

## I n h a l t s v e r s e i c h n i s

der Patentanmeldungen Dr. Wiedmann

Nr. der Anmeldung, Einreichung beim RPA am:	Bezeichnung der Anmeldung	Erfinder
1) St 59 783 IVa/12a 11. 6.1940.	"Verfahren zur Stabilisation von Metallalkoholaten".	Dr. Wiedmann
2) St 59 894 IVb/12a 27. 7.1940. Zusatzanmeldg. zu St 59 655	"Verfahren zur Herstellung von aktivierten Aluminiumoxyd-Katalysatoren".	Dr. Wiedmann
3) St 60 911 IVc/39c 12. 7.1941.	"Verfahren zur Herstellung von hellen leichtlöslichen Kunstharzen".	Dr. Wiedmann
4) St 61 012 IVd/12c Gr. 19/01 20. 8.1941. Ausscheidung aus: St 59 796	"Verfahren zur Herstellung eines Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Mischkatalysators".	Dr. Wiedmann
5) St 61 052 VI/10b Geheim 20. 8.1941. Zusatzanmeldg. zu St 60 358 jetzt RPA 750 739	"Verfahren zur Verdickung und Verfestigung von flüssigen organischen Verbindungen".	Dr. Wiedmann
6) St 61 237 IVb/12a 12.11.1941.	"Verfahren zur Abtrennung von Aluminium aus Aluminiumlegierungen".	Dr. Wiedmann
7) St 61 255 IVd/12c 17.11.1941.	"Verfahren zur Herstellung von Metallalkoholaten".	Dr. Wiedmann

Nr. der Anmeldung. Einreichung beim BPA an:	Bezeichnung der Anmeldung	Erfinder
8) St 61 752 IVb/78b <u>Geheim!</u> 21. 4.1942.	"Verfahren zur Herstellung von Ölen für Flammenwerfergeräte".	Dr. Wiedmann
9) St 61 764 IVa/12c 21. 4.1942.	"Verfahren zur Reinigung von Alumi- niumalkoholaten".	Dr. Wiedmann
10) St 61 887 IVb/12m 27. 5.1942.	"Herstellung von modifizierten und stabilen Aluminiumhydroxyden".	Dr. Wiedmann
11) St 61 959 IVb/76d <u>Geheim!</u> Zusatzanldg. zu St 61 752 18. 6.1942.	"Verfahren zur Herstellung von Ölen für Flammenwerfergeräte".	Dr. Wiedmann
12) St 62 049 IVc/22g Gr. 13 10. 7.1942.	"Galatinierungsmittel für organische Lösungsmittel".	Dr. Grinne Dr. Wiedmann Dr. Josten
13) St 62 243 IVa/8k Ausscheidung aus: St 60 817 9.10.1942.	"Verfahren zur Veredelung von Textil- fasern".	Dr. Wiedmann
14) St 62 746 IVb/12m Ausscheidung aus: Zusatzanldg. zu St 61 887 10. 2.1943.	"Verfahren zur Herstellung von Aluminiumhydroxyd".	Dr. Wiedmann Dr. Josten W. Haferkamp
15) St 62 792 IVb/12m Zusatzanldg. zu St 61 887 23. 2.1943.	"Verfahren zur Herstellung von hoch- prozentigen und reinen Aluminium- hydroxyd-Solen und -Gelen".	Dr. Wiedmann Dr. Josten
16) St 62 915 IVb/12m 26. 3.1943.	"Verwendung von Tonerdegelelen als hochsorptive Trockenmittel".	Dr. Wiedmann
17) St 63 258 IVc/12c 9. 7.1943	"Verfahren zur Herstellung von 1,2 Di-ketonen".	Dr. Wiedmann Dr. Josten
18) St 63 270 IVc/12c 3. 7. 1943.	"Verfahren zur Herstellung von hoch- molekularen, verspinnbaren Kunststoff- fen".	Dr. Wiedmann Dr. Josten

Nr. der Anmeldung, Einreichung beim RPA am:	Bezeichnung der Anmeldung	Erfinder
19) St 63 280 IVa/30h Ausscheidung aus: St 61 887 13. 7. 1943.	"Verwendung von Dialuminiumhydroxyd für kosmetische und medizinische Zwecke".	Dr. Wiedmann
20) St 63 341 IVc/12o 30. 7. 1943.	"Verfahren zur Herstellung eines Zinkoxydkatalysators zur Dehydrierung von sekundären Alkoholen".	Dr. Wiedmann
21) St 63 731 IVd/12o 27. 12. 1943.	"Verfahren zur Herstellung von festen in Wasser leichtlöslichen Aluminiumformiaten".	Dr. Wiedmann W. Haferkamp
22) St 63 749 IVc/12m 3. 1. 1944.	"Verfahren zur Herstellung eines besonders körnigen und gleichteiligen Aluminiumhydroxyds".	Dr. Wiedmann Dr. Josten
23) St 63 750 IVb/12m 3. 1. 1944.	"Verfahren zur Herstellung von Aluminiumhydroxydsolen bzw. von wasserlöslichen reversiblen Aluminiumhydroxyd".	Dr. Wiedmann
24) St 63 754 IVd/12o 3. 1. 1944.	"Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierten und säurearmen, basischen Aluminiumformiaten".	Dr. Wiedmann
25) St 63 755 IVd/12o 3. 1. 1944.	"Herstellung von reinsten essigsaurer Tonerde niedrigen Acetatgehalts".	Dr. Wiedmann
26) St 63 779 IVb/12m 7. 1. 1944.	"Verfahren zur Herstellung von reinem Aluminiumhydroxyd besonders niedrigen Schüttgewichts".	Dr. Wiedmann Dr. Josten
27) St 63 780 IVb/12m 7. 1. 1944.	"Verfahren zur Herstellung von reinem Aluminiumhydroxyd besonders niedrigen Schüttgewichts". (Verfahren: Mol-Verhältnis 1:3)	Dr. Wiedmann Dr. Josten
28) St 63 944 IVd/12o Zusatzanmeldg. zu St 63 755 20. 3. 1944.	"Verfahren zur Herstellung von reinsten essigsaurer Tonerde niedrigen Acetatgehalts in fester und wasserlöslicher Form".	Dr. Wiedmann

St 59 783 IV4/12e

eingereicht: 11.6.4e

11. Juni 194e

Verfahren zur Stabilisation von Metall-Alkoholaten.

Metall-Alkoholate z.B. Natrium-, Magnesium- und Aluminiumalkoholate entsprechend den Formeln  $\text{Na(OR)}$ ,  $\text{Mg(OR)}_2$  und  $\text{Al(OR)}_3$  sind ausserst instabile Verbindungen, die sich auch beim Lagern in geschlossenen Behältern infolge der Diffusion von wasserdampfhaltiger Luft langsam zersetzen. Insbesondere beim Umfüllen des meist stückigen Gutes und beim Transport müssen kostspielige Massnahmen getroffen werden, um eine Zersetzung durch Luftfeuchtigkeit und damit eine Beeinträchtigung des Warenwertes zu verhindern.

Es wurde nun gefunden, dass Alkoholate der Metalle der I., II. und III. Gruppe des periodischen Systems in einfacher Weise dadurch stabilisiert werden können, dass erfindungsgemäss die Alkoholate in Abwesenheit von Lösungsmitteln mit Kohlensäure oder kohlensäurehaltigen Gasen bei normalem oder erhöhtem Druck behandelt werden. Dabei bilden die Alkoholate mit  $\text{CO}_2$  wohldefinierte Additionsverbindungen. Die Umsetzung des  $\text{CO}_2$  mit den festen oder flüssigen Alkoholaten geschieht vorteilhaft bei Überdrücken zwischen 1 und 5e atm und es entstehen hierbei sowohl aus stückigen als auch aus flüssigen Alkoholat kristalline Produkte, die betriebstechnisch eine Menge Vorteile aufweisen. So sind sie unter anderem gut lagerfähig und infolge ihrer geringen Neigung zum Backen den einfachsten Entleerungs- und Transporteinrichtungen zugänglich. Insbesondere die höheren Alkoholate des Magnesiums und Aluminiums mit verzweigten Ketten, die schwer alkoholtrocken und fest zu erhalten sind, ergeben durch die Nachbehandlung mit  $\text{CO}_2$  absolut trocken und kristalline Produkte, die bis zur feinsten Aufteilung pulverisierbar sind.

Es ist bekannt, Alkoholate von Alkali-, Erdalkali- oder Erdmetallen in Gegenwart von Lösungsmitteln mit Kohlensäure zu behandeln und die Kohlensäureadditionsverbindungen herzustellen. Ferner ist die Stabilisation von Natriumalkoholat durch Amine bekannt. Demgegenüber werden entsprechend der Erfindung feste oder flüssige Alkoholate unmittelbar mit Kohlensäure oder kohlensäurehaltigen Gasen, als in Abwesenheit von Lösungsmitteln, behandelt. Dieses Stabilisierungsmitteverfahren durch direkte Umsetzung der Alkoholate mit Kohlendioxyd ermöglicht einen quantitativen und vollkommenen Umsatz zu den stabilisierten Kohlensäureadditionsverbindungen, wie sie den analytischen Angaben entsprechen. Ein

weiterer Vorteil des Verfahrens nach der Erfindung besteht darin, dass die zur Gewinnung der Kohlensäureadditionsverbindungen bisher notwendige Abdestillation des verwendeten Lösungsmittels entfällt, wodurch die Wirtschaftlichkeit und Ausbeute vergrößert werden.

In chemischer Hinsicht entstehen Verbindungen, die schwerer hydrolyisierbar und bedeutend feuchtigkeitsbeständiger sind als die reinen Alkoholate. Die auf Zersetzung deutende Verfärbung, die manche Alkoholate beim Lagern erleiden, wird nach Überführung in die  $\text{CO}_2$ -Anlagerungsverbindungen nicht mehr beobachtet.

Es handelt sich um Anlagerungsverbindungen vom Typus  $\text{Me}(\text{OR})_3 \cdot \text{CO}_2$ ,  $\text{Me}(\text{OR})_2 \cdot \text{CO}_2$ ,  $\text{Me}_2(\text{OR})_4 \cdot 3\text{CO}_2$ ,  $\text{Me}_3(\text{OR})_6 \cdot 3\text{CO}_2$ . Diese Verbindungen spalten mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln insbesondere in der Wärme die aufgenommene Kohlensäure wieder ab und die Aluminiumverbindungen zersetzen sich auch beim Schmelzen unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Rückbildung des betreffenden Alkoholats. Diese Eigenschaften berechtigen, entsprechend der Erfindung von einer Stabilisation der Alkoholate durch Behandlung mit  $\text{CO}_2$  zu sprechen, da es somit möglich ist, durch eine einfache Wärmebehandlung der  $\text{CO}_2$ -Verbindungen in Gegenwart oder Abwesenheit von differenten Lösungsmitteln eine Rückbildung der Alkoholate zu erreichen. Ebenso kann man die Alkoholate in Form ihrer  $\text{CO}_2$ -Verbindungen für chemische Umsetzung direkt verwenden. So gelingt die Umesterung von Estern oder die Kondensation von Aldehyden zu Estern mittels der  $\text{CO}_2$ -Verbindungen der Aluminiumalkoholate in gleicher, glatter Weise, wie es für die reinen Alkoholate bereits bekannt war.

#### Beispiele:

Es wurden folgende Alkoholate bei  $20^\circ$  in einem Stahlautoklaven 20 Stdn. mit  $\text{CO}_2$  von 45 atü behandelt.

Natrium- <i>sek.</i> Butylat (fest)	.....I
Magnesiumäthylat (fest)	.....II
Aluminiumäthylat (fest)	.....III
" <i>n</i> -propylat(fest)	.....IV
" isopropylat(fest)	.....V
" <i>sek.</i> -Butylat(flüssig)	.....VI

Die entstandenen Kohlendioxyd-Metallalkoholate zeigten beim Aluminium-*sek.*Butylat sowie beim Aluminiumisopropylat die beste Ausbeildung der Kristalle. Das Aluminiumäthylat und Aluminium-*n*-propylat sowie die Alkoholate der I. u. II. Gruppe ergaben nach der  $\text{CO}_2$ -Behandlung amorph erscheinende Verbindungen, die jedoch nach ihrer Analyse zu urteilen eine einheitliche Zusammensetzung aufweisen.

Der Umsatz war in allen Fällen 100%ig.

Die Analysenwerte der mit  $\text{CO}_2$  behandelten Produkte I - VI ergaben Verbindungen folgender Zusammensetzung:

Na ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ ) $\cdot$ $\text{CO}_2$	.....I
Mg ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ) $_2$ $\cdot$ $3\text{CO}_2$	.....II
Al ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ) $_3$ $\cdot$ $\text{CO}_2$	.....III
Al $_2$ ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ ) $_6$ $\cdot$ $\text{CO}_2$ (iso)	.....IV
Al ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ ) $_3$ $\cdot$ $\text{CO}_2$ (normal)	.....V
Al $_2$ ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ ) $_6$ $\cdot$ $3\text{CO}_2$ (sek.)	.....VI

P a t e n t a n s p r u c h .

-----  
Verfahren zur Stabilisation von Alkoholaten der Alkali-, Erdalkali- und Erdmetalle, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkoholate in Abwesenheit von Lösungsmitteln mit Kohlensäure oder kohlensäurehaltigen Gasen bei normalem oder erhöhtem Druck behandelt werden.

1. Oktober 1943

St 59 894 IV4/120

eingereicht: 1.10.43.

Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Dehydrierung und Aromatisierung von Kohlenwasserstoffen.

Es ist bekannt, zur Dehydrierung und Aromatisierung von Kohlenwasserstoffen Chromoxyd als Katalysator zu verwenden. Das Chromoxyd hat für sich allein als Katalysator den Nachteil, daß bei Temperaturen über  $500^{\circ}$ , die für eine gute Olefinausbeute notwendig sind, eine starke Kohlenstoffabscheidung herbeiführen. Es ist ferner bekannt, für die Dehydrierung und Aromatisierung von Kohlenwasserstoffen aktive Tonerden zu verwenden, die mit Chromsäure getränkt und dann bei erhöhter Temperatur, z.B.  $800^{\circ}$ , getrocknet worden sind. Auch ist es bereits bekannt, aktive Tonerden durch Zersetzung von Aluminiumalkoholat mit Wasser herzustellen.

Es wurde nun gefunden, dass die katalytische Wirksamkeit der Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Mischkatalysatoren hauptsächlich von der Art der Herstellung des Trägermaterials und dessen Bindung mit Chromoxyd abhängt. Es zeigte sich nämlich, dass ein für die Dehydrierung oder Aromatisierung von Kohlenwasserstoffen geeigneter Katalysator von ausserordentlich lang anhaltender Aktivität bei minimaler Kohlenstoffabscheidung durch Tränken von aus einer Aluminiumalkoholatlösung mit Wasser gefällter aktiver Tonerde mit Chromsäure und anschließende Wärmebehandlung der getränkten Tonerde erhalten werden kann, indem erfindungsgemäss die Chromsäure der aktiven Tonerde während oder unmittelbar nach der Fällung zugesetzt wird. Die Chromsäure wird hierbei annähernd quantitativ absorbiert. Die überstehende Flüssigkeit wird abgesaugt und das zurückbleibende Produkt ohne einen Waschprozess getrocknet und durch anschließende Wärmebehandlung in den hochaktiven Mischkatalysator überführt. Die so hergestellten Katalysatoren lassen sich durch Behandeln mit Luft ohne wesentliche Abnahme ihrer Aktivität und Lebensdauer regenerieren und zeichnen sich ferner durch eine hohe mechanische Festigkeit aus.

Die Beladung des Aluminiumhydroxyds mit Chromsäure beruht offenbar auf seiner chemischen Umsetzung des als Base funktionierenden Aluminiumhydroxyds mit der Chromsäure. Röntgenographische Untersuchungen haben ergeben, dass bei der Fällung des Aluminiumhydroxyds aus der Aluminiumalkoholatlösung die von Willstätter und Kraut als  $C_{\alpha}$  bezeichnete Modifikation des Aluminiumhydroxyds entsteht, die als Aluminiumorthohydroxyd  $Al(OH)_3$  reagiert, chemisch ausserordentlich aktiv ist und sich

Selbst mit stark verdünnten Säuren leicht umgesetzt. Bei dem erfindungsgemässen Katalysator erfolgt offenbar eine Umsetzung des Aluminiumorthohydroxyds zu Aluminiumchromat, worauf die gelbbraune Farbe des Katalysators hindeutet. Die nach den bekannten Verfahren hergestellten Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Mischkatalysatoren weisen hingegen eine blau-grüne Farbe auf.

Bisher wurden Aluminiumoxyd-Chromoxydkatalysatoren dadurch erhalten, dass entweder Lösungen von Aluminiumsalzen und Chromsalzen gemeinsam gefällt wurden oder dass man Aluminiumhydroxyd oder -oxyd mit Chromsäureverbindungen tränkte. Hierbei erhielt man Katalysatoren, die stets stark durch Fremdlionen der Ausgangsprodukte verunreinigt waren, was naturgemäss eine weitgehende Absättigung der aktiven Zentren, d.h. eine Aktivitätsverminderung, zur Folge hatte. Ausserdem ergaben diese Verfahren nie eine vollkommen homogene Verteilung des Aktivators auf der Trägeroberfläche, da immer ein bedeutender Teil der Aktivatorlösung nicht auf den Träger ging, sondern sich am Grunde des Gefässes zusammen mit Aluminiumoxyd ansammelte.

Dagegenüber zeigt das Verfahren nach der Erfindung folgende Vorteile:

a) In kürzester Zeit wird bei exothermen Reaktionsverlauf ein ionenfreies Aluminiumhydroxyd erhalten, das eines langwierigen und kostspieligen Waschprozess nicht bedarf und das durch Seption direkt und kussert feinteilig, ohne einen Zwischenprozess der Trocknung und Temperung, mit Chromsäure beladen ist.

b) Das gefällte Produkt zeichnet sich durch gute Filtrierbarkeit aus, die die Weiterverarbeitung im Vergleich zu den nach anderen Verfahren hergestellten Fällungsprodukten sehr erleichtert.

Vergleichsversuche haben ergeben, dass die erfindungsgemäss hergestellten Katalysatoren schon bei wesentlich niedrigerem, z.B. 10% betragenden Chromoxydgehalt eine gleich hohe Aktivität wie nach bekannten Verfahren hergestellte Katalysatoren von wesentlich höherem, z.B. 30%, betragenden Chromoxydgehalt aufweisen. Die Erhöhung des Chromoxydgehalts begünstigt jedoch die Neigung zur Kohlenstoffabscheidung, so dass derartige Katalysatoren wesentlich schneller ihre Aktivität verlieren und durch Ausbrennen mit Luft regeneriert werden müssen. Die erfindungsgemässen Katalysatoren weisen somit bei geringerem Chromoxydgehalt eine höhere Aktivität und längere Haltbarkeit auf und ermöglichen fernerhin eine wesentliche Einsparung an wertvollem Metall.



**Beispiel.**

In 2 Liter Wasser werden unter starkem Rühren durch eine Düse 400 g Aluminium-*sek.*-butylat, die in 200 ccm *sek.*-Butylalkohol gelöst sind, eingedrückt. Der Fällungsvorgang dauert ca. 60 Sekunden. Zu der konsistenten Flüssigkeit werden unter weiterem Rühren 13,5 g CrO<sub>3</sub> in Wasser zugegeben. Das chromgelbe Fällungsprodukt filtriert man ab, wobei zum Schluss noch kräftig gepresst wird, um den größten Teil des verdünnten Alkohols zu entfernen. Nach der Trocknung bei 110° steigert man die Temperatur während 1 Std. auf 250°, um hierauf eine Stunde bei 600° zu tempern. Nach einem Fraktionierungsprozess in verschiedene Korngrößen wird die Fraktion 2-3 mm zur Katalyse verwandt. Der Katalysator zeigt bei einer ausserordentlichen mechanischen Festigkeit eine hohe Aktivität für die selektive Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen.

So erhält man beispielsweise beim Überleiten von Propan bei 600° über diesen Kontakt in einem Sillimanitrohr selbst nach 60-maliger Regeneration mit Luft noch einen Umsatz zu Propylen von 96% der Theorie.

**P a t e n t a n s p r u c h .**

Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Dehydrierung und Aromatisierung von Kohlenwasserstoffen durch Tränken von aus einer Aluminiumalkoholatlösung mit Wasser gefällter aktiver Tonerde mit Chromsäure und anschliessende Wärmebehandlung der getränkten Tonerde, dadurch gekennzeichnet, dass die Chromsäure der aktiven Tonerde während oder unmittelbar nach der Fällung zugesetzt wird.

12. Juli 1941

St 60 911 IVa/390

eingereicht: 12.7.41

Verfahren zur Herstellung von hellen leichtlöslichen Kunstharzen.

Es ist bekannt, dass durch die Kondensation von Formaldehyd mit cyclischen Ketonen z.B. Cyclohexanon in Gegenwart von Alkali Kondensationsprodukte entstehen, die zu sehr hellen Harzen verarbeitet werden können. Unter anderem weisen diese Harze günstige Löslichkeitseigenschaften gegenüber organischen Lösungsmitteln auf, und können demgemäß zur Herstellung von wertvollen Lacken Verwendung finden. Die Kondensationsprodukte des Formaldehyds mit aliphatischen Ketonen z.B. Aceton, Methyläthylketon, Methylpropylketon ergeben jedoch nach den bekannten Verfahren keine hellen Kunstharze mit guten Löslichkeitseigenschaften. Um aus aliphatischen Ketonen, z.B. Methyläthylketon, farblose Polymerisationsprodukte zu erhalten, wurde bisher so verfahren, dass man das betreffende Keton im alkalischen Medium mit Formalin oder Paraformaldehyd zum Ketoalkohol z.B.  $\beta$ -methyl- $\gamma$ -ketobutanol kondensierte und diesen in Gegenwart von katalytisch wirksamen Stoffen, wie Oxal-Säure, Hydrochinon, Jod etc. dehydratisierte. Im Falle des Methyläthylketons entsteht hierbei aus dem Methylisopropenylketon, das zunächst rein isoliert werden muss, um hierauf in Gegenwart oder Abwesenheit von Licht oder Katalysatoren frühestens nach einigen Wochen zu einem Harz zu polymerisieren, das nur sehr beschränkte Löslichkeitseigenschaften zeigt. Diese Polymerisationsprodukte konnten daher zur Herstellung von Lacken bisher nicht verwendet werden.

Der Erfindung wurde zufolge wurde nun gefunden, dass es in einfacher Weise möglich ist, aliphatische Ketone durch Kondensation mit Formalin in fast farblose Kunstharze mit vielseitiger Löslichkeit und anderen hochwertigen Eigenschaften zu überführen. Dabei geschieht die Herstellung dieser Harze, ohne dass wie bisher ungesättigte Ketone als Zwischenstufe isoliert werden. Erreicht wird dies erfindungsgemäss durch dadurch, dass nach der im alkalischen Bereich erfolgten Kondensation zu Ketoalkoholen die nicht umgesetzten Bestandteile des Reaktionsgemisches bei einem  $p_H$ -Wert von 7 oder darunter und solchen Temperaturen abdestilliert werden, bei denen eine Wasserabspaltung aus dem gebildeten Ketoalkohol praktisch noch nicht eintritt, und der Destillationsrückstand anschliessend in einem  $p_H$ -Bereich von 8-11 erhöhter Temperatur polymerisiert wird.

Zur Herstellung dieser neuartigen Kunstharze wird folgendermassen vor-

gegangen: Das aliphatische Keton wird mit Formaldehyd in Gegenwart von Alkalien kondensiert. Um eine Verfärbung zu vermeiden, wird die Reaktion vorteilhaft bei möglichst niedriger Temperatur, beispielsweise 40° vorgenommen. Das Kondensationsprodukt wird nach Beendigung der Reaktion neutralisiert oder schwach angesäuert und unter Umständen noch einer Temperaturbehandlung zwecks Reifung unterworfen. Dieser Reifungsprozess wird nach einem weiteren Erfindungsmerkmal so durchgeführt, dass das Kondensationsprodukt einige Zeit bei Temperaturen zwischen 20 und 80° gelagert wird. Anschliessend werden die wässrigen Bestandteile, sowie nicht umgesetztes Keton bis zu einer Temperatur abdestilliert, bei der Wasserabspaltung aus dem Reaktionsprodukt praktisch noch nicht eintritt. Der Rückstand stellt das Ausgangsprodukt für das Kunstharz dar. Unter Zusatz von alkalisch wirkenden Stoffen, beispielsweise Natronlauge bis zu einem  $p_H$ -Wert von 8-11 wird das Produkt durch Temperaturbehandlung polymerisiert. Die Polymerisation führt unter starker Reaktion zu einem schwach gelbstichigen Harz. Dieses wird in Wasser emulgiert, neutralisiert und gewaschen.

