na viskózovej báze sú viac menej nevyhovujúce, pokiaľ neberieme do úvahy závody s moderným ventilačným a klimatizačným zariadením. Priebehom celého sledovaného obdobia 14 mesiacov sme našli pomer H₂S k CS₂ takto:

1. V spriadacom stroji nad hubicami H₂S : CS₂ = 1:1,
2. V spriadacej hale pred avivážnym kúpeľom vo výške 2 m H₂S : CS₂ = 1 : 3 až 4,
3. V odťahových kanáloch zo spriadacej haly H₂S : CS₂ = 2 : 1.

Množstvo kyseliny sírovej v atmosfére spriadaceho stroja vo vnútri nad pásom 500 až 1200 γ/l.

Vyčerpávajúcu prácu osadenstva v pradiarni a na ostatnej výrobnnej dráhe sirouhlika sťažuje obsah uvoľnených plynov, v dôsledku čoho výkonnosť pracovného personálu ku koncu smeny značne klesá. Súčasne klesá aj pozornosť a opatrnosť a stúpa množstvo úrazov.

Z uvedených príčin je požiadavka správnej ventilácie najviac naliehavá a limity príslušných zdravotných predpisov, napr. sovietsky GOST č. 1324/47, maximujúci obsah CS₂ a H₂S v pracovnom ovzduší po 10 γ/l, sú úplne odôvodnené, hoci prevádzkovo-technicky ťažko splniteľné.

II. Bilancia obehu síry vo výrobnom procese

Na základe systematických meraní obsahu síry a látok po celej výrobnnej dráhe dostali sme participáciu síry v jednotlivých prevádzkových hmotách, vyjadrenú ako elementárna síra, takto:

Do prevádzky prichádza síra	100,00 %
z toho pripadne	
na regenerát	15,00 %
na odpadové vody	1,95 %
na odpadové plyny z prevádz. atmosféry	81,27 %
na vlákna	0,2 %
na nemerateľné straty pri xantogenácii filtrácii atď.	1,58 %
	<hr/>
spolu	100,00 %

Grafické vyhodnotenie výsledkov je zrejme z obr. 2. (Pozri na str 285).

Bilancia jasne ukazuje na miesta najväčšieho úniku síry z prevádzky, ktoré znamenajú jednak príčinu zamorenia okolia závodov na umelú striž a umelý hodváb páchnucimi plynmi, jednak naznačujú cestu technologického riešenia problému zneškodnením, prípadne ďalšou regeneráciou drahocennej síry.

III. Regenerácia sírnych slúčenín

Tento bod nášho pracovného postupu, svojím významom s celostátného hľadiska prvoradý, práve je rozpracovaný. O výsledkoch týchto prác podáme zpravu neskoršie.

S ú h r n

Na základe krátkého historického prehľadu výroby umelých vlákien a načrtnutia stručnej teórie tvorby sírnych slúčenín, odpadajúcich pri výrobe viskóзовého vlákna, poukazuje sa na obrovské národohospodárske škody, ktoré pri tomto procese vznikajú takmer absolútnou stratou použitého sirouhlíka a na druhej strane zamorením pracoviska a okolia týchto závodov páchnucimi a jedovatými plynmi.

V predložennom referáte sa podáva prvá zpráva o výsledkoch 14-mesačného systematického sledovania obehu sirouhlíka v prevádzke závodu na umelú striž meraním obsahu H_2S a CS_2 v rôznych fázach výroby a na základe týchto meraní sa ustálila bilancia rozloženia sírnych strát za 24 hodín. Zistilo sa, že pomer H_2S CS_2 v atmosfére pracoviska i v odťahovaných plynch sa mení podľa miesta od 1 : 4 resp. i 2 : 1. Bilancia obehu CS_2 prepočítaná na síru, ukázala, že drvivý podiel strát pripadá na odťahy odpadových plynov z kyselinových partií (81,27%), niečo málo na odpadové vody (1,95%), na vlákno (0,2%), na nedefinovatelné straty (1,58%), kým na regenerát pripadlo 15%.

Získané poznatky bude možné použiť na úpravu ventilačného a klimatizačného zariadenia závodu s možnosťou účinnejšej regenerácie sírnych produktov z výroby.

