

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Stickstoff-Abteilung

Wiedervorlage	<i>H. W. G. 1943</i>
Zu den Akten	<i>M</i>
Op. 451	13 JAN 1943

Geheim!

Einschreiben 1

Reichsluftfahrtministerium
Abt. 91/92 5/IV
E. H. v. Herrn Oberstingenieur
Christensen
Berlin SW
Zimmerstrasse 5

Dr. G. / Op. 105/H

13. Januar 1943

Sprengstoffeigenschaften von GM 1

Es war uns bekannt geworden, dass bei einem Beschussversuch auf einen mit GM 1 gefüllten Vorratsbehälter dieser durch eine starke Explosionswirkung vollständig zerstört wurde. Mehrere Einzelheiten über die Art des Behälters, der verwendeten Munition sowie über sonstige Versuchsbedingungen konnten wir nicht.

Auf Grund dieser Mitteilung haben wir in unserem Werke umfangreiche Versuche über die Sprengstoffeigenschaften von GM 1 angestellt, über deren Resultat wir Sie in folgendem unterrichten.

Flüssiges, druckloses GM 1 konnte weder in der flüssigen noch in der gasförmigen Phase durch Sprengkapseln oder durch Beschuss mit einer Vollgeschosse zur Explosion gebracht werden. Dagegen zeigte sich, dass in Druckgefäßen abgedichteten GM 1 bei gewöhnlicher Temperatur durch die Explosion einer Sprengkapsel sowohl in Gas- als auch in Flüssigkeitsraum zerstört wird. Ein vollständiger Zerfall der flüssigen Phase trat jedoch in keinem Falle ein. Vergleichsweise ist bei unter Druck stehendem GM 1 die Dampfphase explosionsgefährlicher als das flüssige GM 1. Sprengversuche mit Mischungen von flüssigem GM 1 mit Toluol bzw. Methanol ergaben, dass Explosionsgrenzen festgelegt werden können, innerhalb deren durch Sprengkapselzündung eine starke Explosion auftritt.

In Verlaufe dieser Versuche wurde jedoch beobachtet, dass Mischungen von flüssigem GM 1 mit schaumartigen bzw. kapillaraktiven organischen Stoffen, wie sie die Isolierstoffe Iporka, Desmout, Korknehl u. s. w. darstellen, starken Sprengstoffcharakter tragen, dagegen Mischungen mit anorganischen Isolierstoffen, wie Glaswolle, Magnesiumcarbonat oder Aluminiumfolie diese Wirkung nicht zeigten.

Während diese Versuche noch liefen, wurde uns in einem Schreiben des RLM vom 17.9.42 mitgeteilt, dass Beschussversuche in Reichlin -entsprechend unseren Versuchen- einen explosiven Charakter des GM 1 drucklos, flüssig nicht ergeben haben, dass lediglich bei weiterem Beschuss eines mit Iporka isolierten Behälters die Isoliermasse in Brand geraten sei. Gleichzeitig wurde die Isolierung der Strohbehälter in Mutterstadt und Vaterstadt mit Iporka angeordnet.

Nachdem somit in der Frage der Isolierung der Behälter eine Entscheidung getroffen ist, unsere neuesten Sprengversuche mit GM 1 in Ver-

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Stickstoff-Abteilung

bindung mit verbrennbaren Isolierstoffen jedoch ergeben haben, dass solche Mischungen stark sprengstoffartigen Charakter tragen können, schon vor uns veranlasst, Ihnen auch das Ergebnis dieser Versuche mitzuteilen. Es hat sich gezeigt, dass Mischungen von flüssigem O₂ I mit Ipsorka von einem Baumgewicht von 15-19 kg/cbm bei Ladedichten von 770 gr/l bis herunter zu ungefähr 30 gr/l, d.h. einem Ipsorkagehalt von etwa 2-6%, mit Sprengstaub Nr. 3 gemischt, starke explosionsartige Wirkungen hervorbringen. Stärkere Explosionswirkungen zeigten die Mischungen von gepulvertem Ipsorka mit Baumgewicht von 10-16 kg/cbm und noch stärkere entsprechende Gemische mit Damaorit. Gleiche Wirkung zeigten auch Mischungen mit T-Kohle und Korkstein. Diese Mischungen waren in der Weise hergestellt, dass die Isolierstoffe in kleinen offenen Blechbehältern mit flüssigem O₂ I getränkt bzw. übergossen wurden. Wir sind auf Grund dieser Versuche der Ansicht, dass die Verwendung brennbarer Isolierstoffe als Wärmeschutz für mit O₂ I gefüllte Behälter abzulehnen ist. Wir müssen vielmehr empfehlen, Glaswolle, Magnesitcarbonat, Aluminatfolie oder ähnliche anorganische Materialien als Isoliermittel zu wählen. Damit sind dann nach unseren bisherigen Kenntnissen mit unter Normaldruck flüssigem O₂ I gefüllte Behälter im Hinblick auf Explosionsgefahrlichkeit als durchaus ungefährlich zu betrachten.

In unseren Versuchen allgemein ist zu sagen, dass wir uns bemüht haben, mit den uns zur Verfügung stehenden Mitteln, der Wirklichkeit möglichst nahe zu kommen. Es wäre wichtig, festzustellen, ob beim Beschuss von Originalbehältern mit den üblichen Bordwaffen und üblicher Bordmunition, d.h. also im praktischen Flugbetrieb, gleiche Wirkungen auftreten.

Im Hinblick auf die Brandgefahrlichkeit des O₂ I stehen wir auf dem Standpunkt, dass ein mit O₂ I flüssig, drucklos gefüllter Behälter, der mit anorganischen Isoliermaterialien isoliert ist, beim Beschuss mit Sprenggranaten eine geringere Gefahrenquelle darstellt, als z.B. ein Benzolbehälter.

Als Anlage zu diesem Brief erhalten Sie eine Karte notiz unserer Herrn Dr. Stadler über Sprengversuche mit O₂ I und verbrennbaren Isolierstoffen vom 23.11.42.

Heil Hitler!