Nach dem Waschprozess bis zur neutralen Reaktion wird das Harz vorteilhaft in einem Vakuumdampfer getrocknet. Nach der Trocknung werden Härte und Erweichungsproduktepunkte des Harzes dadurch eingestellt, dass man dasselbe über eine gewisse Zeitspanne einer Temperaturbehandlung zwischen 60 und 120° unterwirft. Man erhält so annähernd farblose Produkte, die in den üblichen Lösungsmitteln, beispielsweise Benzol, Alkoholen, Estern, Äthern etc. leicht löslich sind. Der Erweichungspunkt der Harze liegt je nach dem Härtegrad zwischen 60° und 140°.

Beispiel:

1200 ccm Methyläthylketon werden mit 24 ccm 2 n-Natronlauge versetzt und unter starkem Rühren langsam 1040 ccm einer 35%igen Formaldehydlösung zugegeben. Nach Zugabe der ersten 200 ccm des Formalins wird die Charge auf ca. 40° erhitzt, worauf nach kurzer Zeit die Reaktion eintritt. Durch Kühlung wird die Temperatur weiterhin auf 40° gehalten. Nach ca. 5 Stdn. ist Formaldehyd in der Charge nicht mehr aufzuweisen. Es wird mit Essigsäure neutralisiert und das Produkt der Destillation unterworfen, bis im Sumpf eine Temperatur von 110-120° erreicht ist. Anschliessend wird die Polymerisation des Destillationsrückstand so vorgenommen, dass man am Rückfluss unter starkem Rühren und Kühlen in die Charge portionsweise 1,3% Natronlauge in konzentrierter Lösung einfliessen lässt. Hierauf wird noch 1-2 Stdn. unter weiterem Rühren am Rückfluss gekocht, worauf sich das Harz unter der wässrigen Schicht absetzt. Nach dem Waschen und Neutralisieren mit Essigsäure oder Salzsäure wird das Harz im Vakuum bei 90° getrocknet.

Neue Patentansprüche.

1. Verfahren zur Herstellung von hellen, leichtlöslichen Kunstharzen mittels alkalischer Kondensation von aliphatischen Ketonen mit Form- aldehyd, Neutralisierung mit einer Säure, und anschliessender Entfer- nung der nicht umgesetzten Reaktionsteilnehmer, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem vorsichtigen Verdampfen des umgesetzten Ketons bzw. Form- aldehyds die Ketoalkohole in einem  $p_H$ -Bereich von 8 bis 11 unter An- wendung erhöhter Temperatur polymerisiert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Produkte der alkalischen Kondensation vor dem Entfernen der nicht umgesetzten Reaktionsteilnehmer bei einem  $p_H$ -Wert von 7 oder darunter einem Rei- fungsprozess bei Temperaturen von 20-60° unterworfen werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die bei der Polymerisation der Kondensationsprodukte erhaltenen Harze nach ihrer Waschung bis zur neutralen Reaktion einer Temperaturbehand- lung bei 60 bis 120° unterworfen werden.

St 61 012 IVa/12a

eingereicht: 20.8.41

18. März 1945

Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxyd-Chromoxydmischkatalysatoren.

Es ist bekannt, Mischkatalysatoren aus Aluminiumoxyd und Chromoxyd dadurch herzustellen, dass die gemeinsame Lösung der Salze beider Metalle mit Ammoniak oder Alkali gefällt wird, um hierauf das Gemisch der Hydroxyde nach einem intensiven Waschprozess zu trocknen und zu glühen. Sowohl das Chromhydroxyd nach bekannten Verfahren für sich allein gefällt als auch in Mischfällung mit Aluminiumhydroxyd zeigt die unangenehme Eigenschaft, ausserordentlich schlecht filtrierbar zu sein. Dementselbst stösst seine Auswaschung von den aus den Ausgangssalzen stammenden Ionen auf ausserordentliche Schwierigkeiten.

Es ist auch bekannt, aus Aluminiumsulfatlösungen durch Ammoniumcarbonate basisches Hydrocarbonat des Aluminiums auszufällen, dieses zu trocknen und zu glühen, wobei die gewonnene reine Tonerde adsorptive Eigenschaften hat.

Dagegenüber wurde nun gefunden, dass ein Gemisch von Aluminiumsulfat und Chromnitrat durch Fällung mit Ammoniumbicarbonat einer leicht filtrierbaren und leicht auswaschbaren Niederschlag ergibt, der nach seiner Trocknung und dem anschliessenden Temperungsprozess auf über 500° einen hochaktiven Mischkatalysator für Dehydrierungs- und Aromatisierungsreaktionen darstellt.

Nach den bekannten Fällungsweisen konnte in einem Arbeitsgang eine derartige Aluminiumhydroxyd-Chromhydroxydmischfällung von ähnlich guter Filtrierbarkeit nicht erhalten werden.

Erfindungsgemäss wird der Mischkatalysator in einer derartig leichten Filtrierbarkeit und leicht auswaschbaren Form nur aus der gemeinsamen wässrigen Lösung von Aluminiumsulfat und Chromnitrat erhalten.

Es wird so vorgegangen, dass man eine Lösung von Aluminiumsulfat und Chromnitrat unter starkem Röhren bei normaler Temperatur mit einer Ammoniumbicarbonatlösung versetzt. In diesem Falle stört die Anwesenheit des Nitrat-Ions nicht, das bei der Ausfällung eines Aluminiumoxydhydratcarbonates mit Ammoniumbicarbonat normalerweise nicht anwesend sein darf. Man erhält so in einem Arbeitsgang eine genau einstellbare Mischfällung, die leicht filtrierbar ist und nach

des Wasch-, Trocken- und Temperungsprozess über 500° einen hochaktiven Katalysator zur Dehydrierung und Aromatisierung von Kohlenwasserstoffen ergibt.

In auch diesem Verfahren hergeleiteter Mischkontakt zeigt selbst bei einem Chromoxydgehalt von 15% ein ausserordentlich niedriges Schüttgewicht, das bekanntlich ein gewisses Mass für dessen Aktivität darstellt.

Der mit dem neuen Verfahren erzielte Fortschritt liegt nicht nur in einer vereinfachten Herstellung sondern auch darin, dass beide Komponenten in kristalliner Form vorliegen. Es entstehen besonders ionenarme Produkte, was eine Wasserreinigung beim Auswaschen bedeutet, so dass gegenüber einem z.B. aus Aluminiumnitrat und Chromnitrat durch Fällung mit Ammoniak gewonnenen Mischkatalysator nur ein Bruchteil der Zeit und ein Bruchteil des Waschwassers benötigt wird.

Bei dem wesentlich geringeren Schüttgewicht von etwa 22g/100ccm werden gewichtsmässig zur Füllung der Kontaktrohre nur etwa die Hälfte der Mengen benötigt, im Vergleich mit einem Kontakt aus Aluminiumnitrat und Chromnitrat durch Fällung mit Ammoniak, da ein solcher Kontakt ein Schüttgewicht von etwa 45-50g/100 ccm aufweist.

Abgesehen hiervon enthält der nach der Erfindung hergestellte Kontakt weniger  $Cr_2O_3$  und die Gleichgewichtseinstellung verläuft bei 450°C ohne wesentliche Spaltreaktionen annähernd quantitativ. Der geringe Chromgehalt bringt auch eine lange anhaltende Aktivität.

Beispiel: Darstellung eines Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Mischkatalysators

In einer Lösung von 410 g Aluminiumsulfat (wasserfrei) und 57 g Chromnitrat in 7,5 Ltr. Wasser werden bei Zimmertemperatur 4,55 Ltr. Ammoniumbicarbonatlösung (100 g/Ltr.) unter starkem Rühren während 8 Minuten zugegeben. Nach weiterem Rühren von einer Stunde wird der Niederschlag zum Kontakt aufgearbeitet. Der Kontakt einer Korngrösse von 2-3 mm zeigt ein Schüttgewicht von 22,8 g/100 ccm.

P a t e n t a n s p r u c h .

Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Mischkatalysatoren zur Dehydrierung und Aromatisierung von Kohlenwasserstoffen, durch Fällung von Aluminiumsulfatlösungen und Anschliessender Temperung, dadurch gekennzeichnet, dass die Fällung mit Ammoniumbicarbonat aus einer gemeinsamen wässrigen Lösung von Aluminiumsulfat und Chromnitrat erfolgt und der dabei gewonnene Niederschlag nach seiner Trocknung einem Temperungsprozess auf über 500° unterworfen wird.

Re

12. November 1941

Verfahren zur Abtrennung von Aluminium aus Aluminiumlegierungen.

Aluminium wird in der Technik in Form zahlreicher Legierungen angewandt, beispielsweise als Duraluminium, Seewasserlegierungen usw., die neben Aluminium mehr oder weniger grosse Mengen von anderen Metallen, wie Kupfer, Silicium, Magnesium, Zink, Eisen, Blei usw. enthalten. Die bei Verarbeitung solcher Aluminiumlegierungen entstehenden Abfälle bereiten ihrer Wiederverwertbarmachung häufig grosse Schwierigkeiten, da die hüttenmässige Zerlegung in ihre Bestandteile technisch unmöglich oder unwirtschaftlich ist.

Der Erfindung zufolge wurde nun ein einfaches billiges Verfahren gefunden, um Aluminiumlegierungen unter Wiedergewinnung eines reinen Aluminiumoxydes einerseits und eines Gemisches der übrigen Legierungsbestandteile andererseits zu zerlegen.

Es wurde nämlich gefunden, dass die an sich bekannte Umsetzung von Aluminium nach seiner Aktivierung z.B. mit Quecksilberzelen, Jod usw. mit wasserfreien Alkoholen zu Aluminiumalkoholaten auch mit Aluminiumlegierungen verschiedenster Art durchgeführt werden kann. Dabei hat sich ergeben, dass die sekundären Alkohole besondere Vorteile besitzen. Am günstigsten hat sich die Verwendung von sekundärem Butylalkohol erwiesen. Bei vielen Aluminiumlegierungen erfolgt mit diesen Alkoholen die Auflösung schon bei Temperaturen, die unterhalb des Siedepunktes der Alkohole liegen.

Auch bei hochlegiertem Aluminium wird mit sekundären Alkoholen, besonders mit sekundärem Butylalkohol, eine vollständige Auflösung des Aluminiums erreicht, wenn die Einwirkung bei erhöhtem Druck und entsprechend höheren Temperaturen durchgeführt wird.

Die übrigen Legierungsbestandteile scheiden sich bei der Auflösung des Aluminiums entweder in elementarer Form ab oder liefern gleichfalls mit dem Alkohol die entsprechenden Alkoholate.

Die vollkommene Trennung des Aluminiums von allen Legierungsbestandteilen wird dann dadurch erreicht, dass sich die Aluminiumverbindungen der sekundären Alkohole durch Destillation unter besonders milden Bedingungen in reiner Form für sich allein gewinnen lassen, während die übrigen Legierungsbestandteile, selbst wenn die Alkoholate gebildet haben, als Destillationsrückstand abgetrennt werden.

Die Destillation der Aluminiumalkoholate erfolgt verteilhaft im Vakuum; beispielsweise liegt der Siedepunkt des Aluminium-sek. Butylats bei einem Druck von 20 mm Hg bei ca. 195°C.

Dieses Alkoholat zeigt neben seinem besonders günstigen Siedepunkt den weiteren Vorteil, dass es im Gegensatz zu allen bisher bekannten Aluminiumalkoholaten bei normaler Temperatur flüssig und daher bei der Weiterverarbeitung besonders einfach zu handhaben ist.

Durch Zusatz von Wasser in äquivalenten oder überschüssigen Mengen wird das Alkoholat unter Bildung von Aluminiumhydroxyd einerseits und Rückbildung andererseits zersetzt.

Der in reiner Form und ohne Verlust anfallende Alkohol wird auf dem Wege der Destillation oder durch Auswaschen von Aluminiumhydroxyd abgetrennt und kann gegebenenfalls nach erneuter Entwässerung für die Durchführung des Verfahrens wieder eingesetzt werden.

Die Darstellung des Aluminiumhydroxydes durch Zersetzen des Alkoholats mit Wasser bringt den grossen technischen Vorteil mit sich, dass dabei das Hydroxyd in einer leicht filtrierbaren Form anfällt. Ausserdem ist dieser Prozess stark exotherm, so dass die freiwerdende Wärme zu weiterer Arbeitsleistung, z.B. zur Abdestillation des Alkohols eingesetzt werden kann.

Das gewonnene Aluminiumhydroxyd stellt ein Produkt höchster Reinheit dar, das frei von sonstigen Metalloxyden ist und entweder für verschiedenartige Verwendungszwecke der reinen Aluminiumhydroxyde und -Oxyde oder nach üblicher Kalkinierung für die Schmelzelektrolyse zwecks Wiedergewinnung des Aluminiums eingesetzt werden kann.

#### P a t e n t a n s p r ü c h e .

1. Verfahren zur Abtrennung von Aluminium aus Aluminiumlegierungen, dadurch gekennzeichnet, dass die Legierungen in aufgeteiltem Zustande nach an sich bekannter Aktivierung mit sek. Alkoholen behandelt werden, die dabei entstehenden Aluminiumalkoholate durch Destillation von den übrigen Legierungsbestandteilen abgetrennt und durch Behandlung mit Wasser unter Rückgewinnung des angewandten Alkohols in reinstes Aluminiumhydroxyd übergeführt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkohol der sekundäre Butylalkohol angewandt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Einwirkung des Alkohols bei erhöhtem Druck durchgeführt wird.



26. Januar 1944

Betr.: Deutsche Patentanmeldung St 61237- Ihr.Schr.b.v.5.1.44 Dr.B.

Den ausstehenden Bescheid des Reichspatentamtes habe ich gemäß Ihren Weisungen vom 5.d.M. erledigt und abschriftlich beiliegende Eingabe zur Einreichung gebracht.

Um den Einwand unzulässiger Erweiterung auszuschalten war es nötig, die in Ihrem Anspruchsvorschlag nur "gegebenenfalls" vorgesehene Aktivierung in Übereinstimmung mit den ursprünglichen Unterlagen als erforderlich beizubehalten.

Mit Deutschem Gruss

gez. Mouths

26. Januar 1944

Dipl.-Ing. Mouths H/Kn

An das  
Reichspatentamt  
Berlin SW 61, Gitschinerstr. 97-103

St 61 237 IVb/12m  
Steinkohlenbergwerk Rheinpreussen

Auf den Bescheid vom 16. Oktober 1943

Die Ausführungen der Prüfungsstelle werden dem Wesen des Anmeldegegenstandes und der erfinderischen Bedeutung nicht gerecht.

Die Ausführungen der Eingabe vom 29. Januar 1943, auf die noch einmal in vollem Umfang verwiesen wird, bedeuteten eine ausführliche Begründung für die Erfindungsqualität und den erheblichen technischen Fortschritt und legten deutlich die Unterschiede zu den entgegengehaltenen Literaturstellen dar.

Selbstverständlich wird als bekannt zugegeben mit Alkoholen zu Alkoholen umzusetzen. Es ist auch bekannt, dass Aluminium mit sek. Butylalkohol ein bei Zimmertemperatur flüssiges Alkoholat bildet, das unter milden Bedingungen zum Beispiel im Vakuum unzersetzt destillierbar ist. In der Zersetzung des Aluminiumalkoholats mit Wasser zu Aluminiumhydroxyd ist nichts besonderes gesehen worden, als der Teil eines in mehreren Stufen durchgeführten Verfahrens.

Die Erfindung besteht vielmehr darin, dass diese bekannten Reaktionen angewandt werden, um ein mit anderen Metallen verunreinigtes bzw. legiertes Aluminium zu höchst reinen Aluminiumverbindungen d.h. primär zu reinem Aluminiumhydroxyd aufzuarbeiten, dass dies ausgehend von Aluminiumlegierungen auf dem Wege über das Aluminiumalkoholat gelingen würde, war keineswegs vorauszusehen und ist damit eine erfinderische Leistung. Bekannt war vielmehr, dass Aluminium mit verschiedenen Metallen wie Lithium, Kalium, Natrium, Thallium, Calcium, Magnesium, Zink, Kupfer, Zinn, Nickel oder Kobalt komplexe Alkoholate bildet, die zum Teil ebenfalls völlig unzersetzt destillierbar sind. Auf Grund dieses Standes der Technik bzw. der Literatur war daher zu erwarten, dass bei der Destillation des Alkoholatgemisches mit dem Aluminiumalkoholat auch Alkoholate anderer Metalle übergehen würden, so dass bei der anschließenden Zersetzung der Alkoholate mit Wasser ein mit anderen Metalloxyden bzw. Metallhydroxyden verunreinigtes Aluminiumhydroxyd entstehen würde. Dass dies nicht der Fall ist, ist höchst überraschend, umso mehr, als selbst aus hoch legiertem Aluminium nach dem neuen Verfahren ein Aluminiumhydroxyd von höchstem Reinheitsgrad erhalten wird.

Es wird z.B. ausgehend von einer Aluminiumlegierung, die 31,00% Al, 27,67% Zn, 7,20% Cu, 0,03% Fe, 0,005% Cd, 1,99% Pb, 0,008% Si, und 2,05% Sn enthält, ein Aluminiumhydroxyd erhalten, das einen Reinheitsgrad von 99,95% aufweist.

Dieser Effekt war aber keineswegs vorauszusetzen. Da andererseits auch die Aufarbeitung von Aluminiumlegierungen zu reinem Aluminiumhydroxyd über die Aluminiumalkoholate bisher nicht als bekannt nachgewiesen ist, kann die Neuheit des Verfahrens auch nicht bezweifelt werden. Aber auch das Vorliegen eines technischen Fortschrittes muss anerkannt werden. Wie schon in der Anmeldungsbeschreibung ausgeführt, (vgl. Abb. 1 auf Seite 1 der Beschreibung) ist die mittelmässige Zerlegung von Aluminiumlegierungen, die mehr oder weniger grosse Mengen anderer Metalle wie Kupfer, Silizium, Magnesium, Zink, Eisen, Blei usw. enthalten, in ihre Bestandteile technisch unmöglich und unwirtschaftlich, so dass der Technik mit dem Verfahren ein Mittel gegeben wird, das von der grössten Bedeutung ist.

Sofern die Prüfungsstelle eine Änderung der Fassung der Patentansprüche für zweckmässig ansieht, so könnten hierbei die nachstehenden Vorschläge berücksichtigt werden.

Titel und Einleitung des Patentanspruches können auf ein Verfahren zur Herstellung von reinem Aluminiumhydroxyd aus Aluminiumlegierungen abgestellt werden. Auch kann der bisherigen Anspruch 3 mit in den Hauptanspruch aufgenommen werden.

Für einen neuen Patentanspruch käme hiernach die folgende Fassung in Betracht:

- 1.) Verfahren zur Herstellung von reinem Aluminiumhydroxyd aus Aluminiumlegierungen, dadurch gekennzeichnet, dass legiertes Aluminium nach einer Aktivierung mit sek. Alkoholen, zweckmässig unter Anwendung von Wärme und Druck unter Bildung von Alkoholaten umgesetzt und das Reaktionsgemisch einer fraktionierten Destillation unterworfen wird, worauf das dabei erhaltene Aluminiumalkoholat mit Wasser zersetzt und das entstehende Aluminiumhydroxyd von dem gleichzeitig gebildeten sek. Alkohol abgetrennt wird.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkohol der sek. Butylalkohol angewandt wird.

Es wird gebeten, hiernach die Erteilung eines Patentes zu beschliessen.

Gen. Vollm. 109/39  
der Patentanwalt.

St 61 255 IV4/12e; Eingereicht:  
17.11.1941.

17. November 1941.

**"Verfahren zur Herstellung von Metall-Alkoholaten."**

Metall-Alkoholate der Alkalien, Erdalkalien und des Aluminiums bilden sich bei Einwirkung wasserfreier Alkoholate auf die vorgenannten Metalle in elementarem Zustande, wobei in manchen Fällen eine Aktivierung der Metalle durch Quecksilberchlorid, Jod, Zinn-tetrachlorid und andere vorausgehen muss.

Bei diesen Reaktionen tritt eine hohe Wärmetönung auf, die die ungestörte Durchführung, vor allem bei Umsatz grösserer Mengen, sehr erschwert.

Es wurde deshalb bereits vorgeschlagen die Reaktion in Gegenwart von hochsiedenden Verdünnungsmitteln wie Iykol usw. durchzuführen. Trotzdem ist die zur Beherrschung der Reaktion abzuführende Wärmemenge noch so gross, dass beim Arbeiten an Rückflusskühler die Kühlflächen ausserordentlich gross dimensioniert werden müssen. Es wurde daher auch schon vorgeschlagen, die Reaktion dadurch zu beherrschen, dass man die auf einmal zusammengegebenen Reaktionskomponenten unter Rühren nicht am Rückflusskühler, sondern in einem Umlaufsystem durchführt. Aber auch bei einer solchen Anordnung ist mit plötzlicher sehr starker Verdampfung des zur Reaktion kommenden Alkohols zu rechnen, so dass auch in diesen Falle die Kühlfläche des Umlaufkühlersystems für ungewöhnlich grosse Spitzenbelastung, zumal wenn die Anlage die Herstellung grösserer Mengen Alkoholate ermöglichen soll, ausgelegt sein muss. Bei der Herstellung der Alkoholate aus höheren Homologen des Äthylalkohols ist

Ist häufig eine besonders hohe Erwärmung erforderlich, um die Auflösung des Metalls, bzw. die Herstellung des Alkoholats zu sichern. Ferner ist die Möglichkeit vieler Alkoholate im überschüssigen Alkohol oder in dem zugesetzten Verdünnungsmitteln gering, so dass die Anwendung höherer Temperaturen zwecks Vermeidung unzulässiger Reaktionsprodukte erwünscht ist. Ausserdem ist eine hohe Reaktions-temperatur, insbesondere in solchen Fällen erforderlich, bei denen die Umsetzung nicht mit den reinen Metallen, sondern mit deren Legierungen durchgeführt werden soll. Diese Forderung der Anwendung hoher Temperaturen steht im Gegensatz zu dem bei bekannten Arbeitsweisen angewendeten Prinzip möglichster Temperatursenkung des Systems.

Es wurde nun gefunden, dass man die Reaktion in zuverlässiger Weise trotz Einhaltung beliebig hoher Temperatur regeln kann, wenn man die Umsetzung in folgender Weise vornimmt:

Für die Reaktion des Metalls mit dem Alkohol wird ein Umsetzungsgefäss angewandt, das mit einem Ausweichgefäss für den umzusetzenden Alkohol bzw. für die Alkoholatlösung kommunizierenden verbunden ist, so dass die Flüssigkeit durch den entstehenden Wasserstoffdruck in das Ausweichgefäss zurückgedrängt wird, sobald die Wasserstoffentwicklung das gewünschte Mass überschreitet. Der entweichende Wasserdampf wird durch einen Rückflusskühler von dem mitgeführten Alkohol dampf befreit. Das zulässige Mass der Wasserstoffentwicklung wird durch ein hinter dem Kühler angeordnetes Regulierventil in der Wasserstoffentzirkungsleitung gesteuert. Anschliessend wird das dem Regulierventil des Reaktionsgefässes entströmende Wasserstoffgas durch das Ausweichgefäss geleitet und hinter letzterem unter beliebig einstellbarem Druck abgezogen.

Auf diese Weise kann die Reaktion auch bei erhöhtem Druck durchgeführt werden, bei denen die Siedetemperatur des Alkohols und dadurch die

Reaktionstemperatur der Umsetzung entsprechend gesteigert wird, ohne dass die hohe Temperatur eine übermäßige Heftigkeit der Umsetzung nach sich zieht.

Der Alkohol lässt sich hierdurch mit der äquivalenten Menge Metall restlos umsetzen, ohne dass eine nachträgliche Abtrennung von überschüssigem Alkohol oder verdünnendem Lösungsmittel nötig ist. Das gebildete Alkoholat wird unmittelbar in konzentrierter Form gewonnen und enthält nur die Legierungsbestandteile der angewandten Metalle, von denen die Alkoholate durch Zentrifugieren, Filtration oder Destillation gereinigt werden können.

Beispiel: In einem mit einem Kühl- oder Heizmantel versehenen Reaktionsgefäss A befindet sich auf einem Siebboden das umzusetzende Metall. Das Gefäss A ist durch die Leitung B mit dem Ausweichgefäss C verbunden, das genügend gross gehalten ist, um die gesamte Alkoholmenge bzw. das gebildete Alkoholat aufzunehmen. Der bei der Reaktion entstehende Wasserstoff entweicht aus dem Reaktionsgefäss A durch die Leitung B und durchläuft den Rückflusskühler E, in welchem mitgeführter Alkoholdampf kondensiert und durch den Syphon F in das Reaktionsgefäss A zurückgeführt wird. Hinter dem Rückflusskühler E wird die Wasserstoffentwicklung mittels des Regulierventils G so eingestellt, dass aus dem Kühler E der Wasserstoff nicht sehr warm austritt. Falls die Wasserstoffentwicklung im Umsetzungsgefäss grösser ist, als dieser Wasserstoffentnahme am Regulierventil entspricht, dient der Überschuss des Wasserstoffs dazu, den Alkohol im Reaktionsgefäss von dem umzusetzenden Metall nach dem Ausweichgefäss C zurückzudrängen. Von dem Regulierventil G wird das Wasserstoffgas in das Ausweichgefäss C geleitet und aus diesem über ein einstellbares Reduzierventil H entnommen. Je nach Einstellung des Reduzierventils herrscht in dem gesamten System ein mehr oder weniger

hoher Druck, durch den die Umsetzungstemperatur im Reaktionsgefäß A gesteigert werden kann.