Приспособление к уговороту серы при производстве искусственного
- текстиля вискозным способом (I)

М. Грегор, А. Келлер, И. Мадерич

В ы в о д ы

На основании краткого исторического обзора производства искусственных волокон и сжатой теории возникновения соединений серы, отпадающих при производстве вискозной нити, указывается на громадные экономические убытки, которые возникают при этом процессе вследствие почти полной потери применяемого сероуглерода, и отравлением завода и его окрестности смердящими и ядовитыми газами.

В этом предварительном докладе дано первое сообщение о результатах 14-месячного систематического исследования круговорота сероуглерода в производстве искусственных волокон измерением содержания H_2S и CS_2 в разных фазах производ.тва. На основании этих изменений установлен баланс распределения потерей серы в сутки. Установлено, что отношение $H_2S : CS_2$ в атмосфере завода и в отводных газах постоянно 1:4. Баланс круговорота CS_2 , пересчитанный на серу показал, что преимущественная часть потерей приходится на отводные газы (81,27%), мало на отбросные воды (1,95%), на волокно (0,2%), на определенные потери (1,58%), на регенерат пришлось 15%

Эти сведения можно применить для вентиляции и климатизационного оборудования завода с возможностью лучше действующей регенерации серных продуктов из производства.

Получено в редакции 20-го апреля 1952 г.

REGELUNG DES SCHWEFELUMLAUFES BEI DER HERSTELLUNG VON KUNSTSEIDE NACH DEM VISKOSEVERFAHREN (I)

M. GREGOR, A. KELLNER, J. MADERIČ

Zusammenfassung

Auf Grund einer kurzen historischen Übersicht der Herstellung von Kunstseide samt eines Abrisses der Theorie der Bildung von Schwefelverbindungen, die bei der Herstellung der Viskosefaser abfallen, wird auf die riesigen volkswirtschaftlichen Schäden hingewiesen, die bei diesem Prozess einerseits durch den nahezu absoluten Verlust von Schwefelkohlenstoff, andererseits durch Verpestung des Arbeitsplatzes, sowie dessen Umgebung durch übelriechende und giftige Gase entstehen.

Im vorliegenden Bericht wird erstmalig über die Ergebnisse einer systematischen 14 monatigen Untersuchung des Schwefelkohlenstoffumlafes im Viskosefabriksbetrieb durch Messen des Inhaltes von H_2S und CS_2 in den verschiedenen Phasen der Erzeugung berichtet. Auf Grund dieser Messungen wurde eine Verteilungsbilanz der Schwefelverluste während 24 Stunden bestimmt. Es wurde gefunden, dass das Verhältnis $H_2S : CS_2$ in der Atmosphäre des Arbeitsplatzes und in den Abzugsgasen sich zwischen 1:4 bis sogar auch 2:1 bewegt. Die Bilanz des auf Schwefel umgerechneten CS_2 — Umlaufes zeigt, dass der Hauptteil der Verluste auf die Abzüge der Abfallgase von den Säurepartien (81,27%) entfällt. Ein unwesentlicher Teil entfällt auf die Abfallwässer (1,95%), die Faser (0,2%) und auf undefinierbare Verluste (1,58%), während auf das Regenerat 15% entfallen.

Die erzielten Erkenntnisse werden zu einer Regelung der Ventilations- und Klimatisationsanlage benutzt werden können, wobei eine wirksamere Regeneration der Schwefelprodukte ermöglicht wird.

In die Redaktion eingelangt den 20. IV. 1952

LITERATŪRA

1. Klatt, *Výroba umelého vlákna*, Bratislava 1949.
2. Götze, *Kunstseide und Zellwolle nach dem Viskoseverfahren*, Berlin 1940.
3. Kausch, *Der Schwefelkohlenstoff*, Berlin 1929.
4. Heuser, *Cellulose Chemistry II.*, New York—London 1947.
5. Riša, *Technológia umelých vlákien* (skriptá), Bratislava 1952.
6. Mang, *Die Kunstseide*, 1934.
7. Uihlein, *Chem. Zeitung* (1943).
8. Sieber, *Die chemisch-technischen Untersuchungsmethoden in der Papierindustrie*, Wien 1948.
9. Treadwell, *Analytische Chemie*, Berlin 1951.
10. Wehrung, *Chem. Apparatur*, 1937, 24.