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. ppa. Göggel gez. ppa. Winkler

Anlage

• Vermittlungstelle W. Berlin,
Herrn Prof. Dr. Lutz, Braunschweig,
" Dr. Dr. Müller-Cunradi, Op.
" Dr. Stadler, Op.
" B. Speyerer, Op.

TA/HV Op. 39
Dr. Robert Stadler
I.G. Farbenindustrie A.G.
Ludwigshafen/Rh.

Geheim!

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88 StGB in der Fassung des Gesetzes vom 24. April 1934 (RGBl. I S. 231 f.).
2. Weitergabe nur verschlossen, bei Postbeförderung als „Einschreiben“.
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gesichertem Verschluss.

Z. I. A. G.

A k t e n n o t i z

Sprengversuche mit GM_2 und verbrennbaren
Isolierstoffen.

(Iporka, Desmosit, T-Kohle)

Jyoker Stoffsichter $23 \div 25 \text{ kg/m}^3$

Magraspinn-
Kochwasser $150 \div 180$ "

(unverunreinigt)

Herstellung v. J. Loren von Rheinhold & Co. FH/M
v. 5.12.42. *St.*

im Sinne
Befehrs
231 f.)
Porbeför-
derung des
Verfalls.

TA/HV Gp.39
Dr. Robert Stadler
I.G. Farbenindustrie A.G.
Ludwigshafen/Rh.

23. 11. 42 / St

Geheim!

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88 Abs. 3 in der Fassung des Gesetzes vom 24. April 1934 (RGBl. I S. 231 f.).
2. Weitergabe nur durch Erlaubnis der Postbeförderungs- und Einlieferungsstellen.
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gestricheltem Verfallsdatum.

A k t e n n o t i z

Sprengversuche mit GM₁ und verbrennbaren Isolierstoffen.

(Iporka, Desmosit, T-Kohle)

Durch das Schreiben des RIM. vom 17.9.42 an I.G. Farbenindustrie Oppau ist im Anschluß an die Beschußversuche in Rechlin vom 16.9.42 und auf Grund des bei Iporka außerordentlich niedrigen Verdampfungsverlustes an GM₁ die Fertigisolierung einiger Standbehälter mit Iporka angeordnet worden.

Mit dieser Anordnung ist in dem Bestreben, der praktischen Anwendung des GM₁ näherzukommen, in der Isolierstofffrage ein gewisser Abschluß herbeigeführt worden.

Zu diesem Thema werden im folgenden die Ergebnisse von damals schon begonnenen Versuchen mitgeteilt, in welchen die Explosivität von Mischungen von GM₁ mit verbrennbaren Isolierstoffen untersucht wurde. Bei der Wichtigkeit des Gegenstandes dürfte die Kenntnis dieser Versuchsergebnisse von größtem Interesse sein. Die Versuche zeigen, daß Mischungen von GM₁ mit Iporka von einem Raumgewicht von 13 - 15 kg/cbm bei Ladedichten von 770 g/l bis herunter zu ungefähr 20 g/l und einem entsprechenden Iporkagehalt von etwa 2 - 60 % mit Sprengkapsel Nr. 8 noch zur Explosion gebracht werden.

Stärkere Explosionswirkungen zeigten die Mischungen von gepreßtem Iporka mit GM₁, und noch stärkere der von der Luftkriegsakademie als Isolierstoff vorgeschlagene Isocyanat-Schaumstoff (Desmosit). Ebenso verhielt sich T-Kohle und, wie schon früher gezeigt wurde, Korkstein. Diese Materialien sind auch dann noch gefährlich, wenn nach vorausgegangener Tränkung mit GM₁ und anschließendem Verdampfenlassen des GM₁ kaum mehr GM₁ in dem vorher getränkten Isolierstoff festgestellt werden kann.

Wie schon in meinem Bericht vom 1.7.42 ausgeführt wurde,

scheidet daher die Verwendung verbrennbarer Isolierstoffe wegen des Sprengstoffcharakters ihrer Mischung mit GM_1 aus.

In diesem Zusammenhang sei auch darauf hingewiesen, daß von der Erprobungsstelle Rechlin in dem mir am 31.10.42 übersandten Bericht über den Beschuß von GM_1 -Behältern (Rechlin E 2s, Erprob. Nr. 2475. Br. B Nr. 8818/42 geh) mit Iporka isolierte Behälter vom beschußtechnischen Standpunkt aus abgelehnt werden und die Forderung aufgestellt wird, „als Isolationsstoff eine andere nicht brennbare Zwischenschicht zu entwickeln.“ Dies ist umso bemerkenswerter, als bei den damaligen Beschußversuchen vom 16.9.42 noch nicht einmal Explosionen, sondern nur Brandwirkungen aufgetreten sind.

Über die einschlägigen Verhältnisse beim explosiven Zerfall von GM_1 und seinen Mischungen mit einigen brennbaren Flüssigkeiten wurden in dem früheren Bericht ^{x)} vom 1.7.42 einige rechnerische Betrachtungen angestellt, die insbesondere im letzteren Falle sehr beachtliche Explosionswirkungen erwarten lassen. In dem Bericht wurde weiter nochmals gezeigt und damit das Ergebnis anderer Arbeiten bestätigt, daß nur unter Druck befindliches GM_1 explosibel ist, während reines flüssiges GM_1 im drucklosen Zustand auch durch starke Initiierung nicht zur Explosion gebracht werden kann. Dementsprechend wird auch in dem erwähnten Bericht der Erprobungsstelle der Luftwaffe festgestellt: „Der Füllstoff (GM_1) als solcher ist im drucklos unterkühlten Zustand beschußsicher“.

Für die kriegsmäßige Anwendung des GM_1 ist die Frage der Explosionsgefährlichkeit seiner Mischungen mit festen Stoffen - Isolierstoff der GM_1 -Behälter - von erhöhter Bedeutung. Auch hierüber wurde in dem genannten Bericht (Seite 15 usf.) schon das wesentliche gesagt. Da die Verdampfungsverluste an GM_1 bei der Verwendung von organischen Isolierstoffen am geringsten sind, hat man von der Anwendung anorganischer, aber nicht verbrennbarer und in Mischung mit GM_1 weitgehend ungefährlicher Isolierstoffe abgesehen, bzw. die Isolierung mit dem technisch am weitesten entwickelten Iporka angeordnet.