Bei Anwendung einer solchen Anordnung lassen sich beispielsweise 100 kg Aluminiumspäne nach Aktivierung mit 30 g Quecksilberchlorid mit 1000 kg Isopropylalkohol innerhalb 2 Stunden umsetzen. Der Druck wird dabei durch vollständige Öffnung des Reduzierventils N normal gehalten. Die Entwicklung der dabei entstehenden 135 m<sup>3</sup> Wasserstoff verteilt sich annähernd gleichmäßig auf die Reaktionszeit von 2 Stunden, so dass der Kühler K nur für eine Leistung ausgelegt zu werden braucht, die für die Kühlung von 1 m<sup>3</sup> Wasserstoff je Minute von 30° auf 20° unter gleichzeitiger Kondensation der darin enthaltenen Alkoholdämpfe ausreicht.

In der gleichen Anordnung lassen sich hochlegierte Aluminiumspäne beispielsweise Duraluminium ebenfalls zu Aluminiumalkoholat aufarbeiten, wenn der Druck in dem System auf 5 Atmosphären eingestellt wird, wodurch die Umsetzung bei 130° erfolgen kann. Dabei scheiden sich die übrigen Legierungsbestandteile des Duraluminiums in elementarer Form am Grunde des Reaktionsgefäßes A ab und können von dort durch den Ablasshahn J entfernt werden.

#### Neuer Patentanspruch vom 11. Juni 1943.

Verfahren zur Herstellung von Alkoholaten der Alkalien, Erdalkalien und des Aluminiums durch Umsetzung dieser Metalle oder ihrer Legierungen mit wasserfreien Alkoholen in Gegenwart von Aktivierungsmitteln unter Verwendung eines Umlaufkühlers und Rückführung der von den Wasserstoffgasen mitgerissenen nicht umgesetzten Alkoholanteile, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in einem Umsetzungsgefäß durchgeführt wird, das mit einem Ausweichgefäß kommunizierend verbunden ist, so dass der Alkohol durch den entstehenden Wasserstoffdruck in das Ausweichgefäß zurückgedrängt wird, sobald die Wasserstoffentwicklung das durch ein Ventil einstellbare Mass übersteigt, während der bei der Umsetzung entstehende Wasserstoff nach Durchlaufen des Umlaufkühlers in den oberen Teil des Ausgleichgefäßes geführt und durch Regelung des Wasserstoffabgangs aus dem Ausgleichgefäß, z.B. durch ein Überdruckventil, im gesamten Umsetzungsgebodenfalls ein Druck eingestellt wird, der den Dampfdruck des verwendeten Alkohols bei der Umsetzungstemperatur überschreitet.

St 61 764 IVa/12a; Eingereicht:  
21. 4.1942.

21. April 1942

St/1

Verfahren zur Reinigung von Aluminiumalkoholaten.

Aluminiumalkoholate lassen sich durch Einwirkung von wasserfreiem Alkohol auf metallisches Aluminium nach geeigneter Aktivierung herstellen.

Falls für diese Herstellung statt reinem Aluminium, Aluminiumlegierungen mit mehr oder weniger hohem Gehalt an Fremdmetallen angewandt werden, setzt sich ein Teil dieser Fremdmetalle ebenfalls unter Bildung von Alkoholaten um. Wesentlich bei Gegenwart von Calcium, Magnesium, Zink, Natrium u. . . , entstehen die entsprechenden Alkoholate. Zwar sind diese für sich allein nicht destillierbar. Trotzdem gelingt es nicht, die Aluminiumalkoholate durch Destillation von den übrigen Alkoholaten einwandfrei zu trennen, da ein gewisser Anteil der Fremdmetal-alkoholate in Form von destillierbaren komplexen Verbindungen mit den Aluminiumalkoholen übergeht.

Dieser Umstand erschwert die Gewinnung reiner Aluminiumalkoholate bzw. der daraus gewonnenen Hydroxyde und Oxide aus Aluminiumlegierungen. Es wurde nun gefunden, dass sämtliche die Reinerstellung von Aluminiumalkoholaten störende Fremdmetalle dadurch abgetrennt werden können, dass nach der Umsetzung zu Alkoholat Phosphorsäure oder lösliche Phosphate, wie Ammonium- oder Alkaliphosphate, in wasserfreiem Zustand auf die geschmolzenen Alkoholate bei erhöhter Temperatur zur Einwirkung gebracht werden. Die wasserfreie Phosphorsäure wird zweckmässig in alkoholischer Lösung zugesetzt, wobei verteilt der im Alkoholat vorliegende Alkohol angewandt wird. Eine solche alkoholische Lösung entsteht z. B. durch Eintragen von Phosphorpentoxid in den wasserfreien Alkohol.

Die zugesetzte Menge richtet sich nach dem Gehalt an verunreinigenden Fremdmetallen. Die Abtrennung der Fremdmetalle von den reinen Alkoholaten erreicht man durch Abdestillation bzw. durch Filtrieren oder Dekantieren des reinen Aluminiumalkoholats von dem phosphathaltigen Rückstand.

Demgemäß gelingt es, auf dem Wege über den Umsatz zu Alkoholat aus verunreinigten Aluminiumlegierungen zu Aluminiumhydroxyden, -oxyden oder metallischem Aluminium in reinstem Zustand zu gelangen.

Beispielsweise gelingt es, einen Gehalt von 0,06 % Magnesiumoxyd + Manganoxyd + Zinkoxyd in Aluminium-*sek.*Butylat, der durch Zusatz von 0,2 Gew.-%  $H_3PO_4$  und anschließende Destillation auf weniger als 0,001% zu erniedrigen

Neue Patentansprüche

- 1.) Verfahren zur Reinigung von Aluminiumalkoholaten von Fremdmetallen, dadurch gekennzeichnet, dass die durch Fremdmetalle verunreinigten Aluminiumalkoholate bei erhöhter Temperatur in geschmolzenem Zustand mit Phosphorsäure oder löslichen Phosphaten, wie Ammonium- oder Alkaliphosphaten in wasserfreiem Zustand behandelt und anschliessend die Reinalkoholate durch Destillation oder Filtration vom Rückstand abgetrennt werden.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Zusatzmittel wasserfreie Phosphorsäure angewandt wird, die durch Umsatz von Phosphorpentoxyd mit dem im Alkoholat vorliegenden Alkohol entstanden ist.

Ro



St 61 887 IVb/12a; Eingereicht:  
27. 5.1942.

27. Mai 1942.

**"Herstellung von modifizierten und stabilen Aluminiumhydroxyden".**

Es ist bekannt, dass bei der Hydrolyse von Aluminium-Alkoholaten Aluminiumhydroxyd entsteht. Dieses Aluminiumhydroxyd wurde schon in verschiedener Weise verwendet, um hieraus durch Temperaturbehandlung Aluminiumoxyde eines hohen Reinheitsgrades, s.B. für katalytische Zwecke, herzustellen. Über die Konstitution und die Eigenschaften, wie Löslichkeit in Säuren und Basen, Adsorptionsvermögen usw. der aus Aluminiumalkoholaten entstehenden Aluminiumhydroxyde ist in der bestehenden Literatur nichts bekannt.

Dagegen sind eingehende Untersuchungen durchgeführt worden über die Fällungsprodukte und Hydrolysenprodukte der Aluminiumsalze mit Ammoniak sowie anderen alkalisch reagierenden Stoffen.

Insbesondere haben sich R. WILLSTÄBER und H. KRAUT mit der Zusammensetzung, Löslichkeit und Sorptionsfähigkeit von nach verschiedenen Bedingungen aus Aluminiumsalzen gefällten Aluminiumhydroxyden beschäftigt. Sie fanden, dass beispielsweise die besonders leichtlösliche Modifikation des Aluminiumhydroxyds, das Aluminiumhydroxyd C dadurch erhalten werden kann, dass man unter gewissen Bedingungen Aluminiumsulfat und Aluminiumalaun mit einer 10%igen Ammoniaklösung fällt, um hierauf in mehreren Arbeitsgängen mit ammoniakalischem Wasser zu waschen.

Nach Angaben der Verfasser dauert die Darstellung dieses C -Aluminiumhydroxyds bei raschesten Arbeiten 2,5 Stunden. Die Umwandlung dieser Verbindung in die in verdünnten Säuren und Laugen schwerer lösliche

-Modifikation tritt bereits einige Stunden nach der Ausfällung ein. Dieses Verfahren zur Herstellung von C -Aluminiumhydroxyd zeigt neben

einer langen seitlichen Beanspruchung den Nachteil, keine ionenfreie Produkte zu liefern. Da die Haltbarkeit dieser Wasserst reaktionsfähigen Aluminiumverbindung auf wenige Stunden begrenzt ist, fällt natürlich die Herstellungsdauer von 2,5 Stunden stark ins Gewicht.

Neben dem beschriebenen Aluminiumorthohydroxyd  $\text{C}$  wurden von oben genannten Forschern hauptsächlich noch folgende Modifikationen des Aluminiumhydroxyds gefunden und festgelegt: Das Aluminiumhydroxyd  $\text{C}$ , das Dialuminiumhydroxyd, die Polyaluminiumhydroxyde sowie das Metaaluminiumhydroxyd (Böhmit).

Die Herstellungsweise der einzelnen Modifikationen ist in den meisten Fällen mit einem hohen Aufwand an Material und Zeit verbunden. Ausserdem konnte das vom chemischen Standpunkt aus wegen seiner hohen Reaktionsfähigkeit besonders wichtige Orthohydroxyd  $\text{C}$  nicht in stabilisiertem Zustande erhalten werden.

Es wurde nun gefunden, dass aus Aluminium-Alkoholaten durch Umsetzung mit definierten Wassermengen entweder das Orthohydroxyd  $\text{C}$  oder das Dialuminiumhydroxyd erhalten werden kann. Aus diesen beiden Modifikationen könnten durch einfache physikalische Weiterbehandlung, demgemäss ohne Zusatz ionenhaltiger Agentien, die übrigen bekannten Aluminiumhydroxydmodifikationen hergestellt werden.

Es zeigte sich, dass für jedes Aluminiumalkoholat eine spezifische Molszahl an Wasser notwendig ist, um eine der beiden obengenannten Modifikationen zu erhalten. So erhält man z.B. das Orthohydroxyd  $\text{C}$  aus dem Aluminium-*sek.*-butylat, indem man mehr als 12 Mole Wasser zur Zersetzung verwendet. Bei Anwendung von weniger als 12 Mole erhält man in erster Linie Dialuminiumhydroxyd. Beim Aluminiumisopropylat liegt diese spezifische Molszahl nicht bei 12 Mol, sondern bei ca. 4 Molen, demgemäss wesentlich niedriger.

Bei einer Weiterbehandlung der beiden Modifikationen durch Kochen, Dampf,

trockene Temperaturbehandlung oder Druck erhält man nach folgenden Schema die übrigen Modifikationen:

Modifikation:	Herstellungsbedingungen:
1) Orthoaluminiumhydroxyd C $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Alkoholat u. viel Wasser
2) Dialuminiumhydroxyd $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Alkoholat u. wenig Wasser (u. Dampf)
3) Polyaluminiumhydroxyd $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ bis $2\text{H}_2\text{O}$	aus 2) durch Temperaturbehandlung oder aus 1) mit überhitztem Dampf.
4) Meta-Aluminiumhydroxyd $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Böhmit)	aus 1) bis 3) u. Dampf u. Temperatur über $150^\circ\text{C}$ .

Beispielsweise erhält man aus Aluminium-*sek.*-butylat die verschiedensten Modifikationen unter folgenden Bedingungen:

1) Das Orthoaluminiumhydroxyd C entsteht beim Eintragen von 1 Mol *sek.* Butylat in mehr als 12 Mol, vorteilhaft 20 - 40 Mol Wasser, die stark gerührt werden. Das Fällungsprodukt wird anschliessend zentrifugiert und mit einem wasserentziehenden Mittel, beispielsweise Aceton oder Methyläthylketon gewaschen und bei  $20^\circ$  im Vakuum getrocknet. Das so erhaltene pulverförmige Orthohydroxyd C ist selbst nach 3 Wochen in  $n/20$  HCl noch klar löslich. Demgemäss wurde nach dieser Methode ein stabilisiertes C -Aluminiumhydroxyd erhalten.

2) Das Dialuminiumhydroxyd entsteht durch Hydrolyse von einem Mol Aluminium-*sek.*butylat mit weniger als 12 Mol Wasser, vorteilhaft 8 - 10 Mol in guter Ausbeute. Quantitativ erhält man dasselbe durch anschliessende Dampfbehandlung der Fällung über ca. 1 - 2 Stunden, wodurch gleichzeitig der Reaktionsrückalkohol restlos aus der Suspension abdestilliert. Das Dialuminiumhydroxyd setzt sich beim Stehenlassen über einige Stunden vom Wasser in Wasserst. dichter Form zu einer Paste mit einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 15% ab. Diese kann nach dem Abheben des Wassers direkt für kosmetisch

oder medizinische Zwecke Verwendung finden. Die Paste zeigt die hervorsteckende Eigenschaft, dass bei ihrer Verdünnung mit Wasser unter Rühren selbst über Wochen kein Absetzen mehr stattfindet. Demgemäß ist sie zur Herstellung einer beständigen Aluminiumhydroxyd-Suspension ausserordentlich geeignet.

3) Die Polyaluminiumhydroxyde können aus den Aluminiumhydroxyden nach 1) und 2) durch Behandlung mit überhitztem Dampf erhalten werden. Ebenso erhält man diese durch Temperaturbehandlung des trockenen Dialuminiumhydroxyds nach 2) vorzugsweise über 100°C.

4) Das Meta-Aluminiumhydroxyd erhält man beispielsweise aus dem Aluminiumhydroxyd nach 1) und 2) in wässriger Aufschlämmung unter Druck bei Temperaturen von vorzugsweise über 150°C.

Die Patentansprüche ändern sich und wurden gemäss einem Schreiben an das RPA vom 13. Juli 1943 neu eingereicht. Im Folgenden das Schreiben und die Patentansprüche:

Betr.: St 61 887 IVb/12a.

Auf den Bescheid vom 26. Febr. 1943 wird folgendes ausgeführt:

Aus dem Zentralblattreferat 1900 Bd. I Seite 12, Ab. 3, geht lediglich hervor, dass bei der Hydrolyse von Aluminiumalkoholaten mit Wasser unter Abspaltung des Alkohols Aluminiumhydroxyd gebildet wird. Diese Tatsache ist in der Beschreibung als bekannter Stand der Technik vorausgesetzt, (vgl. Satz 1 auf Seite 1). Ebenso gehen die Ausführungen in Buche von KRCZIL "Aktive Tonerde, ihre Herstellung und Verwendung" 1938 S. 24, über dieses als bekannt vorausgesetzte nicht hinaus. Über die Konstitution der erhaltenen Aluminiumoxydhydrate werden in den entgegengehaltenen Literaturstellen keine Angaben gemacht.

Bei dem Anmeldungsgegenstand handelt es sich aber darum, durch entsprechende Lenkung der Hydrolyse ganz bestimmte Modifikationen von Aluminiumoxydhydrat herzustellen. Es wurde nämlich erkannt, dass aus Aluminiumalkoholaten durch Umsetzung mit bestimmten Wassermengen entweder das Orthoaluminiumhydroxyd  $\text{Ox}$  oder das Dialuminiumhydroxyd gewonnen wird, und dass diese beiden bestimmten Aluminiumoxydhydratmodifikationen durch Behandeln mit überhitztem Wasserdampf bzw. durch eine trockene Temperaturbehandlung über 100° in eine dritte Modifikation, das Polyaluminiumhydroxyd übergeführt wird, und dass eine jede der vorgenannten Modifikationen in Gegenwart von Wasser durch eine Druckbehandlung bei Temperaturen über 150° in eine vierte Modifikation, das Metaaluminiumhydroxyd, übergeführt wird.

Nach den bisher bekannten Verfahren zur Herstellung einer dieser Modifikationen werden Aluminiumsalze mit Ammoniak oder anderen alkalisch reagierenden Stoffen umgesetzt. Dieses Verfahren hat aber den Nachteil, dass die Fällungsprodukte infolge ihres grossen Absorptionsvermögens nur schwer bzw. überhaupt nicht ionenfrei gewaschen werden können. Das erfindungsgemässe Verfahren hat demgegenüber den Vorteil, dass völlig ionenfreie Hydrolyseprodukte gewonnen werden, da bei der Umsetzung ausser Aluminiumoxyhydrat nur der Alkohol des verwendeten Alkoholats entsteht, der mit Leichtigkeit verflüchtigt oder mit einem Lösungsmittel ausgewaschen werden kann.

Die nach den bekannten Verfahren hergestellte Ox-Modifikation ist darüber hinaus nur kurze Zeit beständig und geht bereits einige Stunden nach erfolgter Ausfällung aus den Aluminiumsalzen in eine schwerlöslich Modifikation über. Im Gegensatz dazu ist das nach dem Verfahren der Anmeldung hergestellte Orthoaluminiumhydroxyd Ox selbst nach drei Wochen noch in n/20 HCl klar löslich, woraus erwiesen ist, dass nach dem erfindungsgemässen Verfahren ein anderes stabilisiertes Ox - Aluminiumhydroxyd erhalten wird.

Hieraus ergibt sich die Neuheit sowie die Fortschrittlichkeit des Verfahrens nach der Erfindung.

Es werden anliegend neue Patentansprüche in doppelter Ausfertigung überreicht. Bei Anspruch 1 ist der als bekannt zugegebene Stand der Technik, nämlich die Herstellung von Aluminiumhydroxyden durch Hydrolyse von Aluminiumalkoholaten, in den Oberbegriff aufgenommen worden. Anspruch 3 wurde deutlicher gefasst.

Anspruch 6 wird in der vorliegenden Anmeldung gestrichen und als kostenpflichtige Neuanschuldung ausgeschieden.

Generalvollmacht 109/39  
Der Patentanwalt

#### Anlagen:

Neue Patentansprüche, zweifach.

#### Neue Patentansprüche.

1) Verfahren zur Herstellung von modifizierten Aluminiumhydroxyden in reinstem, ionenfreiem Zustand durch Hydrolyse von Aluminiumalkoholaten, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkoholate durch Zersetzung mit einer relativ grossen Menge Wasser in das Orthoaluminiumhydroxyd Ox oder durch Zersetzung mit einer relativ kleinen Menge Wasser in das

Dialuminiumhydroxyd übergeführt werden, wobei die zur anschließlichen Bildung der Ox-Modifikation des Aluminiumhydroxyds notwendige Mol-Mahl-Wasser von der Art des verwendeten Alkohols abhängt, worauf gegebenenfalls die erhaltenen Modifikationen durch physikalische Weiterbehandlung in Poly- oder Metaaluminiumhydroxyd umgewandelt werden.

2) Verfahren zur Herstellung eines stabilisierten Aluminiumhydroxyds Ox nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminiumhydroxyd Ox nach seiner Fällung einer Trocknung mit wasserentscheidenden Lösungsmitteln, insbesondere Ketonen, wie Aceton oder Methyläthylketon, unterwerfen und hierauf vom Lösungsmittel durch einen Gasstrom und/oder Vakuum befreit wird.

3) Verfahren zur Herstellung von Dialuminiumhydroxyd durch Zersetzung von Aluminiumalkoholaten mit wenig Wasser nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Fällungsprodukte bis zur restloslosen Abdestillation des Reaktionsalkohols mit Wasserdampf behandelt werden.

Re

10. Juli 1942

St 62 049 IVa/22 g; Singereicht:  
10. Juli 1942

### Gelatinierungsmittel für organische Lösungsmittel.

Es ist bekannt, dass Aluminiumsalze der höheren <sup>ali</sup>phatischen Fettsäuren wie Aluminiumstearat und Aluminiumpalmitat auf organische Flüssigkeiten eine verdickende Wirkung ausüben.

Es wurde nun gefunden, dass ausser diesen Fettsäuren bestimmte weitere aliphatische oder cycloaliphatische Fettsäuren in ihren Verbindungen mit Aluminium ausgezeichnete Gelatinierungsmittel für organische Lösungsmittel sind, namentlich dann, wenn diese Fettsäureverbindungen durch Umsetzung  $\pm$  der freien Säuren mit Aluminiumalkoholaten hergestellt sind.

Aliphatische und cycloaliphatische Säuren sind solche Säuren brauchbar, die mindestens 6 Kohlenstoffatome im Molekül haben, wie Capronsäure, Pelargonsäure, Caprylsäure, Laurinsäure oder auch Naphthensäuren. Säuren natürlicher Herkunft sind ebenso geeignet wie Säuren, die durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen gewonnen sind. Anstelle der einzelnen Säuren sind auch Gemische der vorgegannten Säuren in gleicher Weise brauchbar.

Als Aluminiumalkoholate sind besonders diejenigen geeignet, die aus sek. Alkoholen dargestellt sind, und die wegen ihrer Destillierbarkeit in einfacher Weise in reinem Zustand gewonnen werden können.

Die als Gelatinierungsmittel geeigneten Aluminiumfettsäureverbindungen entstehen auf einfache Weise durch längeres Erhitzen von 1 Mol Aluminiumalkoholat, beispielsweise Aluminium-*sek.*-butylat oder Aluminium-isopropylat mit 1-3 Mol der oben genannten Säuren. Dabei wird je nach dem angewandten Reaktionsverhältnis ein Teil oder die gesamte Menge des im Aluminiumalkoholat enthaltenen Alkohols frei, der in dem als Gelatinierungsmittel geeigneten Reaktionsprodukt enthalten bleiben oder durch Destillation abgetrennt werden kann.

Die Abtrennung des frei gewordenen Alkohols aus dem Reaktionsprodukt gelingt besonders leicht durch Destillation in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen, die mit den Alkoholen azeotrop siedende Gemische bilden.

Die alkoholhaltigen oder alkoholfreien Binwirkungsprodukte lösen sich leicht in Benzinkohlenwasserstoffen, aromatischen Kohlenwasserstoffen, chlorhaltigen Kohlenwasserstoffen usw. Diese Lösungen haben besonders nach Zusatz von kleinen Mengen Wasser eine dickflüssige, ölige bis gallertartige Konsistenz, die sie für eine Reihe industrieller Zwecke wie Abbeizmittel, Putzmittel, sowie Zusatzmittel für Klebstoffe, Wasch- und Reinigungsmittel geeignet machen.

Beispiel:

47,7 Teile Aluminiumisopropylat werden mit 100 Teilen eines Gemisches von Felargon-, Capryl- und Laurinsäure während 3 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird nach dem Erkalten in einer Menge von 6 Teilen in 100 Teilen Benzol und Methylenchlorid gelöst.

Nach Zusatz von 0,2 Teilen Wasser erhält man eine durchsichtige, zähflüssige Masse, die sich ausgezeichnet als Abbeizmittel für Anstriche verwenden lässt.

P a t e n t a n s p r u c h . D. 30.8.43

Verwendung von Verbindungen des Aluminiums mit organischen Säuren, die bei der Binwirkung von 1 Mol eines Aluminiumalkoholats auf weniger als 3 Mol aliphatische oder cycloaliphatische Monocarbonsäuren mit 6-12 C-Atomen im Molekül entstehen, für sich & oder in Mischung mit bei der Binwirkung gegebenenfalls entstehenden Nebenprodukten in Anwesenheit einer geringen Menge von Wasser als Gelatinierungsmittel für organische Lösungsmittel.



9. September 1942

St 62 248 IVd/8 k; eingereicht:  
9.9.1942,

Verfahren zur Veredelung von Textilfasern.

Die Erfindung betrifft eine Weiterbildung des Verfahrens zur Veredelung von Textilfasern nach Patent..... (Anmeldung St 60 817 IVd/8 k), das die Aufbringung eines festhaftenden Aluminiumoxydhydratniederschlags auf Textilfasern zum Gegenstand hat und zwar in der Weise, dass die Textilfasern in trockenem Zustand mit gelösten Alkoholaten des Aluminiums getränkt und hierauf mit einem feuchten Gasstrom behandelt werden. Diesem Verfahren liegt die Feststellung zu Grunde, dass bei der Hydrolyse von Aluminiumalkoholaten besonders feinteilige und sorptiv hochwirksame Hydroxyde des Aluminiums erhalten werden, und dass insbesondere bei der Zersetzung der Aluminiumalkoholate in Lösung kasserst grossoberflächige Produkte anfallen, die bei ihrem Niederschlag auf Trägerstoffen, insbesondere Textilfasern, ein hervorragendes Haftvermögen aufweisen.

Durch Tränken von Textilien mit Lösungen von Alkoholaten in organischen Lösungsmitteln und anschliessende Behandlung mit Wasserdampf wurde eine besonders ausgiebige Imprägnierung mit Aluminiumhydrat erzielt, wobei praktisch keine Verluste auftraten.

Es wurde nun gefunden, dass die günstigen Eigenschaften der auf diese Weise hergestellten Imprägnierungen dadurch verbessert werden können, dass die mit Aluminiumhydrat beladenen Fasern mit haftfestigkeitsverbessernden Stoffen, wie z.B. Ölen, Seifen oder höhermolekularen Kohlenwasserstoffen, wie Paraffin, nachbehandelt werden.

Die mit einem sorptiv kasserst wirksamen Überzug versehene Faser kann so mit haftfestigkeitsverbessernden Stoffen, z.B. Ölen, Seifen usw. oder mit wasserabweisenden Stoffen, z.B. Paraffin, weitgehend beladen werden.

Infolge der sorptiven Eigenschaften des Aluminiumoxyds sowie dessen geringer Löslichkeit kann ferner eine wassernechte substantive Färbung auf der Faser fixiert und hierdurch eine Verbesserung der Wasserechtheit erzielt werden.

Ferner werden hochglänzende Fasern, wie etwa Viscose- und Kupferkunstfasern, durch den Aluminiumoxydüberzug weitgehend mattiert,

d.h. entglänzt.

Die bei der Zersetzung der Aluminiumalkoholate erhaltenen Produkte werden entsprechend dem Verfahren des Hauptpatents zur Veredelung von Textilfasern so verwendet, dass das betreffende Aluminiumalkoholat, z.B. Aluminium-sek.-Butylat in organischen Lösungsmitteln in etwa 10-30%ige Lösung gebracht wird. Mit dieser Alkoholatlösung wird die in einer der angegebenen Richtungen zu veredelnde Faser getränkt, vom Überschuss der Lösung durch Abquetschen befreit und anschliessend einer Wasserdampfbehandlung unterzogen. Soll durch die Behandlung nicht nur ein Mattierungseffekt, sondern auch ein wasserabweisender Effekt erzielt werden, so wird der Alkoholatlösung ausserdem noch eine hydrophob wirkende Substanz, z.B. Paraffin, in geringem Prozentsatz zugesetzt. Um eine Erhöhung des wasserabweisenden Effektes zu erzielen, kann ausserdem eine Nachbehandlung der oxydbeladenen Faser mit einer ca. 10%igen Seifenlösung vorgenommen werden, wodurch zusätzlich die stark wasserabstossende Aluminiumseife entsteht.

Um eine Verbesserung der Maschechtheit der imprägnierten Faser zu erzielen, was insbesondere bei mattierten Geweben von Bedeutung ist, kann die Faser nach der Alkoholatlösung und -Dämpfung noch mit einer Olavivage, z.B. einer Olivenöl- oder Krussöl-Emulsion nachbehandelt werden.

#### Beispiele:

- 1.) In eine 10%ige Lösung von Aluminiumpropylat in einer von 80-120° siedenden Benzinfraction wird ein getaucht und durch eine Presse von der überschüssigen Lösung befreit. In einem Trockenschrank mit Ventilator wird das so präparierte Leinen bei 80° mehrere Stunden verhängt und ein feuchter Luftstrom durchgeleitet. Hierbei bildet sich auf der Faser ein Aluminiumoxydhydratniederschlag, während Alkohol und Benzin frei werden und durch Absorption, Tiefkühlung oder Wäsche zurückgewonnen werden können.
- 2.) Ein mit Brillantbenzolblau 6 B gefärbter Strang Viskosekunstseide wird mit einer Lösung von 300 g Aluminium-sek.-Butylat in 500 g Heptan getränkt. Nach dem Abquetschen wird der Strang gedämpft und anschliessend einer Nachbehandlung mit einer Olivenölavivage unterzogen. Hierauf wird an Luft getrocknet, wonach ein ausserordentlicher Matteeffekt auf der Faser zu beobachten ist.
- 3.) Ein mit Benzolbraun 6 gefärbter Baumwollstrang wird 10 Minuten

einer 33%igen Aluminium-*sek.*-Butyllösung in *sek.*-Butylalkohol ausgesetzt. Anschließend wird der Strang mit Wasserdampf behandelt und getrocknet. Neben der Mattierung erhält man eine starke Verbesserung der Wasserechtheit.

Patentanspruch. d. 14.9.43.

Verfahren zur Veredelung von Textilfasern durch Aufbringen eines Aluminiumhydroxyniederschlages und Nachbehandlung mit haftfestigkeitsverbessernden Stoffen, dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern im trockenen Zustand mit gelösten Aluminiumalkoholaten getränkt und hierauf mit einem feuchten Gasstrom behandelt werden.

Re

St 62 746 IVb/12 m; eingereicht:  
3.2.43

10. Februar 1943

Verfahren zur Herstellung von Aluminiumhydroxyd.

Im Hauptpatent..... (Anmeldung St 61 897 IVb/12 m) ist ein Verfahren zur Herstellung von modifizierten Aluminiumhydroxyden beschrieben. Danach werden durch Umsetzung von Aluminiumalkoholaten mit abgestuften Wassermengen die verschiedenen Modifikationen von Aluminiumhydroxyden erhalten. So entsteht die als Dialuminiumhydroxyd bezeichnete Modifikation durch Umsetzung der Alkoholate mit verhältnismässig wenig Wasser, während sich bei Verwendung eines grösseren Überschusses von Wasser die Modifikation C  $\alpha$  bildet.

Es wurde nun gefunden, dass schon durch eine feinere Abstufung der Wassermengen bei der Herstellung des Dialuminiumhydroxyds dessen physikalische Eigenschaften stark beeinflusst werden können, und zwar wird das Schüttgewicht des entstandenen Aluminiumhydroxyds um so kleiner, je mehr sich die angewandte "enge" Wasser dem theoretisch erforderlichen Verhältnis von 3 Mol Wasser je 1 Mol Alkoholat nähert. Beispielsweise erhält man bei der Umsetzung von 1 Mol Aluminiumsek.-butylat mit 10 Mol Wasser ein Schüttgewicht des entstandenen Aluminiumhydroxyds von 60 bis 80 g je 100 cm<sup>3</sup>, durch Anwendung von 5 Mol Wasser ein Schüttgewicht von 25 bis 30 g je 100 cm<sup>3</sup> und durch Anwendung von 3,3 Mol Wasser ein Schüttgewicht von 12 bis 20 g je 100 cm<sup>3</sup>.

Die Zersetzung des Alkoholats mit so geringen Mengen Wasser bedarf besonderer Massnahmen der Dosierung und Mischung. Es zeigte sich, dass die Durchmischung, insbesondere bei der Herstellung grosser Mengen, infolge der durch die Grosseoberflächigkeit des Hydroxyds bedingten Verfestigung und der leicht eintretenden Überhitzung Schwierigkeiten bereitet.

Diese Schwierigkeiten werden gemäss der Erfindung entweder dadurch überwunden, dass die reinen Komponenten gemeinsam zerstäubt werden oder dadurch, dass die Alkoholat-Komponente in Verdünnung mit organischen Lösungsmitteln zum Einsatz kommt. Ausserdem ist erfindungsgemäss zur Erreichung eines Aluminiumhydroxyds besonders grosseoberflächiger Struktur und niedrigen Schüttgewichts nach dem Zerstäuben noch eine schnellste intensive Durchmischung der Einzelteilchen

durch Rühren oder Kneten notwendig.

Aus den so gewonnenen Aluminiumhydroxyden kann durch Entwässerung bei erhöhter Temperatur ein Aluminiumoxyd gewonnen werden, das sich durch ein Schüttgewicht auszeichnet, wie es derart niedrig nach dem bisherigen Stand der Technik nicht erhalten werden konnte.

Aluminiumhydroxyde und -oxyde von dem nach vorliegendem Verfahren erhaltenen niedrigen Schüttgewicht sind besonders geeignet als Füllmittel für die Papier- und Gummiindustrie, für die Kunststoffherstellung, ferner für therapeutische und kosmetische Zwecke.

#### Beispiel 1:

Aus einer Mischung werden 200 kg flüssiges Aluminium-*sek.*-butylat mit 50 kg Wasser gemeinsam zerstäubt. Das entstehende mehrlartige Produkt wird anschliessend kräftig durchgeknetet, wobei es eine breiige Konsistenz annimmt. Ein grosser Teil des freiwerdenden Alkohols verdunstet infolge der auftretenden Reaktionswärme. Die breiige Reaktionsmasse wird durch mehrstündige Behandlung mit einem heissen Luftstrom von 120° vom Alkohol befreit, wonach das Aluminiumhydroxyd in feinpulveriger Form mit einem Schüttgewicht von ca. 15g/100 cm<sup>3</sup> anfällt. Nach dem Glühen dieses Hydroxyds auf ca. 400° entsteht ein Oxyd mit einem Schüttgewicht von ca. 10 g/100 cm<sup>3</sup>.

#### Beispiel 2:

Eine Lösung von 200 kg Aluminiumisopropylat in 200 kg Isopropylalkohol wird in einem Rührbehälter mit 60 kg Wasser versetzt. Nach beendeter Umsetzung wird das Reaktionsprodukt durch Filtration von der Hauptmenge des Isopropylalkohols befreit und anschliessend im Luftstrom bei 150° getrocknet. Der mit Alkohol beladene Luftstrom wird über eine Waschkolonne geleitet, wodurch der Alkohol ausgewaschen und zurückgewonnen wird. Das so erhaltene Aluminiumhydroxyd ist ausserordentlich leicht und feinteilig. Sein Schüttgewicht beträgt 12 - 14 g/100 cm<sup>3</sup>.

#### Beispiel 3:

160 kg Aluminium-äthylat werden mit 60 kg Wasser in einem intensiv arbeitenden Knetwerk geknetet, bis das Reaktionsprodukt eine flüssige Form angenommen hat. Nach dem Trocknen in einem geschlossenen Bandtrockner-System bei 150°, wobei der Äthylalkohol über einen Waschturm abgesaugt und zurückgewonnen wird, erhält man ein sehr leichtes Aluminiumhydroxyd mit einem Schüttgewicht von 14 g/100ccm.

P a t e n t a n s p r ü c h e .

- 1.) Verfahren zur Herstellung von reinem Aluminiumhydroxyd nach Patent..... (Anmeldung St 61 887 IVb/12a) mit besonders niedrigem Schüttgewicht, dadurch gekennzeichnet, dass Aluminiumalkoholate mit 3 bis 4 Mol Wasser je Mol Alkoholat zersetzt werden.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Zersetzung erforderliche Dosierung und Mischung von Alkoholat und Wasser durch Sprstäuben bewirkt wird, insbesondere mittels Düsen.
- 3.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkoholate mit organischen Lösungsmitteln versetzt zum Einsatz kommen.
- 4.) Verfahren nach Anspruch 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass das anfallende Erzeugnis durch Rühren oder Kneten gründlich durchmischt wird.

St 62 792 IVb/12a

14. April 1944

Steinkohlenbergwerk Rheinpreussen

Verfahren zur Herstellung von wässrigen Sole und reversiblen Gelen des Aluminiumhydroxyds.

Es sind verschiedene Verfahren bekannt, um Aluminiumhydroxyd in den kolloidalen Zustand zu überführen. Als Peptisationsmittel werden in erster Linie Säuren und alkalische Agenzien benutzt, und zwar beispielsweise in Mengen von etwa 5-15% der stöchiometrisch zur Salzbildung erforderlichen Menge. Durch vorsichtiges Eindampfen der entstehenden Sole konnten auch reversible Gele erhalten werden. Bei einer Konzentration von über 5%  $Al_2O_3$  in Sol treten jedoch Ausflockungen ein, sodass Sole mit mehr als 5%  $Al_2O_3$  nicht mehr darstellbar waren. Diese Unbeständigkeit ist wohl in erster Linie auf den bei diesen Verfahren vorhandenen Gehalt an Fremdionen zurückzuführen. Um zu einigermaßen ionenarmen Solen und Gelen zu gelangen, musste nach bisherigen Verfahren das Aluminiumhydroxyd vor seiner Peptisation einem ausserst kostspieligen Waschprozess unterworfen werden, jedoch ergab im allgemeinen die Peptisation wieder eine Verunreinigung durch das Peptisationsmittel.

Es wurde nun gefunden, dass durch Umsetzung von Aluminiumalkoholaten mit stark verdünnten Lösungen einwertiger Säuren oder deren Aluminiumsalzen in einem Arbeitsgang ausserst reine Aluminiumhydroxyd-Sole und -Gele erhalten werden, die überraschenderweise auch bei hohen Konzentrationen eine ausserordentliche Beständigkeit aufweisen. So können erfindungsgemäss über mehrere Monate beständige Aluminiumhydroxyd-Sole mit einem  $Al_2O_3$ -Gehalt von 10-15% g hergestellt werden. Bei noch höheren Gehalten an  $Al_2O_3$  steigt zwar die Viskosität an, doch treten Ausflockungen dabei nicht ein. Durch weiteres Eindampfen werden reversible Gele mit einem  $Al_2O_3$ -Gehalt bis zu 68-70% gewonnen, die sich selbst nach langfristiger Lagerung in kaltem Wasser leicht lösen.

Das Verfahren nach der Erfindung erlaubt also auf einfachste Weise reine und beständige Sole bzw. Gele jeder Konzentration bis zu einem  $Al_2O_3$ -Gehalt von etwa 70% zu gewinnen.

Für Herstellung der beanspruchten Sole und Gele wird so vorgegangen, dass man ein Aluminiumalkoholat, z.B. Aluminium-sek.-Butylat mit einer

wässrige Lösung, beispielsweise von Salzsäure, Essigsäure oder Aluminiumchlorid in einer Konzentration zwischen 0,1 - 0,01-n versetzt. Die Lösung der angewandten einwertigen Säure bzw. deren Aluminiumsals wird in solcher Menge zugegeben, dass der  $Al_2O_3$ -Gehalt in der Mischung 3% nicht übersteigt. Nach dem Erhitzen bildet sich das Ausgangs-Sol, aus welchem durch Eindampfen das Sol oder Gel des gewünschten  $Al_2O_3$ -Gehalts gewonnen wird. Der bei der Reaktion freiwerdende Alkohol wird hierbei aus den entweichenden Dämpfen zurückgehalten.

Demgemäss erhält man nach dem neuen Verfahren in einem Gang, ohne kostspielige Fällungs- und Waschvorgänge zwecks Isolierung eines ionenarmen Aluminiumhydroxyds, Sole und Gele eines hohen  $Al_2O_3$ -Gehaltes und eines so hohen Reinheitsgrades, wie es nach dem derzeitigen Stand der Technik nicht möglich war.

#### Beispiel 1:

325 kg Aluminium-*sek.*-Butylat werden unter starkem Rühren zu 3245 kg 1/10-n Aluminiumchloridlösung zugegeben. Anschliessend wird 2 Stunden auf  $80^\circ$  erhitzt. Der bei der Reaktion freiwerdende Alkohol wird abdestilliert und als Bräde wiedergewonnen. Die Charge wird hierauf in einem Dünnschichtverdampfer bei einem absoluten Druck von 80-100 mm Hg auf einen Gehalt von 10%  $Al_2O_3$  konzentriert. Man erhält eine opaleszierende ölige Flüssigkeit, die nach wochenlangem Aufbewahren sich nicht absetzt. Durch weiteres Eindampfen des Sols bei  $60-80^\circ$  erhält man ein glasiges Gel von 68%  $Al_2O_3$ -Gehalt, das sich in Wasser leicht, beispielsweise zu einem 3%igen Sol löst.

#### Beispiel 2:

200 kg Aluminiumisopropylat werden durch Vermanen mit 50 kg Isopropylalkohol verflüssigt und portionsweise in ein Rührgefäss mit 2400 kg Wasser eingetragen. Durch die auftretende Reaktionswärme wird bereits ein Teil des Alkohols azeotrop abgetrieben. Hierauf werden in schnellem Zulauf 100 kg 11%ige Aluminiumchloridlösung zugegeben, wobei die Temperatur auf etwa  $80^\circ$  gehalten wird. Nach Abtrieb des Alkohols erhält man ein klares bläulichgelbes Sol, das in einem Dünnschichtverdampfer auf eine Konzentration von 15-20% eingedickt wird. In dieser Form ist das Aluminiumhydroxyde-Sol unbeschränkt haltbar. Durch Trocknen des Sols im Vakuumtrockenschrank bei  $40-60^\circ$  erhält man



festen hochkonzentrierten Gele, die sich in Wasser schon bei Raumtemperatur zu einem klaren Sol auflösen lassen.

Beispiel 3:

Zu 100 kg 0,1-n Ameisensäure lässt man unter Rühren 123 kg Aluminiumsek.-Butylat langsam einfließen. Der bei der Reaktion freiwerdende Alkohol siedet bei etwa 90° ab und kann ohne Verlust wiedergewonnen werden. Das entstehende klare Sol mit einem Aluminiumoxydgehalt von 2,5% kann entweder zu einem höher konzentrierten Sol oder zu einem reversiblen Gel aufgearbeitet werden, wie es in den Beispielen 1 und 2 beschrieben worden ist.

P a t e n t a n s p r u c h .

Verfahren zur Herstellung von wässrigen Gelen und reversiblen Gelen des Aluminiumhydroxyde mit einem beliebig einstellbaren  $Al_2O_3$ -Gehalt bis zu etwa 70%, dadurch gekennzeichnet, dass Aluminiumalkoholate mit 0,1 - 0,01-n Lösungen einwertiger Säuren oder deren Aluminiumsalzen in solchen Mengen zersetzt werden, dass Aluminiumhydroxydsol mit einem  $Al_2O_3$ -Gehalt von etwa 3% entstehen, die durch Eindampfen auf den gewünschten Aluminiumoxydgehalt eingestellt werden.

15.5.44

St 62 915 IVb/12a, eingereicht:  
15.5.44

Steinkohlenbergwerk Rheinpreussen

### Hochsorptives Trockennittel.

Es ist bekannt, bei 400-680° entwässerte Tonerdegele als Trockennittel zu verwenden. Nach den Angaben der Literatur können derartige Gele 15-20% ihres Gewichts an Wasser aufnehmen. Es ist ferner ein Tonerdegel beschreiben, das durch Fällung von Aluminiumsalzungen mit einem Ammoniaküberschuss in kolloidaler Form erhalten und bei verschiedenen Temperaturen entwässert worden ist. Hierbei zeigte es sich, dass das bei 500° getemperte Gel bis zu 39% seines Gewichts an Wasser aufnehmen kann. Zur Herstellung der Tonerdegele hat man auch schon Aluminiumalkoholate mit Wasser zersetzt.

Die bekannten Aluminiumoxydpräparate stellten bei niederen Wasserdampfkonzentrationen die wirksamsten Trockennittel dar. Bei hohen Wasserdampfkonzentrationen zeigte jedoch das Silicagel gegenüber den Aluminiumoxydgelen aufgrund seiner hohen Beladungsgeschwindigkeit gewisse Vorteile.

Es wurde nun gefunden, dass Tonerdegele, die durch Zersetzen von Aluminiumalkoholaten mit 3-50 Mol Wasser je Mol Alkoholat und Erhitzen der so gewonnenen Aluminiumhydroxyde auf 400 - 700° erhalten worden sind, besonders hochwirksame Trockennittel darstellen, die überraschende sorptive und strukturelle Eigenschaften zeigen.

Die Variation der zur Zersetzung der Aluminiumalkoholate angewandten Wassermenge ergibt Produkte verschiedener Porengröße und verschiedenen Schüttgewichts. So kann aus dem durch Zersetzung mit viel Wasser entstehenden Aluminiumhydroxyd nach Erhitzen auf 400-700°C ein Aluminiumoxyd hohen Schüttgewichts erhalten werden, das ein Wasseraufnahmevermögen von ca. 50 Gew.% zeigt. Da für den technischen Gebrauch von Trockennitteln vielfach eine hohe Volumenbeladung (g Wasser/cm<sup>3</sup> Trockennittel) erwünscht ist, ist es von Vorteil, schwere Aluminiumoxyde hoher Hygroskopizität gewinnen zu können. Andererseits ist es für viele Trockenzwecke, z.B. im Laboratorium, günstig, besonders grossoberflächige und leichte Produkte zur Verfügung zu haben, die bei hohen Wasserdampfkonzentrationen eine besonders inten-

sive Trockenwirkung zeigen. Ein solches Oxyd erhält man aus Aluminiumalkoholaten durch Zersetzung mit annähernd der theoretischen Menge Wasser und anschließende Temperung auf ca. 400-700°C. In welcher Weise das Schüttgewicht von ungeformtem und geformtem Aluminiumoxyd (700°C getempert) je nach den Fällungsbedingungen variiert werden kann und welches Wasseraufnahmevermögen die so erhaltenen Trockenmittel zeigen, geht aus folgender Tabelle hervor:

Mol Wasser je Mol Alkoholat	Schüttgewicht g/cm <sup>3</sup>		Maximale Wasseraufnahme		
	geformt syl. 4x4 mm	ungeformt	in Gew. %		Vol. %
			geformt	ungeformt	geformt
4	0,41	0,15	60	70	24,6
60	0,60	0,80	50	47	30

Die Tabelle zeigt also, dass auf einfache Weise und in weiten Grenzen nicht nur das Schüttgewicht, sondern auch die sorptiven Eigenschaften des Oxyds durch die Wahl der Fällungsbedingungen eingestellt und dem jeweiligen Verwendungszweck angepasst werden können.

Die beanspruchten Aluminiumoxyd-Trockenmittel zeigen ausserdem in allen Fällen in ihren Trocknungseigenschaften gegenüber den üblichen, durch Fällung aus Aluminiumsalzen erhaltenen Gelen, eine wesentliche Überlegenheit. Das durch Fällung mit annähernd der theoretischen Menge Wasser, s.B. aus Aluminium-sec.-butylat, erhaltene Oxyd (4 Mol H<sub>2</sub>O) zeigt in seiner Gewichtsbeladung sogar eine Überlegenheit von über 100% gegenüber dem von früher Brückner und Hirth beschriebenen Gel, wie aus dem Schaubild (I) hervorgeht. Auch das im Schaubild zu II eingetragene Oxyd (50 Mol H<sub>2</sub>O) ist dem üblichen Alumino-Gel weit überlegen, insbesondere das geformte in seiner Volumenbeladung.

Beispiel I:

246 Teile Aluminium-sec.-butylat (1 Mol) werden unter Kühlung mit 60 Teilen (3,3 Mol) kaltem Wasser oder zermahlendem Eis innig gemischt. Das breiige Produkt wird bei 150° getrocknet, wobei der Alkohol zurückgewonnen wird. Nach einer Glühbehandlung auf 700°C während 1 Stunde zeigt das feinpulverige Oxyd ein Schüttgewicht von 0,15 g/cm. Seine maximale Wasserbeladung über 10%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erreicht nach 200 Stunden 70% seines Gewichts.

Beispiel II:

204 Teile Aluminium-iso-propylat (1 Mol) werden mit 900 Teilen (50 Mol

gekühltem Wasser zersetzt. Das ausgefallene Aluminiumhydroxyd wird vom wässrigen Alkohol abcentrifugiert und geformt. Die Formlinge werden unter Rückgewinnung des Alkohols bei 150°C getrocknet und 1 Stunde auf 500° erhitzt. Bei einer Korngrösse von 2-3 mm erhält man ein Schüttgewicht von 0,80g/cm. Die maximale Wasserbeladung des fertigen Trockenmittels erreicht nach 150 Stunden über 10%iger  $H_2SO_4$  50% seines Gewichts.

P a t e n t a n s p r u c h :

Verwendung von Tonerdegehlen, die durch Zersetzen von Aluminiumalkoholaten mit 3 - 50 Mol Wasser je Mol Alkoholat und durch Erhitzen der so gewonnenen Aluminiumhydroxyde auf 400 - 700° erhalten worden sind, als hochsorptive Trockenmittel.

*h*

St 63 258 IVc/12o; Hingerecht;  
3. 7.1943.

5. Juli 1943.

## Verfahren zur Herstellung von 1,2 Di-Ketonen.

Es ist bekannt, Methyläthylketon  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  in der flüssigen Phase zu Diacetyl  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  zu oxydieren, wobei als Oxydationsmittel Salpetersäure, salpetrige Säure bzw. Nitrite in Gegenwart von Mineralsäuren, ferner Ester der salpetrigen Säure sowie Selenioxyd und Selenite angewandt worden sind. Es ist ferner bekannt, Methyläthylketon in der flüssigen Phase mittels Luftsauerstoff in Gegenwart von Katalysatoren, wie Manganacetat, zu oxydieren, wobei jedoch keine Diketone, sondern aliphatische Säuren gebildet werden.