^{x)} Versuche über die Sprengstoffeigenschaften von GM_1 vom 1.7.42 mit einer Aktennotiz vom 3.8.42.

In den folgenden Versuchen wurde das Verhalten von Iporka und Desmosit in verschiedenen Mischungsverhältnissen mit GM_1 , wie sie praktisch vorkommen können, bei Sprengkapselzündung untersucht. Die beiden Stoffe sind Kondensationsprodukte organischer Ausgangsstoffe und enthalten auch chemisch gebundenen Sauerstoff. Die nähere Kenntnis ihrer Zusammensetzung ist für den vorliegenden Zweck nicht erforderlich.

Das Desmosit wurde von der Luftkriegsakademie (Regierungsbaurat Dr. Weber) wegen seiner schlechten Benetzbarkeit durch anorganische Flüssigkeiten als Isolierstoff für GM_1 -Behälter vorgeschlagen. Die Versuchsanordnung ist aus der Skizze 1 zu ersehen. Auf einem Rohrstützen lag ein Eisenblech von meist 2 mm Dicke. Darauf stand ein Rohrstützen von 250 ccm Inhalt, 5 mm Wandstärke, 124 mm Höhe, 50 mm innerem Durchmesser, der mit den zu prüfenden Mischungen gefüllt war und jeweils mit einer durchbohrten Eisenplatte von 10 mm Dicke abgedeckt war. Initiiert wurde mit einer durch die Plattenbohrung eingeführten Sprengkapsel Nr. 8. Die Wirkung wurde photographisch festgehalten und soweit möglich in den Tabellen zahlenmäßig erfasst. Die Reihenfolge der Bilder und die Angaben der Tabellen 1 - 5 sind nach steigendem Prozentgehalt der Mischungen an verbrennbaren Substanzen geordnet (Spalte 6 der Tab. 1 - 5). In der Spalte davor sind die Ladedichten Δ in g/l angegeben. Die 2. bis 4. Spalte enthalten die Gesamtfüllung und die Einzelmengen in Gramm. In der 7. Spalte gibt das Zeichen + an, daß eine Explosion stattgefunden hat; st heißt stark. Durch die Wirkung einer Explosion wurde das Eisenblech, auf dem der Stützen stand, jeweils mehr oder weniger eingebeult oder durchschlagen. Die Einbeulungen in ccm bzw. der Durchschlag sind in der 8. Spalte eingetragen. Mit der Bezeichnung „st Knall“ soll gesagt werden, daß eine Explosion noch stattgefunden hat, bei der ein schußfählicher Knall zu hören war, der eindeutig viel stärker war als der Knall der detonierenden Sprengkapsel allein. In der vorletzten Spalte der Tabelle ist das mittlere Gewicht der bei den Versuchen erhaltenen Splitter des eisernen Rohrstützens angegeben. Das Gesamtgewicht der jeweils gesammelten Splitter betrug 30 - 100 % des entsprechenden Gewichtes des zerlegten Eisenstützens.

Beim Vergleich dieser Zahlen untereinander ist zu be-

achten, daß im Augenblick der Zerlegung die Temperatur und damit auch die Zähigkeit des Materials sehr verschieden sein kann. Daher kommt es, daß z.B. bei Versuch Nr. 1 der Tabelle 1, bei dem die Temperatur der Wand des Stützens etwa -85° war, bei einer Füllung mit 3 g Iporka und 189 g GM_1 wegen der bei der tiefen Temperatur großen Sprödigkeit des Eisens ein kleineres mittleres Splittergewicht erhalten wurde, als z.B. bei Versuch 3 mit 3 g Iporka und nur 12 g GM_1 , bei dem der sprengfertige Eisenstützen mit bloßer Hand angefaßt werden konnte, wobei jedoch die Zähigkeit des Eisens viel größer war. Daß bei Versuch 3 die Explosionswirkung tatsächlich größer war als bei Versuch 1, ist aber einwandfrei außer durch den stärkeren Knall, durch den Vergleich der Einbeulungszahlen festzustellen.

Die Frage, ob jeweils eine Explosion oder Detonation der Füllung des Eisenstützens erfolgte, ist belanglos, zumal die Wirkungen, um die es sich handelt, aus den Bildern und aus den zahlenmäßigen Angaben deutlich genug zu ersehen sind.

Zur Herstellung der verschiedenen Mischungsverhältnisse wurde der mit einem passenden Zylinder aus dem betreffenden Isolierstoff gefüllte Eisenstützen mit GM_1 vollständig aufgefüllt. Am Mantel dieser Zylinder waren einige Längsrillen angebracht, die die vollständige Auffüllung des ganzen Stützens mit GM_1 gewährleisten. Die gefüllten Stützen wurden entsprechend abgedeckt und frei stehen gelassen, sodaß GM_1 verdampfen konnte. Durch Wägung wurde der jeweils vorhandene Gehalt an GM_1 festgestellt.

In den Tabellen wird teilweise die Zeit in Minuten angegeben, die vom Einfüllen des GM_1 bis zur Zündung gewartet wurde. Man sieht, daß mit GM_1 getränktes Iporkamaterial nach 100 Minuten seine Explosionsfähigkeit noch nicht vollständig verloren hatte. Auch wenn etwa 30 Minuten lang keine Gewichtsabnahme des gefüllten Eisenstützens mehr festzustellen war, konnte durch Sprengkapselzündung noch ein schußähnlicher Knall bei der Zersetzung des Inhalts des Eisenstützens gehört werden.

Die angegebenen Zeiten gelten nur für die vorliegenden Verhältnisse. Sie können bei größeren Apparaten ganz andere sein.

Aus den Versuchen der Tabelle 1 bis 2 ist zu ersehen, daß

bei ungepreßtem Iporka wegen seines kleinen Raumgewichts und seiner guten Benetzbarkeit und Saugfähigkeit beim Überschütten mit GM_1 der Gehalt an Iporka zunächst unterhalb der Explosionsgrenze liegt, die Mischung also ungefährlicher ist und nach anderen Versuchen auch nicht von innen heraus abbrennen kann. Durch das Verdampfen von GM_1 wird jedoch bald das Gebiet der Explosionsgrenzen erreicht, das außerordentlich weit ist. Beim gepreßten Iporka mit seinem großen Raumgewicht liegt auch beim vollständigen Überschütten mit GM_1 von Anfang an das Mischungsverhältnis innerhalb der Explosionsgrenzen.

Bei Versuch 14 wurde die aus 9 g Iporka und 8 g GM_1 bestehende Füllung des Eisenstutzens mit einem Brückenglühzünder gezündet, wobei diese ruhig unter Kohlebildung abbrannte.

Erstaunlich ist bei den vorstehenden Versuchen die geringe Ladedichte, bis zu der herunter noch Explosionen erhalten wurden. Bei einheitlichen Sprengstoffen sind derartig kleine Ladedichten aus strukturellen Gründen nicht möglich. Wurde jedoch ein gleicher Iporkazylinder so mit einer Acetonlösung von Trinitrotoluol getränkt, daß er nach dem Trocknen 4 - 6 g Sprengstoff in 250cm^3 enthielt, so wurde bei der Zündung des getränkten Iporkazylinders im Eisenstutzen mit Sprengkapsel Nr. 8 ebenfalls eine mit starkem Knall verbundene Explosion eingeleitet.

Die beiden untersuchten Desmositproben ergaben wegen ihres viel größeren Raumgewichtes mit GM_1 auch viel sprengkräftigere Mischungen als das leichte Iporka. Die untere Explosionsgrenze kann bei Desmosit nicht unterschritten werden. Es ist schlecht benetzbar durch GM_1 und wenig kapillaraktiv wirksam für GM_1 , hat aber noch ein zur Bildung explosiver Mischung genügend großes Aufnahmevermögen für GM_1 .

In der Tabelle 6 und den entsprechenden Bildern 25 und 26 ist die Sprengwirkung der Mischung von T-Kohle und GM_1 dargestellt. Wenn in die mit T-Kohle gefüllten Eisenstutzen GM_1 bis zum Überlaufen eingegossen worden war, konnte die so erhaltene Mischung mit der Sprengkapselzündung nicht zur Explosion gebracht werden. Wurde das überschüssige GM_1 jedoch abgeschüttet, sodaß einfach GM_1 -feuchte T-Kohle vorlag, so zeigte die so erhaltene Mischung eine sehr gute Sprengwirkung. Die Tastversuche mit T-Kohle wurden deswegen gemacht, weil Aufbewahrungsgefäße für

tiefsiedende Flüssigkeiten in ihrem Vakuummantel manchmal Absorptionskohle enthalten und solche Gefäße möglicherweise auch für die Aufbewahrung von GM_1 benutzt werden können.

Auf die starke Sprengwirkung von Mischungen von Korkmehl mit GM_1 , über die in dem erwähnten Bericht Angaben zu finden sind, soll hier nur hingewiesen werden.

In der Tabelle 7 und durch die Bilder 27 - 31 sind einige Vergleichsprengungen zusammengestellt, aus denen die Sprengwirkung zu ersehen ist, die man erhält, wenn die Eisenstützen mit flüssigem Propan (Sp. - 45°), mit einer Mischung von flüssigem Propan und festem Kohlendioxyd (Sp. - 79°) oder auch mit GM_1 gefüllt sind und in ihnen unter gleichen Bedingungen wie sonst eine Sprengkapsel Nr. 3 gezündet wird. Die Eisenstützen waren hierbei, wie bei den anderen Versuchen, jeweils mit 10 mm starken Eisenplatten abgedeckt. Der Vergleich dieser Abbildungen mit den Bildern 1 - 24 zeigt noch einmal, wie durch das Zusammentreffen des im drucklos flüssigen Zustande nicht explodierbaren GM_1 mit den betreffenden verbrennbaren Substanzen unzweifelhaft explosive Mischungen sich bilden können.

Die Beschußproben von GM_1 -feuchtem Iporka und Desmosit (Tabelle 8 und Bilder 32 - 34) ergaben bei Mischungsverhältnissen bei denen bei Sprengkapselzündung Explosionen erfolgt waren, bei Beschuß mit 24 mm Vollgeschossen von 120 g Gewicht und etwa 400 m/sec. Auftreffgeschwindigkeit keine Explosion und auch kein Abbrennen. Die beschossenen mit GM_1 -feuchtem Iporka bzw. Desmosit gefüllten Kasten war aus 3 mm starkem Eisenblech hergestellt und hatten 150 mm Höhe, 150 mm Breite und 50 mm Abstand der beschossenen Flächen.

Da die entsprechenden Beschußversuche hier nicht durchgeführt werden können, wäre von der Erprobungsstelle Rechlin zu prüfen, ob derartige Mischungen beim Beschuß mit Sprenggeschossen oder SMK-Munition nicht doch zur Explosion gebracht werden können. Vollkommen mit GM_1 überschüttetes bzw. in GM_1 schwimmendes Iporka dürfte dabei beim Beschuß mit Sprenggeschossen nicht explodieren während bei den anderen Mischungsverhältnissen, bzw. bei gepreßtem Iporka und Desmosit, Explosionen zu erwarten sind, sofern die bei unseren entsprechenden Versuchen mit Sprengkapselzündung vorliegenden Konzentrationen an verbrennbarem Material vorhanden sind.