Es wurde nun gefunden, dass Ketone der allgemeinen Formel



in der R bzw. R<sub>1</sub> cyclische, isocyclische oder heterocyclische Kohlenwasserstoffreste, wie Methyl, Äthyl, Phenyl, Benzyl, Furyl o.ägl. bedeuten, in der Gasphase mit Sauerstoff, Luft, an Sauerstoff angereicherter Luft oder anderen sauerstoffhaltigen Gasen in 1,2-Diketone der allgemeinen Formel



überführt werden können, indem man die Dämpfe der Ketone in Gemisch mit Sauerstoff bzw. sauerstoffhaltigem Gas bei Temperaturen zwischen 80 und 150° über Aktivkohle leitet, die mit nichtflüchtigen, mehrbasischen Säuren bzw. deren sauren Salzen beladen bzw. aktiviert worden ist. Dieser Reaktionsverlauf ist umso überraschender, da bekanntlich aliphatische sek. Alkohole, wie z.B. sek.-Butylalkohol, in der Dampfphase durch Überleiten der mit Luft gemischten Alkoholdämpfe über Katalysatoren bei Temperaturen von etwa 300° nur zu einfachen Ketonen vorerwähnten im/Falle also zu Methyläthylketon oxydiert werden.

In allgemeinen ist es angebracht, eine möglichst niedrige Reaktions-  
temperatur einzuhalten, da bei einer zu weitgehenden Steigerung der  
Reaktionstemperatur unerwünschte Oxydationsreaktionen auftreten, die  
zur Bildung organischer Säuren oder sogar zur Bildung von Kohlenstoff  
führen können. So werden ausgehend von Methyläthylketon zweckmässig  
Reaktionstemperaturen von 80 - 100° angewandt.

Am wirksamsten erwies sich eine Aktivkohle, die mit Phosphorsäure oder  
Schwefelsäure bzw. sauren Salzen getränkt war. Vorteilhaft wird die  
Aktivkohle in Mengen bis zu 15 Gew.-% mit den sauren Aktivatoren be-  
laden.

Es hat sich ferner gezeigt, dass durch Massnahmen, die die Wärmeleit-  
fähigkeit des Kontaktmaterials erhöhen, die Ausbeute an 1,2-Diketonen  
erhöht wird. So können z.B. mit Wärmeleitblechen versehene Kontaktrohre  
oder Kontaktkammern, die von einem mit Wärmeleitblechen versehenem Kühl-  
rohrsystem durchzogen sind verwendet werden. Ferner können den Kataly-  
satoren wärmeleitende Stoffe, wie Metallpulver oder Metallspäne lose  
zugemischt sein. Ausserdem ist es möglich, die vorgenannten Massnahmen  
kombiniert zur Anwendung zu bringen. Beispielsweise wird der aktivierte  
Aktivkohlenkontakt mit 50 Vol.-% Aluminiumspänen vermischt. Weiterhin  
zeigt sich der eigenartige Effekt, dass eine durch Lagerung über mehrere  
Wochen erzielte Alterung der aktivierten Aktivkohle eine Erhöhung der  
Ausbeute an 1,2-Diketonen zur Folge hat. So werden bei Einsatz von  
Methyläthylketon über einen solchen gealterten Kontakt bei einmaligem  
Durchsatz Ausbeuten erzielt, die um etwa 30% höher als bei Verwendung  
eines frisch hergestellten Katalysators liegen.

Die Erfindung sei anhand des nachfolgenden Beispiels näher erläutert:  
Eine gekörnte Aktivkohle von der Korngrösse 2 - 3 mm wird bei etwa 100°  
im Vacuum entgast und mit verdünnter Phosphorsäure getränkt, so dass  
die Aktivkohle mit etwa 15% Orthophosphorsäure beladen ist. Sodann  
wird die Aktivkohle mit demselben Volumen Aluminiumspäne durchmischt

und in ein Kontaktrohr aus Aluminium von je 1 m Länge und 15 mm Durchmesser eingefüllt. Das Kontaktrohr befindet sich in einem Wasserbad. Hin bei 28 - 30° mit Methyläthylketon gesättigter Luftstrom wird bei 100° mit solcher Strömungsgeschwindigkeit über den Kontakt geleitet, dass eine Verweilzeit von 15 sek. nicht überschritten wird. Durch einmaliges Überleiten wird das Methyläthylketon-Luft-Gemisch zu etwa 20 - 25% des angewandten Ketons in Diacetyl übergeführt. Die aus dem Ofen austretenden gelben Dämpfe kondensieren zu einer stark gelb gefärbten Flüssigkeit, die im wesentlichen aus Diacetyl, Essigsäure und Wasser in einem Gewichtsverhältnis von 25 : 100 : 18 besteht und daneben noch wenig Acetaldehyd und Essigester enthält.

Patentansprüche:

- 1) Verfahren zur Herstellung von 1,2-Diketonen durch Oxydation von einfachen Ketonen der allgemeinen Formel  $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R_1$ , in der R bzw.  $R_1$  acyclische, isocyclische oder heterocyclische Kohlenwasserstoffreste bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass diese Ketone in der Dampfphase mit Sauerstoff, Luft oder sonstigen sauerstoffhaltigen Gasen bei Temperaturen zwischen 80 und 150° über Aktivkohle geleitet werden, die mit nichtflüchtigen, mehrbasischen Säuren oder deren sauren Salzen getränkt ist.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator in Gegenwart von fest angeordneten und bzw. oder lose zugemischten wärmeleitenden Stoffen, wie Wärmeleitblechen oder Metallpulvern bzw. Metallspänen zur Anwendung kommt.

Ac

St 63 270 IVa/120; eingereicht:  
19.7.45

Nomberg, den 9. Juli 1945

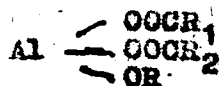
Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen, verspinnbaren  
Kunststoffen.

Es ist bekannt, zu Eiweißstoffen sowie eiweißhaltigen Körpern, wie Kasein, Horn, Hautabfällen usw. Aluminiumhydroxyd, Aluminiumsulfat, Aluminiumchlorid sowie verschiedene andere Aluminiumverbindungen, wie Aluminiumpalmitat, Aluminiumoleat usw. zuzusetzen und hierdurch plastische Massen herzustellen. Die bekannten Herstellungsverfahren ergeben zwar plastische Massen, jedoch keine löslichen definierten Verbindungen, die erst durch Weiterbehandlung in die gewünschte Form der Hochpolymeren überführt werden können.

Es wurde nun gefunden, dass durch Umsetzung von Aluminiumalkoholaten mit höhermolekularen organischen Säuren gesättigter oder ungesättigter Natur, die mindestens 4 C-Atome enthalten, Verbindungen erhalten werden, die in organischen Lösungsmitteln, wie wasserfreien Alkoholen, Kohlenwasserstoffen u. dgl. leicht löslich sind und erst beim Umsetzen mit Wasser in dampfförmigen oder flüssigen Zustand in neuartige hochpolymere Stoffe von der Art der Kunstharze übergeführt werden.

So erhält man aus 1 Mol Aluminiumalkoholat, wie beispielsweise Aluminium-iso-propylat oder Aluminium-sek.-butylat, und 2 oder 3 Mol einer hochmolekularen organischen Säure, wie Önanth-, Capryl-, Pelargon-, Phtal-, Adipin-, Abietinsäure oder Aminosäuren bzw. einem Gemisch derselben annähernd farblose, in organischen Lösungsmitteln, wie Alkoholen oder Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Benzin, leicht lösliche Produkte, die sich bei der Hydrolyse mit Wasser zu farblosen, plastischen, hochmolekularen Kunststoffen umsetzen.

Bei der Umsetzung der Aluminiumalkoholate mit den organischen Säuren werden vorteilhaft nicht sämtliche OR-Gruppen der Alkoholate mit Säuren umgesetzt. Man verwendet beispielsweise 1 Mol Alkoholat auf 2 Mol höhermolekulare Fettsäuren und erhält hierbei Verbindungen folgender Konstitution:





bei denen also noch eine Alkoholgruppe bestehen bleibt. Ähnliche Verbindungen erhält man auch durch Umsatz der festen Kohlensäureadditionsverbindungen der Aluminiumalkoholate mit beispielsweise höhermolekularen Fettsäuren. Bei dieser Umsetzung bewirkt die entweichende Kohlensäure eine schnelle und gründliche Durchmischung des Aluminiumalkoholats mit der betreffenden Säure.

Anstelle einbasischer Carbonsäuren, wie insbesondere höhermolekularer Fettsäuren, können auch mehrbasische aliphatische oder aromatische Carbonsäuren, insbesondere zweibasische Säuren, wie Adipinsäure oder Phtalsäure, angewandt werden. Ferner können Gemische der vorgenannten Säuren sowie Gemische von ein- und mehrbasischen Säuren angewandt werden. Als sehr vorteilhaft hat sich die Anwendung eines Gemisches einer höhermolekularen Fettsäure mit Phtalsäure erwiesen. Unter Umständen können anstelle der Säuren deren Anhydride, z.B. anstelle von Phtalsäure, Phtalsäureanhydrid angewandt werden. Die Verwendung von ungesättigten Säuren, wie Ölsäure, Linolensäure u.a. ergibt Aluminiumverbindungen, bei denen nicht nur das Wasser, sondern auch der Sauerstoff eine härtende Wirkung ausübt, sodass deren Verwendung als Lackgrundstoffe besonders geeignet erscheint. Ferner kann wenigstens eine der Alkoholatgruppen durch hydroxylgruppenhaltige Verbindungen, wie Phenole oder Naphtole sowie deren Substitutionsprodukte ersetzt werden, wobei ebenfalls Ausgangsprodukte für die durch Umsetzung mit Wasser entstehenden hochpolymeren Kunststoffe erhalten werden.

Diese neuartigen Aluminiumverbindungen werden, wie schon im Vorstehenden erwähnt, in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln bzw. in dem bei der Reaktion freiwerdenden Alkohol gelöst und sodann einer schonenden Einwirkung von Wasser, beispielsweise in Form von flüssigem Wasser, Wasserdampf, wasserdampfhaltiger Luft, wasserhaltiger Lösungsmittel oder wässriger Alkalien unterworfen, wobei diese Aluminiumverbindungen in hochpolymere Stoffe übergeführt werden.

Je nach der bei der Hydrolyse angewandten Formgebung werden künstliche Fasern, Fäden, Filme oder Bänder erhalten. Presst man z.B. eine alkoholische Lösung einer derartigen Aluminiumverbindung durch eine Spinnöse in Wasser oder in mit Wasserdampf beladene Luft ein, so entstehen je nach der Grösse der Düsenöffnungen dünne Fasern, die zu einem kunstseideähnlichen Produkt versponnen oder stärkere Fäden,

die zu künstlichen Borsten verarbeitet werden können. Die bei der Hydrolyse freiwerdenden Säuren bzw. Alkohole können aus dem Fällungsmittel wiedergewonnen werden. Um die Rückgewinnung zu erleichtern, ist es zweckmässig, als Lösungsmittel für die Aluminiumverbindungen einen solchen Alkohol anzuwenden, der bei der Umsetzung der Carbonsäuren mit den Aluminiumalkoholaten abgespalten wird.

Die erfindungsgemäss erhaltenen Kunststoffe können ausser als Kunsthaaren auch zur Herstellung von künstlichem Haar, von Lacken, Filmen, Imprägnierungsmitteln, besonders für Textilwaren, zur Herstellung von Druckwalzen und sonstigen Formkörpern dienen. Ausserdem können diese Aluminiumverbindungen infolge ihres schnellen Trocknens an feuchter Luft als Klebstoff Verwendung finden.

Ferner können die erhaltenen Kunststoffe, z.B. in Form von Fäden, Filmen oder Bändern, einem Reckprozess unterworfen werden, wodurch eine Orientierung der Fadenmoleküle längs der Faserachse eintritt, was eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Formgebilde, insbesondere eine Erhöhung ihrer mechanischen Festigkeit zur Folge hat. Ausserdem können die erfindungsgemässen Kunststoffe bzw. daraus hergestellte Formkörper einer Härtung unterworfen werden, die sowohl durch Anwendung erhöhter Temperaturen, z.B. 100-150°, als auch durch Behandlung der Kunststoffe mit gerbend wirkenden Mitteln, wie Formaldehyd, natürlichen oder synthetischen Gerbstoffen bewirkt werden kann. Durch diese Massnahmen, die gegebenenfalls auch in Kombination angewandt werden können, werden sowohl die physikalischen Eigenschaften, wie Festigkeit, Oberflächenhärte usw., als auch die Beständigkeit gegen Lösungsmittel günstig beeinflusst.

Die Erfindung sei an Hand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

#### Beispiel 1:

246 g Aluminium-*sek.*-butylat werden mit 300 g eines Fettsäuregemisches mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 150 sowie 74 g *sek.*-Butylalkohol versetzt und bei ca. 100° bis zum homogenen Zustand stark gerührt. Die hierbei erhaltene Lösung wird durch eine Düse in Wasser gepresst. Die entstehende Faser wird gewaschen, getrocknet und gegebenenfalls bei höheren Temperaturen gehärtet. Die Weiterbehandlung erfolgt gemäss den bei der Kunstfaserherstellung üblichen Verfahren.

Beispiel 2:

Zu 344 g Caprinsäure und 166 g Phtalsäure gibt man 204 g Aluminiumiso-propylat und erhitzt das Gemisch auf ca. 110° am Rückfluss unter starkem Röhren, bis eine schwachgelb gefärbte, klare Flüssigkeit entstanden ist. Das Produkt wird mit einem Füllstoff, z.B. Russ oder Aluminiumhydroxyd versetzt und hierauf in Gegenwart von Wasser zerrissen und stark geknetet, wobei der grösste Teil des Isopropylalkohols in die wässrige Phase übergeht und hieraus durch Destillation zurückgewonnen werden kann. Die elastische Masse wird abfiltriert und bei einer Temperatur von ca. 90° und bei Drucken von einigen Tausend Atmosphären in Formen gepresst. Nach der Härtung der Presskörper bei ca. 150° über einige Stunden erhält man äusserst widerstandsfähige Formkörper. Die Eigenschaften der Pressmassen können durch Zusatz von Weichmachern, wie Butylstearat u.a., vor der Umsetzung mit Wasser in weiten Grenzen variiert werden.

P a t e n t a n s p r ü c h e !

- 1.) Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen, verspinnbaren Kunststoffen, dadurch gekennzeichnet, dass Aluminiumalkoholate mit 1 bis 3 Mol, vorzugsweise 2 Mol, ein- oder mehrbasischer organischer Säuren bzw. Gemischen derselben umgesetzt und die dabei erhaltenen Produkte einer schonenden Einwirkung von Wasser unterzogen werden.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass anstelle der Aluminiumalkoholate deren Kohlensäureadditionsverbindungen angewandt werden.
- 3.) Verfahren nach Anspruch 1 u. 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung so geleitet wird, dass noch eine Alkoholgruppe bestehen bleibt, indem z.B. auf 1 Mol Alkoholat 2 Mol höhermolekulare Fettsäure verwendet wird.
- 4.) Verfahren nach Anspruch 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass anstelle der Säuren deren Anhydride, auch im Gemisch mit anderen Säuren, verwendet werden.
- 5.) Verfahren nach Anspruch 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eine der Alkoholatgruppen durch hydroxylgruppenhaltige Verbindungen, wie Phenole oder Naphtole sowie deren Substitutionsprodukte ersetzt ist.
- 6.) Verfahren nach Anspruch 1-5, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolysenprodukte einer Nachbehandlung, insbesondere einer thermischen

oder chemischen Härtung oder einem Streckprozess unterworfen werden.

Homburg, den 13. Juli 1943

~~St 61 887 IVb/12m~~

(St 61 280 IVa/30m) eingereicht:  
13.7.43

St 61 887 IVb/12m - Ausscheidung  
Steinkohlenbergwerk Rheinpreussen

Verwendung von Dialuminiumhydroxyd für kosmetische und  
medizinische Zwecke.

Der bei der Hydrolyse aus dem Alkoholat entstehende Alkohol wird dabei restlos aus der Suspension abdestilliert. Bei der Hydrolyse von Aluminiumalkoholaten mit wenig Wasser und anschliessender Behandlung des Fällungsproduktes mit Wasserdampf, wird in quantitativer Ausbeute und in höchster Reinheit ein Aluminiumhydroxyd erhalten, das sich bei der näheren Untersuchung als Dialuminiumhydroxyd von der Zusammensetzung  $Al_2O_3 \cdot 2 H_2O$  erweist.

Die Herstellung dieser Aluminiumhydroxydmodifikation kann z.B. nach dem Verfahren des Patents..... (Patentanmeldung St 61 887 IVb/12m) erfolgen. Um die Bildung von Orthoaluminiumhydroxyd  $Co$  von der Formel  $Al_2O_3 \cdot 3 H_2O$  bei der Hydrolyse zu vermeiden, sind zur Zersetzung der Alkoholate relativ geringe Wassermengen anzuwenden, die je nach der Art des verwendeten Alkoholats verschieden gross sind, sodass z.B. ausgehend von Aluminium-*sek.*-butylat weniger als 12 Mol Wasser, vorzugsweise 8-10 Mol auf ein Mol Alkoholat, und ausgehend von Aluminium-*Isopropylat* weniger als 4 Mol Wasser zur Hydrolyse des Alkoholats angewandt werden.

Es wurde nun gefunden, dass das bei der Hydrolyse von Aluminiumalkoholaten mit wenig Wasser und anschliessender Behandlung des Fällungsproduktes mit Wasserdampf erhaltene Dialuminiumhydroxyd hervorragend für kosmetische und medizinische Zwecke, u.a. als Salbengrundlage, geeignet ist. Bei der Herstellung setzt sich das Dialuminiumhydroxyd beim Stehenlassen der Reaktionsmasse im Laufe einiger Stunden von Wasser ab und bildet eine wasserst dichte Paste mit einem  $Al_2O_3$ -Gehalt von ca. 15%. Diese Paste kann nach dem Abheben des Wassers unmittelbar für kosmetische oder medizinische Zwecke Verwendungsweg finden. Die Paste zeigt die hervorsteckende Eigenschaft, dass bei ihrer Verdünnung mit Wasser unter Rühren selbst über Wochen kein Absetzen mehr stattfindet. Dementsprechend ist sie zur Herstellung einer beständigen Aluminiumhydroxydsuspension ausserordentlich geeignet. Bemerkenswert ist die

weitere Eigenschaft dieser Paste, dass selbst bei starker Verdünnung mit Wasser die Viskosität der Paste nicht wesentlich verringert wird.

P a t e n t a n s p r u c h :

Verwendung eines aus Aluminiumalkoholaten durch Umsetzung mit wenig Wasser (weniger als 12 Mol, insbesondere 8-10 Mol) und anschließender Dampfbehandlung erhaltenen Aluminiumhydroxyds für kosmetische und medizinische Zwecke.

St 63 341 IVe/lke; Eingereicht:  
5. 8.1943

5. August 1943.

**Verfahren zur Herstellung von Zinkoxydkatalysatoren zur Dehydrierung von sekundären Alkoholen.**

Es ist bekannt, sekundäre Alkohole, wie Isopropylalkohol oder sek. Butylalkohol zu den entsprechenden Ketonen zu oxydieren. Zu diesen Reaktionen sind Kupferoxyd- und Zinkoxydkatalysatoren angewandt worden. Es ist ferner bekannt, die Überführung von sek. Alkoholen in Ketone, s.B. von Isopropylalkohol in Aceton oder von sek. Butylalkohol in Methylsekbutylketon, durch thermische Abspaltung von Wasserstoff zu bewirken. Als Katalysatoren für derartige Dehydrierungen wurden die verschiedensten Substanzen angewandt, s.B. feinverteiltes Kupfer, feinverteiltes Kobalt, Eisen, Nickel, Platinschwamm und Silberasbest. Diese Katalysatoren haben aber den Nachteil, dass sie nicht allein eine Dehydrierung, sondern in mehr oder weniger starkem Ausmasse auch eine <sup>atise</sup> Dehydratierung der sekundären Alkohole unter Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe bewirken. Die metallischen Katalysatoren sind ausserdem in ihrer Wirkung so heftig, dass die aus primären bzw. sekundären Alkoholen zunächst gebildeten Aldehyde bzw. Ketone zu Kohlenoxyd und gesättigten Kohlenwasserstoffen aufgespalten werden. Diese Katalysatoren sind ferner gegen Katalysatorgifte, insbesondere Schwefelverbindungen, sehr empfindlich, auch neigen sie unter dem Einfluss hoher Temperaturen zum Sintern, wodurch sie ihre Aktivität weitgehend einbüssen. Es ist ferner bekannt Magnesiumoxyd, ~~und~~ Chromoxyd als Dehydratisierungskatalysatoren anzuwenden, jedoch ist bei letzteren eine Neigung zur gleichzeitigen Wasserabspaltung vorhanden..

Besondere Bedeutung als Dehydrierungskatalysatoren haben Zinkoxydkatalysatoren erhalten, die z.B. nach TAYLOR durch Zersetzung von Zinkoxyd bei etwa 400° erhalten werden können. Es ist ferner bekannt, die Neigung von aus schwer reduzierbaren Oxyden (wie den Oxyden von Beryllium, Zink, Aluminium, Magnesium, Silicium, Titan, Germanium, Zinn, Cer, Thorium, Vanadium, Wisnuth, Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran, Mangan, Eisen oder seltenen Erden) bestehenden Dehydratisierungskatalysatoren zur Wasserabspaltung durch Zugabe von Alkali- und Erdalkalimetallen in Form ihrer Oxyde, Carbonate, Hydroxyde oder Salze mit schwachen Säuren, wie z.B. organischen Säuren, zu unterdrücken. So soll nach den Angaben der Literatur durch Zugabe von Natriumcarbonat (4,5%) zu einem Zinkoxydkatalysator die Neigung zur Wasserabspaltung so weitgehend herabgesetzt werden, dass bei der Dehydrierung von Isopropylalkohol bei 400° weniger als 1% des eingesetzten Alkohols in Propylen übergeführt wird, während ohne den Zusatz die Reaktion zu etwa 5% unter Propylenbildung verläuft.

Für die Erzielung einer hohen Ausbeute an Ketonen ist es jedoch wichtig, dass Katalysatoren angewandt werden, die praktisch ausschliesslich dehydrierend wirken, da die bei der Dehydratisierung gebildeten Olefine bzw. die aus den Olefinen durch Polymerisation entstehenden Kohlenwasserstoffe bei der Aufarbeitung des rohen Ketons durch Destillation ausserordentlich störend wirken, indem diese selbst bei Anwendung von überdimensionierten Destillationskolonnen in kleinen Mengen mit dem Reinketon übergehen. Besonders deutlich macht sich die Bildung von Kohlenwasserstoffen bei der üblichen Dehydrierung von sek.-Alkoholen dadurch bemerkbar, dass z.B. beim Verdünnen eines durch Dehydrierung von Isopropylalkohol erhaltenen Acetons mit Wasser, beispielsweise in Verhältnis 1:1, eine milchige Trübung auftritt. Sofern die Menge der entstandenen Kohlenwasserstoffe 0,5 - 1% erreicht, scheidet



sich sogleich aus dem mit Wasser verdünnten Keton eine ölige Schicht von Benzol an der Oberfläche ab. Das Vorhandensein dieser Benzolwasserstoffe, die im allgemeinen ungesättigter Natur sind, zeigt sich auch bei der Reinheitsprüfung des Ketons mit Hilfe des Permanganates, indem bei Zusatz von Permanganatlösung die Rotfärbung nicht bestehen bleibt, sondern nach wenigen Sekunden verschwindet bzw. sich Braunstein abscheidet. Nach der Erfindung wurde nun gefunden, dass ein für die selektive Dehydrierung von sek. Alkoholen besonders geeigneter Katalysator dadurch erhalten wird, dass Bismut nach seiner Evakuierung mit einer vorteilhaft gesättigten Zinksalzlösung getränkt, auf etwa 200° vorgetrocknet und alsdann einer thermischen Behandlung bei Temperaturen zwischen 600 und 1000°, vorzugsweise bei 800° unterworfen wird. Als besonders zweckmässig hat sich die Anwendung einer Zinkacetatlösung erwiesen. Es entsteht hierdurch ein Katalysator, an dem sek. Alkohole wie Isopropylalkohol, in so vollkommener Weise zu den entsprechenden Ketonen dehydriert werden, dass die unter Verwendung der bekannten Katalysatoren eintretende Olefinbildung auf ein bisher nicht erreichtes Mindestmass eingeschränkt und demzufolge auch die sekundäre Bildung von Kohlenwasserstoffen durch Polymerisation weitestgehend unterdrückt wird. Ein an diesem Katalysator erhaltenes Keton zeigt selbst beim Verdünnen mit der 5 - 10fachen Menge seines Volumens an Wasser keine Trübung, woraus hervorgeht, dass eine Bildung von Kohlenwasserstoffen durch Polymerisation nicht eingetreten ist. Selbst eine bei der technischen Dehydrierung von beispielsweise Isopropylalkohol nicht zu vermeidende zeitweise Erhöhung der Verweilzeit der Dämpfe über das 2 - 3fache der optimal gefundenen Verweilzeit, beispielsweise von 0,8 auf 2,4 Sekunden, ergibt kaum einen wesentlichen Anstieg des Propylengehaltes im Endgas bzw. der Bildung von Kohlenwasserstoffen durch Polymerisation. Während über einen nach üblicher Weise auf nur 400 - 600° getemperten

Zinkoxydbimssteinkatalysator aus Isopropylalkohol ein Aceten entsteht, das schon beim Verdünnen mit Wasser im Verhältnis 1:1 eine starke Trübung zeigt und bei Zugabe von Permanganat eine sofortige Entfärbung bzw. Braunfärbung hervorruft, erhält man an einem erfindungsgemäss auf 600 - 1000°, insbesondere 800°, getemperten Zinkoxydbimssteinkatalysator keinerlei Kohlenwasserstoffbildung.

Die erfindungsgemäss hergestellten Katalysatoren weisen fernerhin den Vorteil auf, dass an deren Oberfläche während der Dehydrierung selbst bei hohen Verweilzeiten kaum eine Krackung eintritt. Infolgedessen kann der Katalysator über Monate in Betrieb gehalten werden, ohne dass eine Regeneration notwendig ist. Ausserdem ist es vorteilhaft, dass der Katalysator bei Nachlassen seiner Wirksamkeit durch Ausbrennen mit Luft in einfachster Weise regeneriert werden kann.

Nach der Erfindung ist es also möglich, zur Dehydrierung von sek. Alkoholen zu Ketonen einen Katalysator zu schaffen, der nicht nur die Bildung von Kohlenwasserstoffen weitgehend unterdrückt, sondern sich auch selbst bei höchster Beanspruchung gegen Anbrungen der Fahrweise ausserordentlich unempfindlich zeigt und kaum eine Regeneration benötigt.

Die Erfindung sei an Hand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1: 65 g Bimsstein einer Korngrösse von 2 - 4 mm werden in einem Rundkolben, der sich in siedendem Wasser befindet, mit Hilfe einer Ölpumpe über eine Stunde entgast. Nach dem Abkühlen lässt man 75 cm<sup>3</sup> einer Zinkacetatlösung (30 g/100 cm<sup>3</sup> Lösung) zu dem Bimsstein ausfliessen. Der so präparierte Bimsstein wird bei 110° getrocknet, hierauf langsam weiter bis auf 220° und anschliessend über 1 Stunde auf etwa 800° erhitzt. Der Zinkgehalt des Katalysators beträgt etwa 7,25%.

Dieser Bimsstein-Zinkoxydkatalysator wird in ein Kontaktrohr aus

sunderfestem Chromstahl, das sich in einem elektrisch beheizten Rohr-  
ofen befindet, eingefüllt. Das Kontaktvolumen beträgt  $170 \text{ cm}^3$ , die  
Kontaktlänge  $70 \text{ cm}$ . Ein bei  $70^\circ$  mit Isopropylalkohol gesättigter  
Wasserstoffstrom wird bei einer Kontakttemperatur von  $425^\circ$  und einer  
Verweilzeit von  $1,4 \text{ sek.}$  über den Katalysator geleitet. Bei einseitigen  
Durchgang werden  $93 - 94\%$  des Alkohols in Aceton umgewandelt, der  
Rest besteht aus unangewandtem Alkohol. In dem nach Abscheidung des  
gebildeten Acetons übrigbleibenden Reaktionsgas ist neben Wasserstoff  
Propylen in Mengen unter  $0,5\%$  nachzuweisen. Das abgeschiedene Rohaceto-  
ton ist ohne besondere Aufarbeitung farblos und zeigt nach dem Ver-  
dünnen mit Wasser selbst in Verhältnis  $1 : 10$  keine Trübung. Der Kataly-  
sator kann über mehrere Wochen zur Dehydrierung eingesetzt werden,  
ohne dass ein wesentlicher Rückgang der Acetonausbeute zu beobachten  
ist. Nach Rückgang des Acetongehalts im Endprodukt auf ca.  $90\%$  kann  
durch Steigerung der Dehydrierungstemperatur bis auf  $450^\circ$  die ur-  
sprüngliche Ausbeute wieder erreicht werden, wobei ein Anstieg des  
Olefingehalts im Endgas nicht stattfindet. Nach einer Betriebsdauer  
von etwa 5 Wochen wird der Katalysator vorteilhaft einer Regeneration  
mit Luft unterworfen, wonach man wieder die ursprüngliche Ausbeute  
an Aceton erhält.

Beispiel 2: Mit dem gleichen Katalysator erhält man bei Anwendung  
eines bei  $100^\circ$  mit sek. Amylalkohol gesättigten Wasserstoffstromes  
und einer Kontakttemperatur von  $420^\circ$  ein  $94\%$ iges Methylpropylketon.

#### Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Herstellung von Zinkoxydkatalysatoren zur Dehydrierung  
von sekundären Alkoholen zu Ketonen, dadurch gekennzeichnet, dass  
granulierter Bimsstein zweckmäßig nach seiner Evakuierung mit einer  
Zinksalzlösung getränkt, hierauf schonend getrocknet und anschließend  
einer Temperaturbehandlung von  $600$  bis  $1000^\circ$ , vorzugsweise bei  $800^\circ$ ,  
unterworfen wird.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Zink-  
acetatlösung verwendet wird.

88 63 731 IVa/120, eingereicht:  
23.5.44

Neuberg, den 23. Mai 1944

Verfahren zur Herstellung von festen in Wasser leichtlöslichen  
Aluminiumformiaten.

Es ist bekannt, durch Umsetzung von feuchtem Aluminiumhydroxyd mit 95%iger Ameisensäure und vorsichtiges Eindampfen auf dem Wasserbade Aluminiumtriformiat zu erhalten. Dieses Aluminiumtriformiat ist zwar nach seiner Herstellung wasserlöslich, zeigt jedoch die Eigenschaft, beim Lagern leicht in ein wasserunlösliches basisches Formiat überzugehen. Ausserdem ist Vorbedingung für die Herstellung, dass man als Ausgangsmaterial ein Aluminiumhydroxyd in frischgefälltem bzw. ungelagerten Zustand verwendet, andernfalls ist eine Umsetzung mit Ameisensäure nicht möglich. Ein basisches Formiat bildet sich nach R. Weinland u. K. Stark bei der Umsetzung von frischgefälltem Aluminiumhydroxyd mit heisser 90%iger Ameisensäure, das sich in kaltem Wasser mit schwacher Trübung löst. Zur technischen Darstellung des festen wasserlöslichen basischen Aluminiumformiaten werden wasserarme Aluminiumformiatlösungen in der Hitze zerstäubt. Bei diesen bekannten Verfahren entstehen zwar anfänglich lösliche Verbindungen, die jedoch dazu neigen, beim Lagern in wasserunlösliche Produkte überzugehen.

Es wurde nun gefunden, dass aus reinen Aluminiumalkoholaten durch Umsetzung mit 0,8 bis 3 Mol wässriger Ameisensäure Aluminiummono- bis triformiate gewonnen werden können, die sich, nach ihrem Formiat-Gehalt, in warmem oder kaltem Wasser zu hochkonzentrierten Lösungen auflösen lassen. Hierbei wird die Ameisensäure vorteilhaft in einer solchen Konzentration angewandt, dass nach der Umsetzung des betreffenden Aluminiumalkoholats mit Ameisensäure die Reaktionsprodukte in 2 Schichten, einer wasserreichen und einer alkoholreichen, anfallen, die voneinander getrennt und einzeln aufgearbeitet werden. Aus der oberen alkoholreichen Schicht wird der Alkohol durch Destillation azeotrop mit Wasser abgetrieben, wobei geringe Mengen Ameisensäure zurückbleiben, die wieder zum Einsatz gelangen bzw. mit der unteren, das Aluminiumformiat enthaltenden Schicht vereinigt werden. Aus der unteren Schicht wird der restliche Alkohol abdestilliert. Der Rückstand besteht aus einer konzentrierten wässrigen Lösung des betreffenden Aluminiumformiaten. Das Verhältnis zwischen oberer und unterer Schicht stellt sich aus nach dem Wassergehalt

gehalt der angewandten Ameisensäure bzw. den Eigenschaften des aus dem Aluminiumalkoholat abgespaltenen Alkohols ein. Durch vorsichtiges Abdampfen der Formiatlösung in dünner Schicht oder einer sonstigen grossoberflächigen Aufteilung mit oder ohne Anwendung von Vakuum erhält man die wasserlöslichen Formiate in fester Form. Der Alkohol wird bis auf kleine Verdampfungsverluste zurückgewonnen.

Obwohl die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte durch die eintretende Schichtenbildung erleichtert wird, können jedoch Aluminiumformiate mit den gleichen Eigenschaften auch unter solchen Bedingungen erhalten werden, die keine Schichtenbildung hervorrufen. So erhält man bei Anwendung von Aluminiumäthylat eine nur unwesentliche bzw. keine Schichtenbildung, sodass es notwendig ist, die Rückgewinnung des Äthylalkohols durch Abdestillieren desselben aus dem Gesamtprodukt vorzunehmen. Diese Darstellungsweise hat den Nachteil, dass eine längere Wärmebehandlung der formiathaltigen Charge erforderlich ist, die zwar durch Anwendung von Vakuum schonender gestaltet werden kann, jedoch sind durch die Vakuumanwendung etwas grössere Alkoholverluste bedingt.

Bei Anwendung von Aluminiumbutylaten tritt bereits eine weitgehende Abscheidung des Alkohols in der oberen Schicht ein, sodass die Hauptmenge des bei der Reaktion anfallenden Alkohols durch einfache Schichtentrennung abgeschieden werden kann. Das Aluminiumalkoholat des sek. Butylalkohols hat den weiteren Vorzug, dass es sich leicht durch Destillation reinigen lässt und bei normaler Temperatur flüssig ist. Letztere Eigenschaft ergibt die Möglichkeit, das Aluminiumalkoholat unter Vorsicht auf Lösungsmittel kontinuierlich zufließen zu lassen.

Die Reaktionstemperatur wird unterhalb 60° gehalten. Vorteilhaft wird bei Temperaturen 25° und 30° gearbeitet.

Weiterhin wurde gefunden, dass der Wassergehalt der zur Umsetzung mit dem Alkoholat verwendeten Ameisensäure vorteilhaft umso grösser gewählt wird, je weniger Säurekomponente auf 1 Mol Al zur Anwendung kommt. Die folgende Aufstellung zeigt die optimale Säurekonzentration für verschiedene Verhältnisse von Aluminiumalkoholat zu Ameisensäure bei Verwendung von Aluminium-sek.-butylat:

- 1 Alkoholat + 3 HCOOH -----40% - 60%ige HCOOH
- 1 Alkoholat + 2 HCOOH -----30% - 50%ige HCOOH
- 1 Alkoholat + 1 HCOOH -----10% - 30%ige HCOOH

Die Wahl der richtigen Säurekonzentration ist notwendig, um zwei klare Schichten zwecks möglichst vollkommener Rückgewinnung des Alkohols durch Schichtenentrennung zu erhalten.

Die Erfindung sei anhand eines weiteren Ausführungsbeispiels, bei dem keine Schichtenbildung eintritt, erläutert.

In 50 kg einer 20%igen Ameisensäure werden unter Rühren und Kühlung portionsweise 29,5 kg durch Destillation gereinigtes Aluminiumäthylat eingetragen, sodass die Temperatur der Charge 20° nicht übersteigt. Die Lösung wird in einem Dünnschichtverdampfer bei 40° im Vakuum bis zur Trockne eingedampft, wobei der Äthylalkohol als Brüde wiedergewonnen wird. Das feste kristalline Produkt ist leicht wasserlöslich und kann durch Erwärmen mit Wasser auf etwa 80°, beispielsweise in eine 50%ige Lösung von Aluminiumformiat überführt werden.

Die Löslichkeit der Aluminiumformiate in kaltem und in heissem Wasser zeigt einen überraschenden Gegensatz. Die Wasserlöslichkeit der erfindungsgemäss erhaltenen Aluminiumformiate in der Kälte nimmt in ähnlichem Masse zu, wie die der Formiatgehalt ansteigt. Zum Beispiel zeigt das Aluminiumtriformiat bei Zimmertemperatur eine Löslichkeit von 18,1 g  $Al_2O_3/100$  g Lösung, während das Aluminiumdiformiat eine solche von nur 3,1 g und das Aluminiummoniformiat eine Löslichkeit von 1,9 g  $Al_2O_3/100$  g Lösung besitzt. Andererseits wurde gefunden, dass die Löslichkeit in heissem Wasser bei den formiatärmsten Aluminiumverbindungen, z.B. beim Aluminiummoniformiat, am höchsten ist. So kann Aluminiumformiat in heissem Wasser von 90° bis zur syrupartigen Konsistenz klar gelöst werden, sodass die Lösung 30-40%  $Al_2O_3$  enthält, während das Aluminiumdiformiat bei dieser Temperatur nur eine Löslichkeit von etwa 20%  $Al_2O_3$  zeigt. Das Aluminiumtriformiat ist bei 90° zwar auch etwa zu 20%, bezogen auf  $Al_2O_3$  löslich, jedoch hierbei schon so instabil, dass nach kurzer Zeit basische Verbindungen ausfallen. Es besteht also der eigenartige Effekt, dass die Beständigkeit der in Wasser gelösten erfindungsgemässen Aluminiumformiate gegen Temperatureinflüsse mit fallendem Ameisensäuregehalt zunimmt. Das Aluminiummoniformiat ist ausserst beständig und seine Ausfällung ist erst bei sehr langem Kochen bzw. starkem Überhitzen der Lösung zu beobachten. Es ist ferner bemerkenswert, dass Lösungen von Aluminiumformiaten in Wasser, die kurz nach dem Lösungsprozess einer starken Unterkühlung, beispielsweise auf 0 bis  $\frac{1}{2}$  +5° ausgesetzt werden, eine wesentlich höhere Beständigkeit beim Lagern aufweisen, wie solche die einem solchen Unterkühlungsprozess nicht unterworfen werden.

Diese Erkenntnis ist besonders wichtig, da bekanntlich wässrige Aluminiumformiatlösungen dazu neigen, bei längerem Lagern unlösliche, basische Aluminiumformiate auszuscheiden und sich hierdurch zu verfestigen.

Das Aluminiumformiat, das bisher nach üblichen Verfahren nicht gewonnen werden konnte, besitzt infolge seiner hohen Löslichkeit und Beständigkeit in heissem Wasser besondere technische Bedeutung. Hinsichtlich der Löslichkeit dieses hochbasischen Salzes ist es überraschend, dass die ersten Anteile Aluminiummonoformiat in Wasser verhältnismässig schwer löslich sind, während bei Zugabe weiterer Mengen dieses Salzes die Lösungsgeschwindigkeit stark zunimmt, bis eine syrupartige Konsistenz mit einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt von etwa 30-35% erreicht ist. Offenbar wirken die ersten Anteile des Formiats als Schutzkolloid für die weiterhin zugesetzten Mengen an hochbasischem Produkt.

Es wurde nicht nur ein einfaches und neuartiges Verfahren gefunden, um feste, lagerfähige, in Wasser bis zu hohen Konzentrationen lösliche Aluminiumsalze der Ameisensäure darzustellen. Darüberhinaus wurden erfindungsgemäss neuartige, hochbasische Aluminiumformiate z.B. ein Aluminiummonoformiat zugänglich, die für viele technische, beispielsweise textiltechnische Zwecke infolge ihrer ausgezeichneten Eigenschaften bezüglich Löslichkeit, Temperaturbeständigkeit usw. besondere Bedeutung besitzen. Indem nach dem beanspruchten Verfahren neben Aluminiumtriformiate und Aluminiumdiformiat auch lösliche, hochbasische Aluminiumverbindungen mit einem Ameisensäuregehalt von weniger als 2 Mol Ameisensäure auf 1 Mol Aluminium gewonnen werden können, ist ausserdem die Möglichkeit gegeben, wesentlich Mengen Ameisensäure einzusparen. Die Verwendung von Aluminiumalkoholaten zur Herstellung von Aluminiumformiaten ist insofern besonders vorteilhaft, als diese Alkoholate aus Abfallaluminium gewonnen werden können und durch einen einfachen Destillationsprozess in reiner Form herstellbar sind, sodass ausgehend von diesen reinen Aluminiumalkoholaten Aluminiumsalze entstehen, die sich durch einen ausserordentlichen hohen Reinheitsgrad auszeichnen. Dieser Reinheitsgrad ermöglicht die Verwendung der hergestellten Verbindungen für pharmazeutische Zwecke.

Beispiele:

Verhältnis Konzentration Alkoholat d. Ameisens. in g u. Mol Gew. %	Menge i.	Reakt. Temp. °C	obere Schicht			untere Schicht		
			$\text{Al}_2\text{O}_3$ Geh.	Alk. Geh.	$\text{H}_2\text{O}$ Geh.	Menge i.	$\text{Al}_2\text{O}_3$ Geh.	Alk. Geh.
			in Gew. %			in Gew. %		

Mol	Konzentr. d. Ams. in Gew. %	Reakt. Temp. °C	obere Schicht				untere Schicht					
			Menge in g	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Geh.	Alk. Geh.	H <sub>2</sub> O Geh.	Am.S. Geh.	Menge in g	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Geh.	Alk. Geh.	H <sub>2</sub> O Geh.	Am.S. Geh.
				in Gew. %					in Gew. %			
246-1 308 3	45	30	257	0,26	81,5	9,5	9,0	295	16,0	4,2	4,2	36,8
I. 246-1 300 2	30,6	30	175	0,34	75,8	14,9	7,5	375	12,7	23,2	39,2	27,5
III. 246-1 276 1,2	20	25	245	0,5	79,0	19,5	0,97	279	16,8	10,4	19,0	17,8

In der vorstehenden Tabelle sind 3 Beispiele unter Verwendung von Aluminium-*sek.*-butylat mit verschiedenen Mengen Ameisensäure aufgeführt, wobei aus der ersten Spalte das gewichtsmässige Verhältnis Aluminium-*sek.*-butylat zu wässr. Ameisensäure sowie das Molverhältnis ersichtlich ist. Die Konzentration der wässrigen Ameisensäure geht aus der Spalte 2 hervor. Die Mengen und Zusammensetzungen der beiden Schichten sind aus den Hauptspalten 4 und 5 zu ersehen. In allen 3 Fällen erhält man durch Abtrennung der oberen von der unteren Schicht die Hauptmenge des Alkohols zurück, der durch Destillation und Entwässerung wiedergewonnen wird. Auch aus der unteren Schicht wird der Alkohol durch Abdestillation eines Vorlaufs zurückgewonnen. Der alkoholfreie geringe Verdampfungsrückstand der oberen Schicht sowie die alkoholfreie untere Schicht werden vereinigt und in einem Vakuum-Dünnschichtverdampfer auf das feste Produkt aufgearbeitet. Aus dem Aluminiumtriformiat kann beispielsweise durch Auflösung in dem Wasser bei 20° eine 18-20%ige Lösung, bezogen auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, erhalten werden. Das Aluminiumdiformiat ist bei etwa 70° in eine 20%ige Lösung überführbar, wobei durch schnelle Unterkühlung dieser Lösung von 70 auf 0° die Beständigkeit derselben ausserordentlich erhöht wird. Das nach Beispiel III erhaltene Aluminiummonoformiat (1,2 Mol Ameisensäure auf 1 Mol Aluminium) wird bei etwa 90° in eine wässrige Lösung übergeführt, die etwa 32% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthält.

P a t e n t a n s p r ü c h e .

1) Verfahren zur Herstellung von festen, haltbaren, in Wasser leicht leichtlöslichen Aluminiumformiaten, dadurch gekennzeichnet, dass reine Aluminiumalkoholate bei Temperaturen unterhalb 60°, vorteilhaft



bei 20° - 30° mit 0,8 - 3 Mal wässriger Ameisensäure umgesetzt werden, worauf das Reaktionsgemisch nach Abtrennung des Alkohols in grösserflächiger Aufteilung z.B. in dünner Schicht, mit oder ohne Anwendung von Vakuum zur Trockne gebracht wird.

2) Verfahren nach Anspruch 1), dadurch gekennzeichnet, dass bei Verwendung der Alkoholate 4 von in Wasser wenig löslichen Alkoholen die Ameisensäure in einer Konzentration zwischen 10 und 60% angewandt wird, wobei nach Umsetzung zwei Schichten entstehen, deren eine die Hauptmenge des bei der Umsetzung gebildeten Alkohols und die andere das gebildete Aluminiumformiat enthält, wobei aus der oberen alkoholhaltigen Schicht der Alkohol durch Destillation azeotrop mit Wasser abgetrieben und die verbleibende Ameisensäure erneut zum Einsatz gebracht bzw. mit der unteren Schicht vereinigt wird, worauf die verbleibende wässrige Lösung des Aluminiumformiates in dünner Schicht oder einer sonstigen grösserflächigen Aufteilung mit oder ohne Anwendung von Vakuum zur Trockne gebracht wird.

3) Verfahren nach Anspruch 1) und 2), dadurch gekennzeichnet, dass der Wassergehalt der verdünnten Ameisensäure umso höher gewählt wird, je weniger Säure das entstehende Aluminiumformiat enthalten soll.

4) Verfahren nach Anspruch 1) - 3), dadurch gekennzeichnet, dass das aus sekundärem Butylalkohol hergestellte Aluminiumalkoholat verwendet wird.

Steinkohlenbergwerk "Rheinpreussen"

Die Direktion:

gez. K o s t

St 63 749 IVb/12a; Ringsicht:  
3. 1.1944.

Homburg, den 29.12.1943.

Verfahren zur Herstellung eines besonders feinkörnigen und  
gleichteiligen Aluminiumhydroxyds.

Es ist bekannt, Aluminiumoxyd bzw. Korund zur Herstellung von Schleif- und Poliermitteln für wissenschaftliche und technische Zwecke zu verwenden. Für die Schleifwirkung ist eine besonders feinkristalline Struktur des Aluminiumhydroxyds massgeblich, wobei es vor allen Dingen darauf ankommt, dass sowohl weiche wie harte Metalle möglichst intensiv und ebenmässig angegriffen werden und zwar so, dass eine nicht zu lange Schleifarbeit notwendig ist.

Nach Untersuchungsbeurteilungen von Le Chatelier gibt Aluminiumoxyd gegenüber Chromoxyd und Eisenoxyd in kürzerer Zeit brauchbare Schiffe. Ein besonderes Merkmal von Poliermitteln, wie sie beispielsweise zur Herstellung von Schiffen in der Metallographie Verwendung finden, ist deren ebenmässige Korngrösse und Feinteiligkeit. Zur Erreichung dieser Eigenschaften werden besonders Mahl-, Sieb-, Windsicht- und Schlämverfahren angewandt, die jedoch insgesamt langwierige und kostspielige Prozesse darstellen. Ein besonders brauchbares Aluminiumoxyd-Schleifmittel wurde bisher durch Verglühen von Ammoniumsulfat hergestellt. Jedoch musste hierbei ein äusserst zeitraubender und kostspieliger Prozess zur Entfernung von  $SO_4$ -Ionen angeschlossen werden. Man gewinnt ein geeignetes Aluminiumoxyd aus mit Quecksilberchlorid aktiviertem Aluminium. Jedoch ist auch dieser Prozess sehr langwierig. Ausserdem sind diese Präparate stark mit Quecksilber verunreinigt, sodass sie für viele Zwecke unbrauchbar sind.

Es wurde nun gefunden, dass hochwertige und besonders feinteilige Schleif- und Poliermittel ebenmässiger Korngrösse in einfacher Weise dadurch erhalten werden, dass man Aluminiumalkoholate in einem bestimmten Verhältnis mit Wasser zersetzt und den hierbei freiwerdenden Alkohol anschliessend mit Dampf abtreibt. Hierbei ist es erforderlich, dass das Gewichtsverhältnis von Aluminiumalkoholat zu Wasser im Bereiche 1:0,5 bis 1:1,5 vorteilhaft im Verhältnis 1:0,8 gehalten wird. Unter diesen speziellen Reaktionsbedingungen entsteht ein pastöses Aluminiumhydroxyd besonders

feinkristalliner Form, das zum grössten Teil der Formel  $Al_2O_3 \cdot 2 H_2O$ , dem Di-aluminiumhydroxyd gemäss der Nomenklatur nach Willstätter und Kraut, entspricht. Falls für die Zersetzung des Al-alkoholats überhitzter Dampf verwendet wird, sind im Reaktionsprodukt grössere Anteile Böhmit der Formel  $AlOOH$  vorhanden. Unterwirft man dieses Produkt einer Schlämmanalyse, z.B. nach Andreasen, so erhält man eine Korncharakteristik, die zeigt, dass über 90% der Teilchen eine annähernd gleiche Korngrösse aufweisen und zwar unterhalb 5  $\mu$ . Hierdurch ist es bedingt, dass bei der Anwendung dieser Paste als Schleif-, Polier- und Putzmittel eine besonders ebennässige Wirkung erzielt wird. Bei Verwendung von Pasten, die 11-15%  $Al_2O_3$  enthalten, zum Polieren von einigermaßen vorgeschliffenen Metallteilen erhält man in kürzester Zeit spiegelglatte Flächen.