Madler

Tabelle 1 (Bilder 1-8)

Iporka $\rho = 13-15 \text{ kg/m}^3$

Bild Nr.	Füllung			Ladedichte $\Delta g/l$	% Ip.	Expl.	Wirksmaß in cm^3	Mittl. Splittergew. l. g	Minut nach d. Füllun
	Gesamtmenge in g	Ip. in g	GM ₁ in g						
1	192	3	189	770	1,56	+	45	40,6	2
2	101	3	98	404	3,00	+ st.	255	199,0	35
3	15	3	12	60	20,00	+ "	265	248,3	46
4	9	3	6	36	33,30	+ "	208	360,0	71
5	6	3	3	24	50,00	st. Knall	55	k. Z. ⁺⁾	85
6	5	3	2	20	60,00	" "	45	" "	
7	4	3	1	16	75,00	" "	35	" "	130
8	4	3	1	16	75,00	" "	-	" "	125

⁺⁾ k. Z. = keine Zer

Tabelle 2 (Bilder 9-15)

Spezial-Iporka $\rho = 35-40 \text{ kg/m}^3$

Bild Nr.	Füllung			Ladedichte $\Delta g/l$	% Ip.	Expl.	Wirksmaß in cm^3	Mittl. Splittergew. l. g	Minut nach Füllun
	Gesamtmenge in g	Ip. in g	GM ₁ in g						
9	299	9	290	1198	3	+ ?	-	73,2	10
10	110	9	101	440	8,15	+ st.	D.	93,1	28
11	99	9	90	396	9,1	+ "	250	90,6	
12	32	9	23	128	28,2	+ "	D. teilw.	42,0	45
13	15	9	7	60	53,5	+ "	285	340,0	60
14 ⁺⁾	17	9	8	68	53,0	-	-	k. Z.	53
15	9	9	0,0	36	100,0	st. Knall	-	k. Z.	120

⁺⁾ Bild 14 mit Glühzünder gezündet, Füllung brannte ab.

Tabelle 3 (Bilder 16-18)

Iporka, gepreßt

Bild Nr.	Füllung			Ladedichte $\Delta g/l$	% Ip.	Expl.	Wirksmaß in cm^3	Mittl. Splittergew. l. g	Minut nach Füllun
	Gesamtmenge in g	Ip. in g	GM ₁ in g						
16	236	20	216	944	8,5	+	105	80	82,2
17	200	40	160	800	20,0		160	16	45,0
18	22	22	0,0	88	100,0	st. Knall	-	88	k. Z.

Tabelle 4 (Bilder 19-22)

Desmosit braun $\rho = 90 - 96 \text{ kg/m}^3$

Bild Nr.	Füllung			Ladedichte $\Delta \text{g/l}$	% Desm.	Expl.	Wirkgsmaß in cm^3	Mittl. Splittergew. i. g	Minut. nach d. Füllg.
	Gesamtmenge in g	Desm. in g	GM ₁ in g						
19 ^{†)}	60	10	50	240	16,7	+st	D	34,2	
20	134,5	24,5	110	538	18,2	+st	D	29,6	
21	110,0	25,0	85	440	22,7	+st	D	25,2	
22	20,0	20,0	0,0	80	100,0	st. Quali	-	k.Z.	33

†) Bild 19 $\rho = 40 \text{ kg/m}^3$

Tabelle 5 (Bilder 23-24)

Desmosit weiß $\rho = 80 - 85 \text{ kg/m}^3$

Bild Nr.	Füllung			Ladedichte $\Delta \text{g/l}$	% Desm.	Expl.	Wirkgsmaß in cm^3	Mittl. Splittergew. i. g	Minut. nach d. Füllg.
	Gesamtmenge in g	Desm. in g	GM ₁ in g						
23	90	16	74	360	17,8	+st	D	22,5	3
24	50	15	35	200	30,0	+st	D	40,6	38

Tabelle 6 (Bilder 25-26)

T-Kohle GM₁-feucht

Bild Nr.	T-Kohle	Füllung	Expl.	Wirkgsmaß in cm^3	Mittl. Splittergew. i. g
25	95	T-Kohle GM ₁ -feucht	+st	D	38,2
26	99	" " " "	+	315	35,8

T a b e l l e 4 (Bilder 19-22)

Desmosit braun $\rho = 90 - 96 \text{ kg/m}^3$

Bild Nr.	Füllung			Ladedichte $\Delta g/l$	%	Expl.	Wirkgsmaß in cm^3	Mittl. Splittergew. i. g	Minut. nach d. Füllg.
	Gesamtmenge in g	Desm. in g	GM ₁ in g						
19 ^{†)}	60	10	50	240	16,7	+st	D	34,2	
20	134,5	24,5	110	538	18,2	+st	D	29,6	
21	110,0	25,0	85	440	22,7	+st	D	25,2	
22	20,0	20,0	0,0	80	100,0	st. Ball	-	k.z.	33

^{†)} Bild 19 $\rho = 40 \text{ kg/m}^3$

T a b e l l e 5 (Bilder 23-24)

Desmosit weiß $\rho = 80 - 85 \text{ kg/m}^3$

Bild Nr.	Füllung			Ladedichte $\Delta g/l$	%	Expl.	Wirkgsmaß in cm^3	Mittl. Splittergew. i. g	Minut. nach d. Füllg.
	Gesamtmenge in g	Desm. in g	GM ₁ in g						
23	90	16	74	360	17,8	+st	D	22,5	3
24	50	15	35	200	30,0	+st	D	40,6	38

T a b e l l e 6 (Bilder 25-26)

T-Kohle GM₁-feucht

Bild Nr.	T-Kohle	Füllung	Expl.	Wirkgsmaß in cm^3	Mittl. Splittergew. i. g
25	95	T-Kohle GM ₁ -feucht	+st	D	38,2
26	99	" " " "	+	315	35,8

Tabelle 7 (Bilder 27-31)

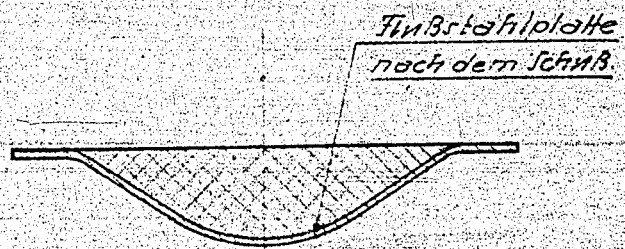
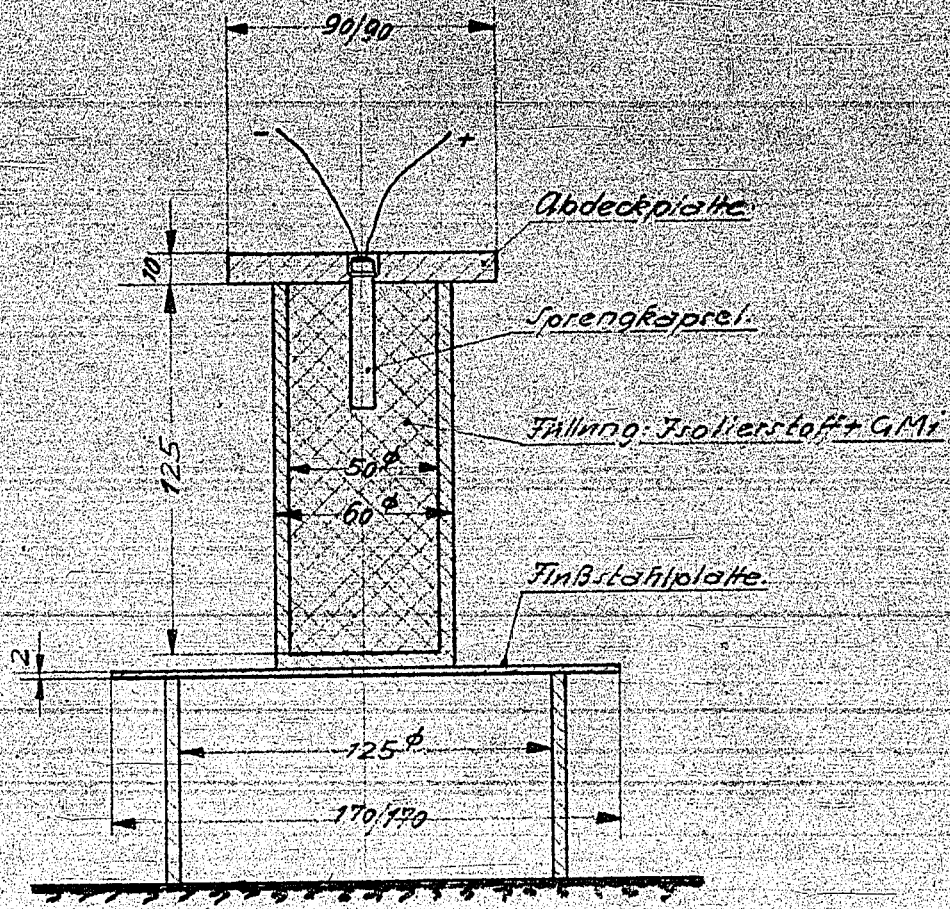
Vergleichs-Sprengungen

Bild Nr.	Füllung	Zündg. Sprgk. Nr. 8	Expl.	Wrkgs- maß in cm ³	Mittl. Splitter- gew. in g
27	flüss. Propan -45°C	8	-	-	323,0
28	" " +CO ₂ -79°C	8	-	-	302,5
29	GM ₁ - 87°C	8	-	-	157,0
30	" - 87°C	8	-	-	160,0
31	" - 87°C	8	-	-	290,0

Tabelle 8 (Bilder 32-34)

Beschußproben

Bild Nr.	Füllung			Lade- dichte kg/l	Isolier- stoff	Expl.
	Gesamtmenge in g	Isolierstoff in g	GM ₁ in g			
32	145	14 Ip.	131	129	9,65	-
33	38	13 "	25	338	34,2	-
34	304	75 Deum.	229	270	24,7	-



Skizze 1.

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

Op. 9.1142. *Stempel* H

76.V. 345

Iporka $\rho = 13 - 15 \text{ kg/m}^3$

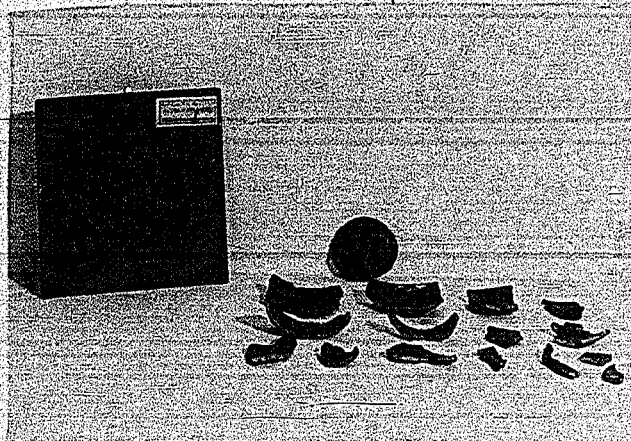


Bild 1.

192 g Füllg. 3 g Ip., 189 g GM₁
 $\Delta = 770 \text{ g/l}$, 1,56 % Ip.,
Expl. 45 cm³.

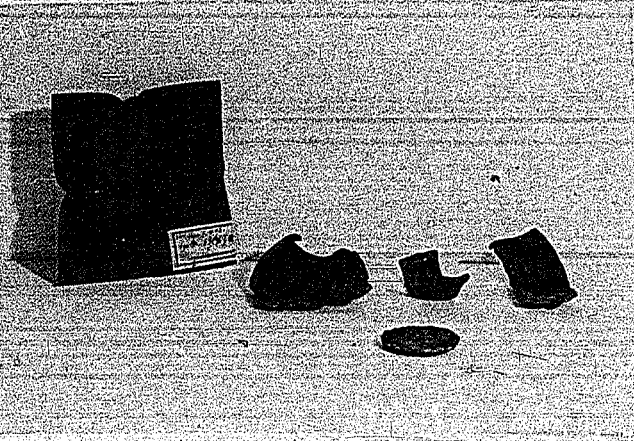


Bild 2.

101 g Füllg: 3 g Ip., 98 g GM₁
 $\Delta = 404 \text{ g/l}$, 3 % Ip.
st. Expl. 255 cm³.

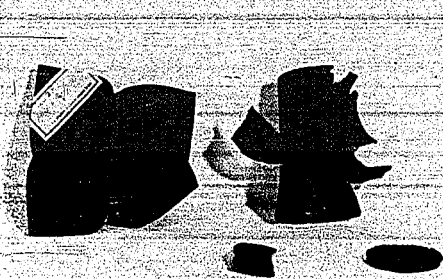


Bild 3.

6 g Füllg: 3 g Ip., 12 g GM₁
 $\Delta = 60 \text{ g/l}$, 20 % Ip.
Expl. 265 cm³.



Bild 4.

9 g Füllg: 3 g Ip., 6 g GM₁
 $\Delta = 36 \text{ g/l}$, 33,3 % Ip.
st. Expl. 208 cm³.