Ausserdem ist die erfundungsgemässe Aluminiumhydroxyd-Paste auch als Zahnpaste sowie als Putzmittel für Metalle etc. brauchbar. Weiterhin zeigte es sich, dass die Teilchengrösse sowie die Härte der Einzelteilchen genau eingestellt werden kann, indem das primär erhaltene Aluminiumhydroxydpräparat einer Temperaturbehandlung unter Druck ausgesetzt wird. Bei diesem Verfahren lässt sich einfach <sup>durch</sup> Variation der Temperatur bzw. des Drucks, der durch den Dampfdruck des Wassers bei der betreffenden Temperatur gegeben ist, sowie der Zeitdauer, in der die Behandlung durchgeführt wird, eine Veränderung der Korngrösse durchführen. Überraschenderweise wachsen die Teilchen in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit ebennässig an, sodass also hiermit auf einfache Weise eine Möglichkeit gegeben ist, die Korngrösse und Härte je nach der Anforderung des zu schleifenden Materials einzustellen, ohne dass ein umständlicher Weg der Kornfraktionierung notwendig ist.

Zur Herstellung der Di-aluminiumhydroxyd-Paste wird vorteilhaft das Aluminiumalkoholat des sek. Butylalkohols verwendet, das bei normaler Temperatur flüssig ist. So erhält man beispielsweise durch Eintragen von 1000 g Aluminium-*sek.*-butylat in 800 g Wasser unter starkem Rühren und nach anschliessender Dampfbehandlung, bis die entsprechende Paste alkoholfrei geworden ist, eine Aufschlämmung von Di-aluminiumhydroxyd, das sich nach dem Erkalten zu einer äusserst dichten Form klar von überschüssigem Wasser absetzt. Das Überstehende Wasser kann abgeseigt werden. Der Alkohol wird durch Destillation des Alkohol-Wassergemisches zurückgewonnen. Die abgesetzte Paste fällt im allgemeinen in einer Form an, die 12-17%  $Al_2O_3$  enthält. Sie kann in dieser Form als Schleif-

mittel und Poliermittel für die meisten Zwecke Verwendung finden. Die eigenartige Struktur des erfindungsgemässen Aluminiumhydroxyds ergibt ausserdem die Möglichkeit, die 15%ig. Paste mit Wasser beispielsweise auf das 3-fache Volumen zu verdünnen, sodass also ein Produkt mit nur 5%  $Al_2O_3$  entsteht, ohne dass anschliessend wieder ein Absetzen des Aluminiumhydroxyds stattfindet. Hiermit kann also das Präparat auch in einer verdünnten und dennoch äusserst homogenen Suspension zur Anwendung gelangen, wie es für viele Polierswecke erwünscht ist. Die Teilchengrösse stellt sich durchschnittlich zu 90% auf kleiner als 5  $\mu$ . Soll die Teilchengrösse sowie die Härte der Elementarteilchen gesteigert werden, so wird die Di-aluminiumhydroxyd-Paste in einem Autoklaven beispielsweise 2 Stunden einer Temperaturbehandlung von 300° entsprechend einem Dampfdruck des Wassers von 84 atü unterworfen. Hierdurch entsteht eine Korngrösse von durchschnittlich 10-20  $\mu$  in einer Menge von 90% des gesamten Kornanteils. Durch eine gesteigerte Temperaturbehandlung der Paste über längere Zeit wachsen die Teilchen weiterhin an, wodurch also deren Aggressivität gegenüber besonders harten Materialien entsprechend erhöht und eingestellt werden kann.

Nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung können also in einem Arbeitsgang wertvolle Schleif- und Poliermittel erhalten werden, deren Elementarteilchen ausserordentlich klein und ebenmässig sind. Die Teilchengrösse wächst gleichmässig in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Zeit an, ohne dass eine unregelmässige Agglomeration der Teilchen stattfindet, sodass hierdurch die Möglichkeit gegeben ist, Schleifmittel für alle Anforderungen zu gewinnen. Ein besonderes Merkmal dieser Schleifmittel ist deren Freisein von Fremdionen, sodass sie für wissenschaftliche Zwecke, beispielsweise zur Herstellung von Metallschliffen in der Metallographie, besonders geeignet ist.

#### P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1.) Verfahren zur Herstellung eines besonders feinkörnigen und gleichteiligen Aluminiumhydroxyds durch Umsatz von Aluminiumalkoholaten mit Wasser, dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminiumalkoholat mit Wasser in Gewichtsverhältnis 1:0,5 bis 1:1,5 vorteilhaft im Verhältnis 1:0,8 zersetzt und von dem bei der Umsetzung entstandenen Alkohol befreit wird.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das

Reaktionsprodukt während oder nach dem Abtreiben des entstandenen Alkohols einer Temperatur- und Druckbehandlung in Gegenwart von Wasser unterworfen wird.

Steinkohlenbergwerk "Rheinpreussen

Die Direktion:

gez. K o s t.

84 63 750 IVb/12m; eingereicht:  
3.1.1944

Nürnberg, den 29.12.1943

Verfahren zur Herstellung von Aluminiumhydroxydsolen bzw. von wasserlöslichen reversiblen kolloidalen Aluminiumhydroxyd.

Es ist bekannt, Aluminiumhydroxyd durch Behandlung mit geringen Mengen Säure, wie zum Beispiel Salpetersäure, Ameisensäure, Essigsäure, Chloressigsäure u.dgl. in Lösung zu bringen, bzw. zu peptisieren. Hierzu sind schon 1-10% der stöchiometrisch zum Auflösen des Aluminiumhydroxyds erforderlichen Säure ausreichend. Die Auflösung bzw. Peptisation des Aluminiumhydroxyds wird unter Anwendung von Wärme und mechanischer Einwirkung, wie Rühren oder Kneten, nötigenfalls in einem Rührautoklaven vorgenommen. Anstelle der freien Säure können auch normale Aluminiumsalze, zum Beispiel Aluminiumchlorid, sowie auch andere säureabspaltende Stoffe, wie Chromchlorid, Eisenchlorid u.dgl. zur Peptisation verwendet werden.

Es ist ferner bekannt, wasserlösliche hochbasische Aluminiumsalze bzw. wasserlösliche reversible kolloidales Aluminiumhydroxyd aus basischen Aluminiumsulfiten herzustellen, indem man aus diesen vor oder während ihrer Verarbeitung auf hochbasische Salze anderer Säuren, die schwefelige Säure entweder durch Erhitzen oder nach Umsetzen des basischen Aluminiumsulfits mit wasserlöslichen Calciumsalzen, Ammoniak oder Ammonkarbonat ganz oder teilweise entfernt. Die bei dieser Behandlung anfallende Paste, die aus Aluminiumhydroxyd bzw. aus hochbasischen Aluminiumsalzen besteht, wird alledann peptisiert, wobei ein wasserlösliches Erzeugnis erhalten wird. Bei diesem bekannten Verfahren ist es erforderlich, unter Luftabschluss zu arbeiten, um die Bildung unlöslicher basischer Aluminiumsulfate zu vermeiden. Beim Verarbeiten eisenhaltiger Aluminiumsulfite ist der Luftabschluss auch aus dem Grunde erforderlich, um eisenfreie Aluminiumhydroxydprodukte zu erhalten.

Die nach den verschiedensten bekannten Arbeitsweisen herstellbaren Aluminiumhydroxydsolen weisen jedoch höchstens einen  $Al_2O_3$ -Gehalt von 5% auf. Versucht man, diese Sole durch Eindampfen zu konzentrieren, so treten Ausflockungen ein.

Zur Herstellung von Aluminiumhydroxydsolen wesentlich höherer Konzentration ist bereits vorgeschlagen worden, Aluminiumalkoholate mit verdünnten Lösungen einerwertiger Säuren oder deren Aluminiumsalzen zu ersetzen. Bei diesem Verfahren, das Gegenstand des Patents .....

(Patentansammlung St 62 792 IVa/12a) ist, werden 0,1a bis 0,1 - a Lösungen angewandt und die Menge der verdünnten Säure bzw. Aluminiumsalzlösung so gewählt, dass Aluminiumhydroxydsol mit etwa 3%  $Al_2O_3$ -Gehalt entstehen. Die Sole können durch Eindampfen oder sonstige Konzentrationsmassnahmen bis auf einen  $Al_2O_3$ -Gehalt von etwa 15% gebracht werden, ohne dass eine Ausflockung eintritt. Durch weiteres Eindampfen, zum Beispiel bei 60-80°, gehen diese opaleszierenden, bligen Sole in ein glasiges Gel von etwa 70%  $Al_2O_3$ -Gehalt über, das sich in Wasser leicht auflösen lässt.

Diese Arbeitsweise hatte gegenüber den bekannten Verfahren den Vorzug, dass in einem einzigen Arbeitsgang Aluminiumhydroxydsol erhalten werden, die infolge ihrer wesentlich grösseren Beständigkeit auf einen bislang nicht herstellbaren  $Al_2O_3$ -Gehalt konzentriert werden können. Ferner können bei diesem Verfahren die sonst erforderlichen kostspieligen Fällungs- und Waschvorgänge zwecks Isolierung eines ionenarmen Hydroxyds in Fortfall. Ausserdem ist ein Arbeiten unter Luftabschluss nicht erforderlich.

Es wurde nun weiterhin gefunden, dass man bei der Umsetzung der Aluminiumalkoholate mit Säuren oder deren Aluminiumsalzen unmittelbar zu Aluminiumhydroxydsolen höherer Konzentration, und zwar zu Solen mit einem  $Al_2O_3$ -Gehalt bis zu etwa 30% gelangen kann, wenn die Säuren bzw. deren Aluminiumsalze in höherer Konzentration als 0,1-n beispielsweise in einer Konzentration über 0,1 bis 3-n zur Anwendung kommen. Durch Eindampfen können diese konzentrierten Aluminiumhydroxydsol weiter konzentriert und bei weitergehendem Eindampfen in glasklare feste Gele übergeführt werden, die in Wasser wieder bis zu den höchsten Konzentrationen leicht löslich sind.

Gegenüber dem Verfahren des Hauptpatents weist die neue Arbeitsweise den Vorteil auf, dass unmittelbar Aluminiumhydroxydsol von wesentlich höherer Konzentration erhalten werden, wodurch Energiekosten eingespart werden, die gemäss dem Verfahren des Hauptpatents zur Konzentrierung der 3-5%ig anfallenden Aluminiumhydroxydsol erforderlich sind.

Das Aluminiumhydroxyd in Solform hat die Eigenschaft, chemisch äusserst reaktiv zu sein und ist damit ein geeignetes Zwischenprodukt zu weiteren chemischen Umsetzungen, beispielsweise mit Fettsäure zur Herstellung fettsaurer Aluminiumsalze. Weiterhin besitzt es eine gewisse Schmierwirkung, die es befähigt, als Bohrföl und Gleitmittel zu dienen. Ausserdem besitzen die Aluminiumhydroxydsol von höherer Konzentration ausgeprägt klebende Eigenschaften, die ihre Verwendung

als Leime zum Beispiel für Papier usw. anzuwenden. Von besonderer Bedeutung ist die Eigenschaft dieser Sole stark adsorptiv auf Farbstoffe, Enzyme und Viren zu wirken, sodass sie als Ausgangsstoffe für Adsorbatimpfstoffe von Bedeutung sind.

P a t e n t a n s p r u c h .

Weitere Ausgestaltung des Verfahrens des Hauptpatents (Patentanmeldung St 62 792 IVb/12a) zur Herstellung von Aluminiumhydroxydsolen bzw. von wasserlöslichen reversiblen kolloidalen Aluminiumhydroxyd, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung der Aluminiumalkoholate mit einwertigen Säuren oder Lösungen von Aluminiumsalzen dieser Säuren erfolgt, die eine höhere Konzentration als 0,1-n aufweisen.

Steinkohlenbergwerk "Rheinpreussen"

Die Direktion:

gez. K o s t



St 63 754 IV4/120; Kingtonicht:  
3. 1. 1944.

Homburg, den 29.12.1943

Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierten und  
stabilen, basischen Aluminiumformiaten.

Es ist bekannt, Aluminiumformiate dadurch herzustellen, dass fruchtetes Aluminiumhydroxyd mit 9%iger Ameisensäure durch vorsichtiges Eindampfen auf dem Wasserbade umgesetzt wird. Hierdurch wird ein Aluminium-tri-formiat erhalten, das nach seiner Herstellung wasserlöslich ist, jedoch die Eigenschaft zeigt, beim Lagern leicht in wasserunlösliche, basische Aluminiumverbindungen überzugehen. Ausserdem ist hierbei Vorbedingung, dass das Aluminiumhydroxyd in frischgefälltem bzw. in ungelagertem Zustand mit Ameisensäure zur Umsetzung gelangt. Nach R. WEINLAND und A. STARK bildet sich bei der Umsetzung von frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd mit 9%iger Ameisensäure und ausschliessendem Abdampfen auf dem Wasserbad, sowie Trocknen über Schwefelsäure ein basisches Formiat der Zusammensetzung  $Al(OH)(HCOO)_2$ .

Die Aluminiumformiate haben vor allen Dingen textil-chemische Bedeutung und werden für die Verwendungszwecke auch durch Umsetzung von Aluminiumsalzen mit Alkali- oder Erdalkaliformiaten gewonnen. Zur technischen Darstellung eines wasserlöslichen, basischen Aluminiumformiates wird ausserdem so vorgegangen, dass man wasserarme Aluminiumformiatlösungen in der Hitze zerstäubt. Hierbei entstehen wohl vorübergehend lösliche Produkte, die jedoch insbesondere in Lösungen dazu neigen, als schwerlösliche, basische Aluminiumformiate auszufallen.

Die bekannten Verfahren gestatten also die Herstellung von zumindest vorübergehend wasserlöslichen Formiaten des Aluminiums. Vorbedingung ist hierbei jedoch, dass mindestens 2 Mole Ameisensäure auf 1 Al zur Anwendung kommen. Im Allgemeinen werden bei der technischen Herstellung von Aluminiumformiaten für textilchemische Zwecke die Mengenverhältnisse so gewählt, dass die Zusammensetzung der Lösung dem neutralen Formiat  $Al-(HCOO)_3$  entspricht.

Es wurde nun gefunden, dass hochkonzentrierte und beständige Lösungen von säurearmen Aluminiumformiaten, die insbesondere für textilchemische und auch pharmazeutische Zwecke Bedeutung haben, dadurch erhalten werden, dass man Aluminiumhydroxyd in wässriger kolloidaler Aufteilung, vorteilhaft als Sol, bei erhöhter Temperatur mit Ameisensäure in einer solchen Menge umsetzt, dass 1 Al höchstens 2 Mol Ameisensäure entsprechen. Es können also über das bekannte Aluminium-

Di-Formiat hinaus auch höherbasische Aluminiumformiate erhalten werden, die in Wasser selbst bei  $Al_2O_3$ -Konzentrationen über 20% wasserfest beständig sind, indem beispielsweise nur 0,8 oder 1,5 Mol Ameisensäure besetzen auf 1 Al mit dem Aluminiumhydroxyd in Sulfess zur Umsetzung gelangen. Ein Kriterium für die chemische Reaktion der Säure mit dem kolloidalen Aluminiumhydroxyd ist die der Wasserbildung entsprechende Wärmetönung. Vorteilhaft werden als Ausgangsmaterial hochkonzentrierte Aluminiumhydroxyd-Sole mit einem  $Al_2O_3$ -Gehalt von ca. 20% verwendet, wie sie beispielsweise durch Umsetzung von Aluminiumalkoholaten mit verdünnten einwertigen Säuren z.B. Salzsäure erhalten werden. Jedoch kann auch nach anderen Verfahren erhaltenes kolloidales Aluminiumhydroxyd mit Ameisensäure umgesetzt werden.

Besonders hervorstechend ist die Eigenschaft der nach dem beanspruchten Verfahren erhaltenen Aluminiumformiatlösungen, trotz ihres hohen Gehaltes an  $Al_2O_3$  relativ niedrig viskos zu sein, was für die technische Verarbeitung der Lösungen ausserst wertvoll ist. Diese niedrige Viskosität wird erfindungsgemäss nur dann erhalten, wenn die Umsetzung der Ameisensäure mit dem Aluminiumhydroxyd-Sol bei erhöhter Temperatur vorteilhaft über  $50^{\circ}C$  stattfindet. Bei Zimmertemperatur umgesetzte Produkte, die nur den der exothermen Reaktion entsprechenden Temperaturanstieg erfahren, ergeben beim Erkalten feste Gallerten. Erhitzt man jedoch diese Gallerten unter starkem Rühren nachträglich auf ca.  $90^{\circ}$ , so erhält man nach dem Erkalten wieder flüssige und stabile, beispielsweise für textilchemische Zwecke brauchbare Lösungen. Die Lösungen besitzen ausserdem eine hohe Lagerbeständigkeit, wobei anzunehmen ist, dass das überschüssige kolloidale Di-Aluminiumhydroxyd als Schutzkolloid für die basischen Aluminiumformiate dient.

Erfindungsgemäss können also selbst bei Verwendung geringer Ameisensäuremengen noch hochkonzentrierte basische Aluminiumformiatlösungen hoher Stabilität erhalten werden. Hierdurch wird eine Säureersparnis von mindestens 33%, im allgemeinen bis 66% und mehr möglich. Weiterhin können aus den Reaktionsprodukten des kolloidalen Aluminiumhydroxyds mit Ameisensäure durch vorsichtiges Verdampfen des Wassers äusserst hochkonzentrierte und beständige Lösungen basischer Aluminiumformiate gewonnen werden, die selbst bei einem  $Al_2O_3$ -Gehalt von 25-30% noch flüssig sind. Auch bei längeren Lagern über mehrere Monate tritt keine Verfestigung der Lösungen ein. Bei

weiterer Konzentrierung der Lösungen, beispielsweise durch Kor-  
stüben oder durch Vakuum-Walzentrocknung, entstehen glasige,  
feste Produkte, die massert lagerbeständig sind und sich in  
Wasser leicht wieder zu Lösungen höchster Konzentration auflösen  
lassen, wobei diese Lösungen wieder die gleichen günstigen Eigen-  
schaften bezüglich Viskosität etc. zeigen, wie die Ausgangslösungen  
des basischen Aluminiumformiat.

Beispiel: In 10 Liter 1,5n-Salzsäure einer Temperatur von ca. 80°  
werden unter starkem Rühren während 3 Stunden portionsweise 10 kg  
Aluminiumsek.-Butylat eingetragen. Der bei der Reaktion freiwerden-  
de sek. Butylalkohol wird durch Abdestillieren zurückgewonnen, wobei  
die mit Alkohol azeotrop verdampfende Menge Wasser laufend ersetzt  
wird. Das so erhaltene klare Aluminiumhydroxyd-Sol von einem  
 $Al_2O_3$ -Gehalt von etwa 20% wird bei 80° unter Rühren mit 1,55 kg  
85%ig. Ameisensäure versetzt, wobei ein Temperaturanstieg zu beob-  
achten ist. Man erhält eine Lösung von basischem Aluminiumformiat,  
die durch vorsichtiges Eindampfen auf 25%  $Al_2O_3$ -Gehalt gebracht  
wird. In dieser hochkonzentrierten Form ist das Produkt lagerfähig  
und infolge seiner kleinen Raumbesprechung besonders geeignet zum  
Versand.

### P a t e n t a n s p r ü c h e .

1.) Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierten und säurearmen  
basischen Aluminiumformiaten durch Umsetzung von Aluminiumhydroxyd  
mit Ameisensäure, dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminiumhy-  
droxyd in kolloidaler Aufteilung, vorteilhaft in Solform, bei  
erhöhten zweckmässig über 50° liegenden Temperaturen mit Ameisen-  
säure in einem solchen Verhältnis umgesetzt wird, dass ein  $Al$ -  
Atom höchstens zwei Mol Säure entsprechend.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur  
Umsetzung mit Ameisensäure ein kolloidales Aluminiumhydroxyd ver-  
wendet wird, das durch Umsetzung eines Aluminiumalkoholats mit  
einem Überschuss an verdünnter Säure unter anschließender Ab-  
destillation des entstehenden Alkohols erhalten wird.

Steinkohlenbergwerk "Rheinpreussen"

Die Direktion:

res. K o s t

St. ~~11 114 114/114~~ eingereicht g. 1.44. Homburg, den 19.12.1943

Herstellung von reiner essigsaurer Tonerde mittels Acetatalkali.

Zur Herstellung wässriger Lösungen von Aluminiumacetat sind eine grosse Zahl von Verfahren bekannt. In den meisten Fällen werden Aluminiumsulfat bzw. Alaun als Ausgangsprodukte verwandt, wobei diese entweder mit Natriumacetat und Soda oder mit Bleiacetat, Bariumacetat oder Calciumacetat bzw. Calciumcarbonat und Essigsäure umgesetzt werden. Um eine reine, insbesondere für medizinische Zwecke geeignete Essigsäure Tonerde zu erhalten, beanspruchen diese Verfahren einen hohen Aufwand für die restlose Beseitigung der Natrium-, Blei-, Barium- bzw. Calciumsalze. Ausserdem muss schon bei den für die doppelte Umsetzung verwandten Ausgangssalzen des Bleis, Bariums, und Calciums auf eine hohe Reinheit geachtet werden, was wesentlich zur Versteigerung des Endproduktes beiträgt.

Ältere Verfahren beschäftigen sich schon mit der direkten Umsetzung von Aluminiumhydroxyd mit Essigsäure. Infolge der sorptiven Eigenschaft des Aluminiumhydroxyd ist bei dessen Herstellung die Gefahr einer Verunreinigung durch Fremdionen der Ausgangssalze vorhanden, sodass zunächst ein kostspieliger Waschprozess des Aluminiumhydroxyd notwendig ist, der infolge seiner zeitlichen Beanspruchung eine Alterung des zunächst erhaltenen leichtlöslichen Hydroxyds der  $\epsilon$ -Modifikation nach WILLSTÄTTER und KRAUT zur Folge hat.

Es ist ferner bekannt, zur Vermeidung einer Verunreinigung durch Fremdionen Aluminium elektrolytisch in Essigsäure aufzulösen, wobei eine sehr reine Lösung von Aluminiumacetat gewonnen wird. Bei diesen bekannten Verfahren muss jedoch eine kleine Menge Calciumacetat zugesetzt werden, um die Leitfähigkeit des Elektrolyten zu erhöhen. Ausserdem ist Vorbedingung des Verfahrens, Aluminiumanoden von hoher Reinheit anzuwenden.

Über die Zusammensetzung der bei den verschiedenen Arbeitsmethoden erhaltenen Essigsäuren Tonerde ist nur wenig bekannt, doch gibt die Literatur, beispielsweise das Deutsche Arzneibuch, die Zusammensetzung  $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  an, sodass auf 1 Mol Al mindestens 2 Mol Essigsäure kommen. Der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt der Aluminiumacetatlösung soll nach DAB 6 mindestens 2,36% betragen.

Es wurde nun gefunden, dass äusserst beständige und reine Aluminiumacetatlösungen eines Essigsäuregehalts von weniger als 2 Mol Essig-

säure auf ein Mol Al auf einfache Weise durch Umsetzung von Aluminiumalkoholaten mit verdünnter Essigsäure und anschließende Abdestillation des freiwerdenden Alkohols erhalten werden. Die Aluminiumalkoholate, beispielsweise Aluminiumäthylat, Aluminiumisopropylat u.a. werden aus aktiviertem Aluminium bzw. dessen Legierungen und den entsprechenden Alkoholen nach bekannten Verfahren erhalten und gegebenenfalls durch Destillation gereinigt. Als besonderes brauchbar hat sich das Aluminiumalkoholat des sek. Butylalkohols erwiesen, das bei normaler Temperatur flüssig ist. Insofern ist es besonders zu der beanspruchten Umsetzung geeignet, da das Alkoholat vorteilhaft kontinuierlich und unter intensiven Rühren zu der beispielsweise 0,1-normalen Essigsäure zugegeben werden kann. Die Umsetzung wird in einem geschlossenen Rührbehälter bei erhöhter Temperatur vorgenommen, sodass der freiwerdende Alkohol durch Abdestillieren und Kondensieren quantitativ zurückgewonnen wird.

Es kann erfindungsgemäss auch so vorgegangen werden, dass das Aluminiumalkoholat unter starkem Rühren mit einem Überschuss von Wasser umgesetzt wird. Anschliessend wird die Essigsäure in solcher Menge zugegeben, dass auf 1 Mol Aluminium weniger als 2 Mol Essigsäure zur Anwendung kommen, wobei die Säurekonzentration des Ansatzes 1 Mol Essigsäure pro Liter nicht übersteigen soll. Vorteilhaft wird bei 1/10 bis 2/10 Mol Säure pro Liter gearbeitet. Anschliessend wird der Ansatz bei erhöhter Temperatur kurz unterhalb des Siedepunktes 1 - 2 Stunden stark gerührt, wobei das Aluminiumhydroxyd sich auflöst. Diese Temperaturbehandlung kann mit dem Abdestillieren des Alkohols, der in den meisten Fällen mit Wasser azeotrop verbunden werden. Entsprechend der abdestillierten Wassermenge muss der Ansatz von Zeit zu Zeit mit destilliertem Wasser auf das Ausgangsvolumen aufgefüllt werden.