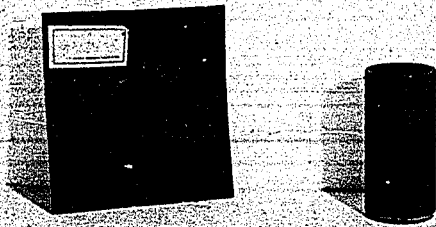


Bild 5.

6 g Füllg: 3 g Ip., 3 g GM₁
 $\Delta = 24 \text{ g/l}$, 50 % Ip.
Expl. 55 cm³.

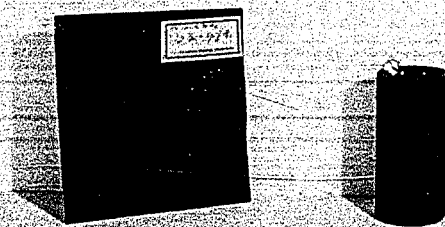


Bild 6.

5 g Füllg. 3 g Ip., 2 g GM₁
 $\Delta = 20 \text{ g/l}$, 60 % Ip.
Expl. 45 cm³.

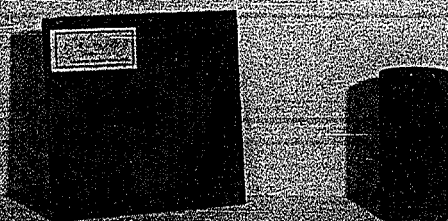
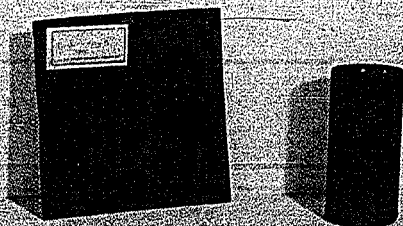


Bild 7.

4 g Füllg: 3 g Ip., 1 g GM₁
Δ = 16 g/l, 75 % Ip.
st. Knall 35 cm³.

Bild 8.

4 g Füllg: 3 g Ip., 2 g GM₁
Δ = 16 g/l, 75 % Ip.
st. Knall 10 cm³.

Spezial-Iporka 35 - 40 kg/m³.

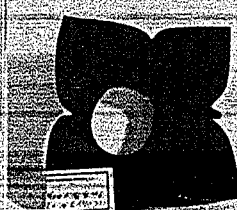


Bild 9.

2. Füllg: 9 g Ip., 290 g GM₁
1198 g/l, 3 % Ip.
E: ?

Bild 10.

110 g Füllg: 9 g Ip., 101 g GM₁
Δ = 440 g/l, 8,15 % Ip.
st. Expl.; Durchschlag.



Bild 11.

99 g Füllg: 9 g Ip., 90 g GM₁
Δ = 396 g/l, 9,1 % Ip.
st. Expl. 250 cm³.

Bild 12.

32 g Füllg: 9 g Ip., 23 g GM₁
Δ = 128 g/l, 28,2 % Ip.
st. Expl.; teilw. Durchschlag.

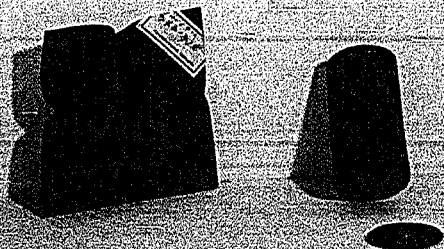


Bild 13.

15 g Füllg: 8 g Ip., 7 g GM₁
 $\Delta = 60 \text{ g/l, } 53,5 \% \text{ Ip.}$
 st. Expl. 285 cm³.



Bild 14.

17 g Füllg: 9 g Ip., 8 g GM₁
 $\Delta = 68 \text{ g/l, } 53 \% \text{ Ip., m. Glühz. gez.}$
 keine Expl.; Ip. brannte ab.



Bild 15.

9 g Füllg: 9 g Ip., 0,0 g GM₁
 $\Delta = 36 \text{ g/l, } 100 \% \text{ Ip.}$
 st. Knall.

Iporka, gepreßt.



Bild 16.

236g Füllg: 20g Ip., $\rho = 80 \text{ kg/m}^3$, 216g GM₁
 $\Delta = 944 \text{ g/l, } 8,5 \% \text{ Ip.}$
 Expl. 105 cm³.

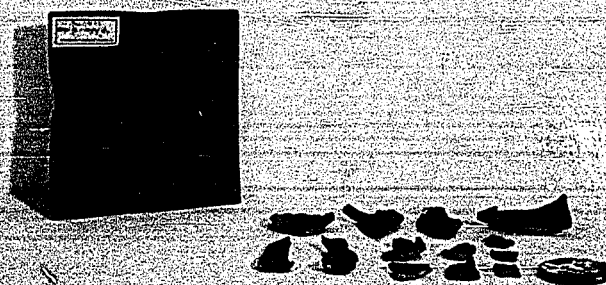


Bild 17.

200g Füllg: 40g Ip., $\rho = 160 \text{ kg/m}^3$, 160g GM₁
 $\Delta = 800 \text{ g/l, } 20 \% \text{ Ip.}$
 Expl. 160 cm³.

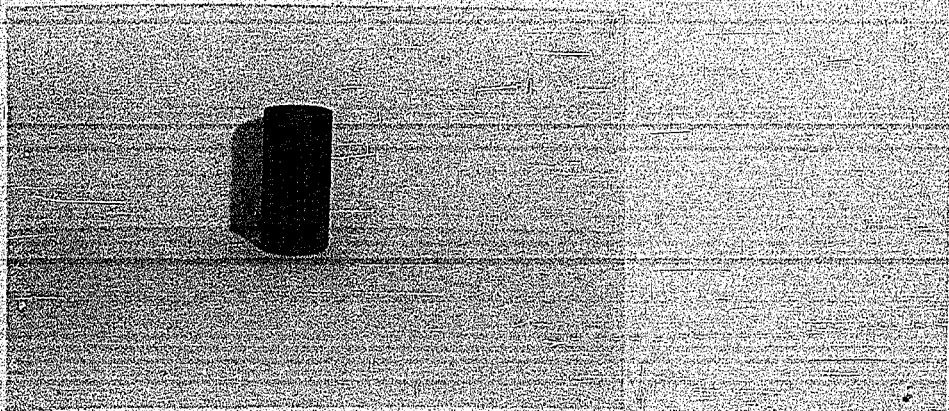


Bild 18.