Die hierdurch erhaltene Lösung hochbasischer Aluminiumacetate ist leicht trübe, ohne jedoch selbst bei längerer Lagerung unlösliche Al-Verbindungen abzuscheiden. Ein besonderes Merkmal der erfindungsgemässen essigsäuren Tonerde ist deren hoher Reinheitsgrad; hierdurch ist es sicherlich auch bedingt, dass nach dem beanspruchten Verfahren eine stabile essigsäure Tonerde mit nur 10% des Essigsäuregehalts der nach bekannten Verfahren herstellbaren Präparate gewonnen werden kann.

Das Verfahren besitzt gegenüber dem bisherigen Stand der Technik folgende Vorzüge:

- 1.) Zu der Herstellung der reinen Aluminiumalkoholate kann Abfall- bzw. Umschmelzaluminium Verwendung finden.
- 2.) Das Verfahren erlaubt eine essigsäure Tonerde ausserordentlich niedrigen Essigsäuregehalts von guter Lagerfähigkeit zu gewinnen, sodass hierdurch bis zu 90% Essigsäure eingespart werden können.

Beispiel:

Zu 100 l 0,15 n-Essigsäure lässt man in einem emaillierten Eisenbehälter unter starkem Rühren während 1 Std. 15 l Aluminium-*sek.*-butylat zufließen. Die Temperatur wird so gehalten, dass die Charge eben schwach siedet. Der freiwerdende *sek.*-Butylalkohol geht azeotrop mit Wasser über einen Kühler in eine Destillationsvorlage ab. Während der Abdestillation des Alkohols muss von Zeit zu Zeit das Volumen der Charge mit Wasser auf 100 l aufgefüllt werden. Nach dem Erkalten erhält man eine schwach trübe Flüssigkeit, die auch beim Lagern über mehrere Monate keine wesentlichen Ausscheidungen zeigt. Die Untersuchungen dieser essigsäuren Tonerde ergibt Folgendes:

3,02%  $Al_2O_3$   
0,79% Essigsäure  
 $d_{15}^{20} = 1,030$   
 $pH = 4,31$

Die erfindungsgemäss hergestellte essigsäure Tonerde hat den Vorteil, nur sehr geringe Anteile an Essigsäure zu besitzen, wodurch bei ihrer pharmakologischen Verwendung Hautschäden die bei Verwendung gewöhnlicher, d.h. nach bisher üblichen Verfahren hergestellter Tonerde durch deren Säuregehalt hervorgerufen werden, (Bildung sogenannter Waschfrauenhaut) nicht eintreten. Bisher musste vielmehr ein bestimmter Säuregehalt (nach D.A.B. 6 zwei Mol Essigsäure auf ein Aluminium) bei der Herstellung von Essigsäureresulfat Tonerde eingehalten werden, um ein Produkt von ausreichender Haltbarkeit zu gewinnen. Bei der Verwendung der essigsäuren Tonerde für textilenchemische Zwecke ist ein hoher Essigsäuregehalt der Aluminiumverbindungen unwesentlich, da bei der nachfolgenden Hydrolyse auf der Faser die Säurekomponente so wie so zum grössten Teil abgespalten wird. Es kommt daher auch für diesen Verwendungs-

sweck nur darauf an, dass die Aluminiumacetatlösung gute Stabilität besitzt, was bisher nur durch einen Überschuss an Essigsäure erzielt werden konnte.

P a t e n t a n s p r ü c h e .

- 1.) Verfahren zur Herstellung von reinster essigsaurer Tonerde niedrigen Acetatgehalts, dadurch gekennzeichnet, dass reine, zweckmässig destillierbare Aluminiumalkoholate oder deren Ersatzprodukte mit Wasser bei erhöhter Temperatur mit Essigsäure in einem solchen Verhältnis umgesetzt werden, dass auf 1 Mol Aluminium weniger als 2 Mol Essigsäure zur Anwendung kommen, wobei die Säurekonzentration des Ansatzes 1 Mol pro Liter nicht überschreiten soll.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1), dadurch gekennzeichnet, dass das Al-alkoholat des sek. Butylalkohols zur Umsetzung mit Essigsäure verwendet wird.

Steinkohlenbergwerk "Rheinpreussen"

Die Direktion:

gez. K o s t

St 63 779 IVa/12m; Klagerrecht: Homberg, den 31. Dezember 1943  
7. 1. 1944.

Verfahren zur Herstellung von reinem Aluminiumhydroxyd  
besonders niedrigen Schüttgewichts.

Bei der Herstellung von Aluminiumhydroxyd durch Fallen von Aluminiumsalzlösungen, z.B. durch Fallen von Aluminiumsulfat mit Ammoniak, werden Hydroxyde mit einem Schüttgewicht von 25-60 g/100 cm<sup>3</sup> und mehr erhalten. Es ist ferner bekannt, durch Verglühen von Ammoniakalaun eine Tonerde von einem Schüttgewicht von etwa 20 g/100 cm<sup>3</sup> herzustellen. Dieses Produkt ist jedoch stark ionenhaltig und nur äußerst schwierig von SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ionen zu befreien.

Es ist bereits vorgeschlagen worden und Gegenstand des Patents..... (Patentanmeldung St 62 746 IVd/12m), zur Herstellung eines an Fremdionen freien Aluminiumhydroxyds wesentlich geringeren Schüttgewichts Aluminiumalkoholate mit Wasser im annähernd molaren Verhältnis zu zersetzen. Da die Zersetzung des Aluminiumalkoholats mit solchen geringen Wassermengen infolge der eintretenden Verdickung der Masse und der auftretenden Reaktionswärme Schwierigkeiten bereitet, werden die beiden Komponenten entweder gemeinsam zerstäubt oder das Aluminiumalkoholat in Verdünnung mit einem organischen Lösungsmittel angewandt. Durch eine intensive Durchmischung des Umsetzungsproduktes durch Röhren oder Kneten wird ein Aluminiumhydroxyd von besonders grossoberflächiger Struktur und niedrigen Schüttgewichte erhalten. Die Schüttgewichte betragen z.B. 12-20g/100 cm<sup>3</sup>.

Es ist ferner schon vorgeschlagen worden, bei der Herstellung von Aluminiumhydroxyd durch Hydrolyse von Aluminiumalkoholaten Wasser von einer Temperatur unterhalb 10°, vornehmlich Wasser von 0° oder Eis anzuwenden. Dieses Verfahren ist Gegenstand des Patents..... (Patentanmeldung St ..... vom 30.12.1943) und führt zu Aluminiumhydroxyden von einem Schüttgewicht von 9-12g/100cm<sup>3</sup>.

Es wurde nun gefunden, dass die durch Hydrolyse von Aluminiumalkoholaten gewonnenen Aluminiumhydroxyde bezüglich ihrer Dichte- und Korneigenschaften weiterhin veredelt werden können, indem man das Aluminiumhydroxyd in der Form, wie es aus der Reaktion des Alkoholats mit Wasser hervorgeht, also in alkoholischer Aufschümmung, einer Nassvermahlung unterwirft. Durch diese Nassvermahlung kann ein Aluminiumhydroxyd, das normalerweise ein Schüttgewicht von



beispielsweise  $15\text{g}/100\text{cm}^3$  aufweist, auf ein Schüttgewicht von beispielsweise  $1\text{g}/100\text{cm}^3$  gebracht werden. Dieser Effekt der Nassvermahlung konnte bei den aus Aluminiumsalzen und Alkali bzw. Ammoniak gefüllten Aluminiumhydroxyden nicht nachgewiesen werden. Unterwirft man z.B. ein Aluminiumhydroxyd, wie es durch Fällung von Aluminiumsulfat mit Ammoniak bei anschliessender Waschung erhalten wird, in einer Kugelmühle einer 10-stündigen Nassvermahlung mit Wasser, so steigt das Trockenprodukt vor und nach der Nassvermahlung ein Schüttgewicht von etwa  $25\text{g}/100\text{cm}^3$ . Auch bei Anwendung von Alkohol zur Nassvermahlung für das aus Aluminiumsulfat erhaltene Aluminiumhydroxyd kann eine Schüttgewichtserniedrigung nicht erreicht werden. Nur das aus Aluminiumalkoholaten erhaltene Aluminiumhydroxyd zeigt, wohl infolge seiner besonderen Struktur, die Eigenart, durch Nassvermahlung noch eine wesentliche Erniedrigung seines Schüttgewichts zu erfahren. Die Wirkung der Nassvermahlung wird besonders deutlich, wenn man im Vergleich hierzu eine trockene Vermahlung vornimmt. So erhält man beispielsweise bei einem durch Alkoholatfällung erhaltenen Aluminiumhydroxyd, ohne Zwischenschaltung eines Mahlvorganges, nach seiner Trocknung bei  $110^\circ$  ein Schüttgewicht von  $14,5\text{g}/100\text{cm}^3$ . Wird dieses Hydroxyd hierauf in einer Kugelmühle nur 10 Minuten trocken gemahlen, so steigt das Schüttgewicht schon in dieser kurzen Zeit auf etwa  $25\text{g}/100\text{cm}^3$  an. Wird dagegen das Reaktionsprodukt nach der Fällung einer Nassvermahlung unterworfen, so wird nach der Trocknung ein Produkt mit einem Schüttgewicht von  $9\text{g}/100\text{cm}^3$  erhalten. Eine über 5 Stunden hinausgehende Mahlung (z.B. von 10 Stunden) ergibt nur noch eine unwesentliche Erniedrigung des Schüttgewichts, ist also zum Gründen der Energieersparnis nicht zweckmässig. Die Strukturunterschiede des erfindungsgemäss gewonnenen Aluminiumhydroxyds gegenüber den aus Aluminiumsalzen und Alkalien oder Ammoniak erhaltenen Produkten zeigen sich auch darin, dass z.B. das aus Aluminiumsulfat erhaltene Aluminiumhydroxyd bei seiner Trocknung stark backt und sich zu grossen Teichen vereinigt, sodass es einem Mahlprozess unterworfen werden muss, falls eine kleinere Korngrösse als  $0,06\ \mu$  gewünscht wird, während die nach dem beanspruchten Verfahren dargestellten Aluminiumhydroxyds bei der Trocknung in einer Kasseret feinteiligen Form anfallen, sodass es nur noch eines Durchschlagens durch ein Maschensieb bedarf, um die gewünschte Korngrösse zu erreichen. Die zur Erzielung eines niedrigen Schüttgewichts sowie eines hohen

oder synthetischen Gummi, wobei hellfarbige Gummisorten entstehen, wie sie bei Verwendung von Russ nicht erhalten werden können. Weiterhin kann dieses Aluminiumhydroxyd Verwendung finden als Pigment für verschiedenartige Fabreorten, s.B. zur Herstellung von Drackfarben auch in Mischung mit Russ, der hierdurch teilweise eingespart werden kann. Für nichtschwarze helle Töne kann dieses leichte Aluminiumhydroxyd in Farblacke überführt werden, die für viele farbtechnische Zwecke wichtig sind. Eine besondere Bedeutung besitzt das beanspruchte Aluminiumhydroxyd infolge seines niedrigen Schüttgewichts und seines hohen Reinheitsgrades für medizinische, pharmazeutische und kosmetische Zwecke, s.B. als Puder. Da für letztere Verwendungszwecke die sorptiven Eigenschaften des Puders von wesentlicher Bedeutung sind, kann das erfindungsgemässes, hochaktive Aluminiumhydroxyd die bisher angewandten, sorptiv wenig wirksamen Stoffe wie Bolus alba etc. vorteilhaft ersetzen. Weiter kann das beanspruchte Aluminiumhydroxyd als Füllstoff für Papier sowie für Kunststoffe bzw. Pressmassen, als Schleifmittel, als hochaktives Trocknungsmittel und Adsorptionsmittel für Wasser, Alkohole, Aceton etc. Verwendung finden.

#### Beispiel:

Zu 200 kg Aluminium-sek.-butylat, die unter Kühlung in einem Rührwerkbehälter intensiv gerührt werden, gibt man 50 kg gemahlenes Eis. Nach ca. 2 Minuten tritt die Zersetzung des Alkoholats ein, wobei die Masse vorübergehend fester wird, um hierauf eine flüssige Konsistenz anzunehmen. Die Fällung wird in einer Kugelmühle 5 Stunden gemahlen oder mass durch ein 0,06 mm Bürstensieb geschlagen und anschliessend in einem gekapselten Vakuum-Walzentrockner getrocknet, wobei der Alkohol zu 95% zurückgewonnen wird. Das trockene Produkt wird nochmals durch ein feines Bürstensieb, ohne dass ein Rückstand verbleibt, gesiebt. Das Material zeigt hierauf ein Schüttgewicht von 8-10 g/100cm<sup>3</sup>. Eine Nachbehandlung bei 400° im Vakuum senkt das Schüttgewicht weiterhin auf 6-8 g/100cm<sup>3</sup>.

## Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von reinem Aluminiumhydroxyd besonders niedrigen Schüttgewichts durch Zersetzen von Aluminiumalkoholaten mit Wasser, dadurch gekennzeichnet, dass die Zersetzungsprodukte in nassen Zustände einer weiteren Feinverteilung, z.B. einer Massvermahlung oder Masssiebung, und gegebenenfalls anschliessend einer Trocknung verteilhaft im Vakuum unterworfen werden.

Steinkohlenbergwerk Rheinpreussen

Die Direktion:

gez. Kost

he

St 63 780 IVb/12m; eingereicht 7.1.44 <sup>Hamburg</sup>, dem 31. Dezember 1943

Verfahren zur Herstellung von reinem Aluminiumhydroxyd besonders  
niedrigen Schüttgewichts.

Gegenstand des Patents ..... (Patentanmeldung St 62 746 IVb/12m) ist ein Verfahren zur Herstellung einer Aluminiumhydroxydmodifikation von besonders niedrigem Schüttgewicht. Dies wird dadurch erreicht, dass Aluminiumalkoholate mit annähernd der theoretischen Menge Wasser versetzt werden, entsprechend einem Molverhältnis Aluminiumalkoholat: Wasser wie 1:3. Die zur Erzielung eines Aluminiumhydroxyds niedrigen Schüttgewichts notwendige innige Durchmischung der beiden Komponenten ist bei Verwendung so geringer Mengen Wasser mit Schwierigkeiten verbunden, da durch die Ausfällung des voluminösen Aluminiumhydroxyds vorübergehend eine Verfestigung eintritt. Ausserdem können dadurch leicht lokale Überhitzungen eintreten, die zu unerwünschten Umwandlungen führen. Insbesondere bei der Umsetzung grösserer Mengen im Chargenbetrieb wird der Mischprozess ausserst schwierig.

Um diesen Schwierigkeiten zu begegnen, und eine bessere Durchmischung zu erreichen, werden nach dem Verfahren des Hauptpatents ..... (patentanmeldung St 62 746 IVd/12m) beide Komponenten gemeinsam im richtigen Verhältnis zerstäubt, um hierauf einen Rühr- oder Knetprozess durchzumachen. Weiterhin wird das betreffende Aluminiumalkoholat in einem mit organischen Lösungsmitteln verdünnten Zustande angewandt, wodurch eine Verfestigung des Reaktionsgemisches vermieden und die notwendige Durchmischung leichter erzielt wird.

Es wurde nun gefunden, dass die Umsetzung zwischen Aluminiumalkoholaten und Wasser in einem annähernd der theoretischen Menge entsprechenden Verhältnis nicht nur besonders leicht gesteuert werden kann, sondern auch zu einem Aluminiumhydroxyd besonders niedrigen Schüttgewichts führt, wenn die Wasserkomponente unterhalb  $10^{\circ}$ , vorteilhaft bei  $0^{\circ}$  oder als Eis zur Anwendung kommt. Durch diese Massnahme konnte überraschenderweise das Schüttgewicht des entstehenden Aluminiumhydroxyds nach seiner Trocknung gegenüber den nach dem Verfahren des Hauptpatents erhältlichen Produkten noch weiter erniedrigt werden, sodass beispielsweise anstatt eines Schüttgewichts von  $12-20 \text{ g/100cm}^3$  Schüttgewichts von  $9-12 \text{ g/100 cm}^3$  erreicht werden. Während bei der Fällung der

Aluminiumalkoholate mit Wasser von beispielsweise 20° die Reaktion zwischen den beiden Komponenten spontan eintritt, lässt sich bei Anwendung von Eiswasser oder noch besser von gemahltem Eis die Reaktion offenbar einfrieren, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit so stark herabsetzen, dass vor der Reaktion eine weitgehende und gleichmässige Durchmischung der beiden Komponenten stattfindet.

Das erfindungsgemäss hergestellte Aluminiumhydroxyd von bisher noch nicht bekanntem niedrigen Schüttgewicht ist für Zwecke geeignet, die aufgrund seiner Dichteigenschaften bisher allein dem Russ vorbehalten blieben. Dieses Aluminiumhydroxyd bzw. -oxyd kann als "weisser Russ" angesprochen werden und besitzt dementsprechend vielseitige Verwendungszwecke, z.B. Füllmaterial für Kautschuk, wobei hellfarbige Gummisorten entstehen, wie sie bei Verwendung von Russ nicht erhalten werden können. Weiterhin kann dieses Aluminiumhydroxyd Verwendung finden als Pigment für verschiedenartige Farbsorten, z.B. zur Herstellung von Druckfarben, auch in Mischung mit Russ, der hierdurch teilweise eingespart werden kann. Für nicht-schwarze helle Töne kann dieses leichte farbertechnische Aluminiumhydroxyd in Farbblacke überführt werden, die für viele farbertechnische Zwecke wichtig sind. Eine besondere Bedeutung besitzt das beanspruchte Aluminiumhydroxyd infolge seines niedrigen Schüttgewichts und seines hohen Reinheitsgrades für medizinische, pharmazeutische und kosmetische Zwecke, z.B. als Puder. Da für letztere Verwendungszwecke die sorptiven Eigenschaften des Puders von wesentlicher Bedeutung sind, kann das erfindungsgemässe, hochaktive Aluminiumhydroxyd die bisher angewandten, sorptiv ein wenig wirksamen Stoffe wie Bolus alba usw. vorteilhaft ersetzen. Weiter kann das beanspruchte Aluminiumhydroxyd als Füllstoff für Papier sowie für synthetischen Gummi und andere Kunststoffe bzw. Pressmassen, als Schleifmittel, als hochaktives Trocknungsmittel und Adsorptionsmittel für Wasser, Alkohole, Aceton u. dgl. Verwendung finden.

#### P a t e n t a n s p r u c h .

Verfahren zur Herstellung von reinem Aluminiumhydroxyd besonders niedrigen Schüttgewichts nach Patent.....(Patentanmeldung St 62 746 IVb/12m), dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung der Aluminiumalkoholate mit Wasser von einer Temperatur unterhalb 10° bzw. mit Eis vorgenommen wird.

Steinkohlenbergwerk "Rheinpreussen"

Die Direktion  
gez. 1 2 3 4

Konberg, den 14.3.1944

St 63 944 IVa/120; Eingereicht:  
20.3.1944.

Verfahren zur Herstellung von reiner essigsaurer Tonerde  
niedrigen Acetatgehalts in fester und wasserlöslicher Form.  
Zusatz zu Patentanmeldung St 63 735 IVa/120.

Gegenstand des Hauptpatents ..... (Patentanmeldung St 63 735 IVa/120) ist ein Verfahren zur Herstellung von reiner essigsaurer Tonerde niedrigen Acetatgehalts durch Umsetzung reiner, zweckmäßig destillierbarer Aluminiumalkoholate (bzw. deren Zersetzungsprodukte mit Wasser) mit Essigsäure bei erhöhter Temperatur und in einem solchen Verhältnis, dass auf 1 Atom Aluminium weniger als 2 Mol Essigsäure zur Anwendung kommen, wobei die Essigsäure in einer solchen Stärke anzuwenden ist, dass die Säurekonzentration des Ansatzes 1 Mol pro Liter nicht übersteigt. Da die meisten Aluminiumalkoholate durch Destillation in besonders reiner Form und ionenfrei herstellbar sind, erhält man nach dem Verfahren des Hauptpatents eine essigsaurer Tonerde von einem Reinheitsgrad, wie er bei den bisher bekannten Verfahren nicht erreicht werden konnte. Hierdurch ist es wohl auch bedingt, dass eine stabile essigsaurer Tonerde erhalten wird, selbst wenn ihr Acetatgehalt nur 5 - 10% des im DAB 6 vorgeschriebenen Acetatgehalts beträgt. Das Verhältnis Aluminium zu Essigsäure liegt unter 1:2 und kann z.B. bis auf 1: 0,1 herabgesenkt werden.

Das Verfahren des Hauptpatents ergibt <sup>nicht</sup> nur die Möglichkeit einer Essigsäuresparnis, vielmehr zeigt die Möglichkeit, nach diesem Verfahren hergestellte acetatarmer essigsaurer Tonerde auch therapeutische Vorteile, da bekannterweise die Tonerde auch freie Essigsäure Schädigungen auf dem Gewebe hervorrufen kann. Trotz des niedrigen Essigsäuregehalts kann das Präparat mit dem gleichen  $Al_2O_3$ -Gehalt hergestellt werden wie die bisher übliche essigsaurer Tonerde; es kann sogar der nach DAB 6 geforderte  $Al_2O_3$ -Gehalt von 2,36% noch übertroffen werden.

Es wurde nun weiterhin gefunden, dass über die Aluminiumalkoholate durch Umsetzung mit Essigsäure auch eine feste, wasserlösliche essigsaurer Tonerde mit einem  $Al_2O_3$ -Gehalt bis zu 70% erhalten werden kann. Diese feste essigsaurer Tonerde besitzt besondere Bedeutung infolge der bisher durch möglichen Einsparung an Lager- und Frachtraum, der nur noch etwa 4% des Raumes beträgt, den die

flüssige Essigsäure Tonerde bisher einnahm.

Erfindungsgemäss wird so vorgegangen, dass die nach dem Verfahren des Hauptpatents erhaltene essigsäure Tonerdelösung mit einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt von etwa 3% schonend zur Trockne eingedampft wird. Die Konsentrierung wird vorteilhaft in einem Vakuum-Dünnschichtverdampfer vorgenommen. Jedoch kann auch bei normalem Druck bei Temperaturen um  $100^\circ$  gearbeitet werden, falls auf eine Aufteilung des flüssigen Präparats in dünner Schicht und eine niedrige Verweilzeit bei dieser Temperatur geachtet wird.

Es war nicht zu erwarten, dass bei Verwendung von derartig kleinen Essigsäuremengen noch ein wasserlösliches Produkt entsteht. Bekanntlich ist die Löslichkeit von essigsäurem Aluminium sowie die Stabilität der Lösung um so grösser, je mehr Mole Essigsäure auf ein Atom Aluminium angewandt werden. Festes wasserlösliches Aluminiumtriacetat ist bekannt. Auch werden neuerdings feste, wasserlösliche Präparate hergestellt, bei denen das im Triacetat vorliegende Verhältnis Aluminium zu Essigsäure wie 1:3 im Sinne einer Verkleinerung des Essigsäuregehalts überschritten wird. Es sind jedoch keine wasserlöslichen Präparate bekannt, bei denen auf ein Atom Aluminium weniger als 2 Mol Essigsäure kommen. Bei dem erfindungsgemässen Präparat kann dagegen der Acetatgehalt sogar nur 5-10% desjenigen des bekannten Diacetats betragen, ohne dass es wasserlöslich wird. Dies ist besonders überraschend, da hochbasische Aluminiumacetate, wie sie beispielsweise für textilchemische Zwecke Verwendung finden, bisher nur als hydrophob und wasserunlöslich bekannt sind.

Beispiel:

Zu 50 Ltr. 0,2 n-Essigsäure gibt man unter starkem Rühren das frische Reaktionsprodukt von 15 Ltr. Aluminium-*sek.*-Butylat mit 50 Ltr. Wasser, wobei die Temperatur der Charge so gehalten wird, dass der *sek.* Butylalkohol abdestilliert. Nach etwa 3 Stdn. wird die Lösung klar und alkoholfrei. In einem Dünnschichtverdampfer wird die essigsäure Tonerde bei  $50-60^\circ$  zur Trockne eingedampft. Es entsteht hierbei ein glasiges festes Pulver mit einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 68 Gewichtsprozent, das sich in kaltem Wasser leicht zu einer 3% Aluminiumoxyd enthaltenden essigsäuren Tonerde auflösen lässt.

## P a t e n t a n s p r u c h

Verfahren zur Herstellung von reinster essigsaurer Tonerde niedrigen Acetatgehalts in fester und wasserlöslicher Form, dadurch gekennzeichnet, dass eine aus 1 Mol Aluminiumalkoholat oder dessen Zersetzungsprodukt mit Wasser und 0,05 - 2 Mol Essigsäure nach dem Verfahren des Patents ..... (patentanmeldung St 63 733 IVa/120) erhaltene Essigsäure Tonerdelösung bei Temperaturen unterhalb 100° zur Trockne eingedampft wird.

Steinkohlenbergwerk "Rheinpreussen"

Die Direktion:

gez. K o s t