22g Füllg: 22g Ip. $\rho = 88\text{kg/m}^3$, 0,0GM₁
 $\Delta = 88\text{ g/l}$, 100 % Ip.
st. Knall.

Desmosit braun $\rho = 90 - 96\text{ kg/m}^3$.

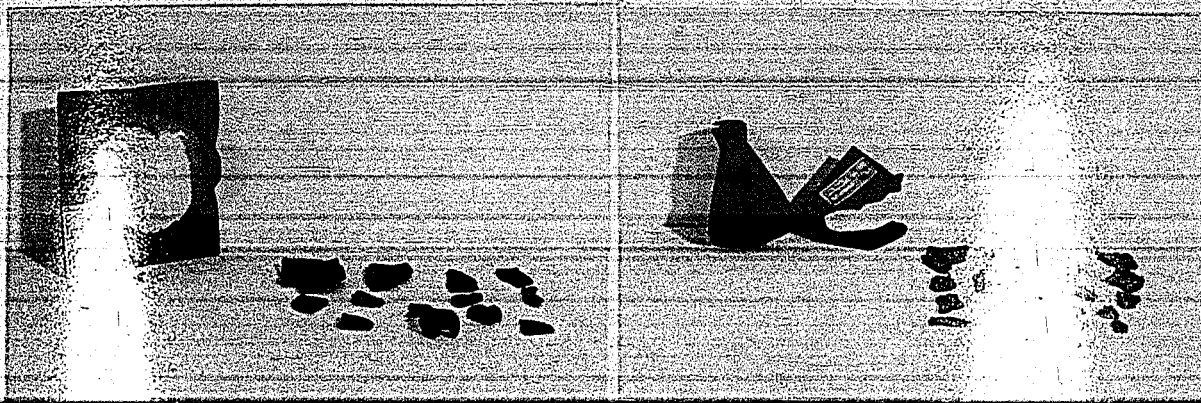


Bild 19.

60 g Füllg: 10 g Desm., 50 g GM₁
 $\Delta = 160\text{ g/l}$, 16,7 % Desm. $\rho = 40\text{kg/m}^3$
st. Expl.; Durchschlag.

Bild 20.

134,5 g Füllg: 24,5 g Desm., 110g GM₁
 $\Delta = 538\text{ g/l}$, 18,2 % Desm.
st. Expl.; Durchschlag.

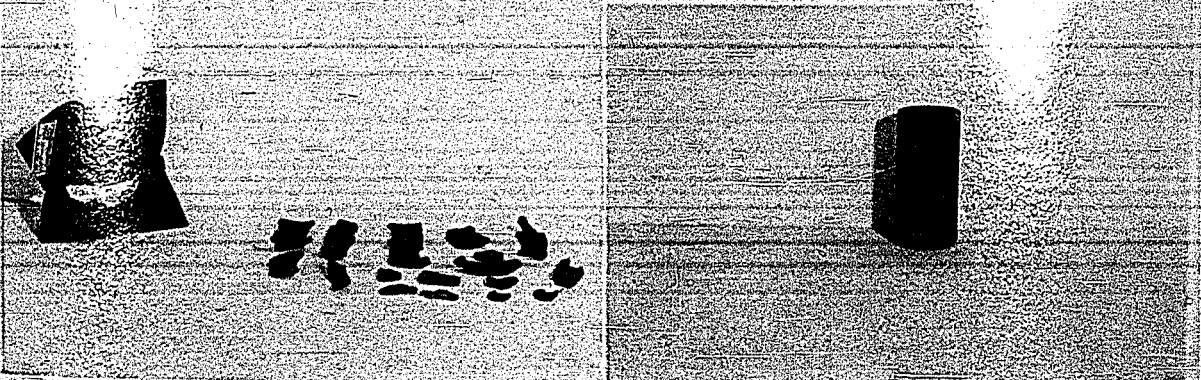


Bild 21.

110 g Füllg: 25 g Desm., 85g GM₁
 $\Delta = 440\text{ g/l}$, 22,7 % Desm.
st. Expl.; Durchschlag.

Bild 22.

20 g Füllg: 20 g Desm., 0,0g GM₁
 $\Delta = 80\text{ g/l}$, 100 % Desm.
st. Knall.

Desmosit weiß $\rho = 80 - 85 \text{ kg/m}^3$



Bild 23.

90 g Füllg: 16 g Desm., 74 g GM_1
 $\Delta = 360 \text{ g/l}$, 17,8 % Desm.
st. Expl; Durchschlag.

Bild 24.

50 g Füllg: 15 g Desm., 35 g GM_1
 $\Delta = 200 \text{ g/l}$, 30 % Desm.
st. Expl; Durchschlag.

T - Kohle



Bild 25.

95 g T-Kohle GM_1 - feucht
st. Expl; Durchschlag.

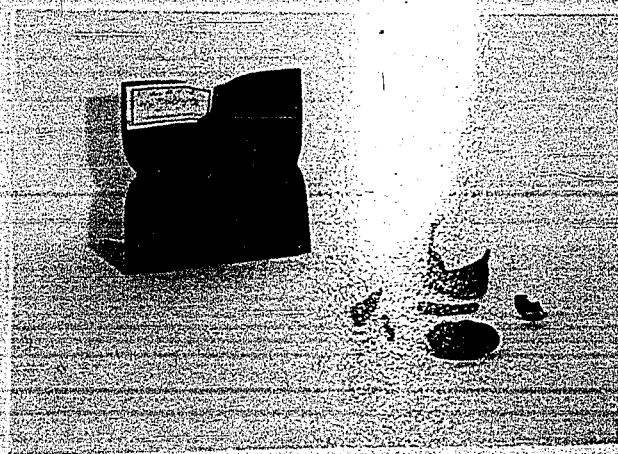


Bild 26.

98 g T-Kohle GM_1 - feucht
st. Expl. 315 cm^3 .

Vergleichs-Sprengungen.

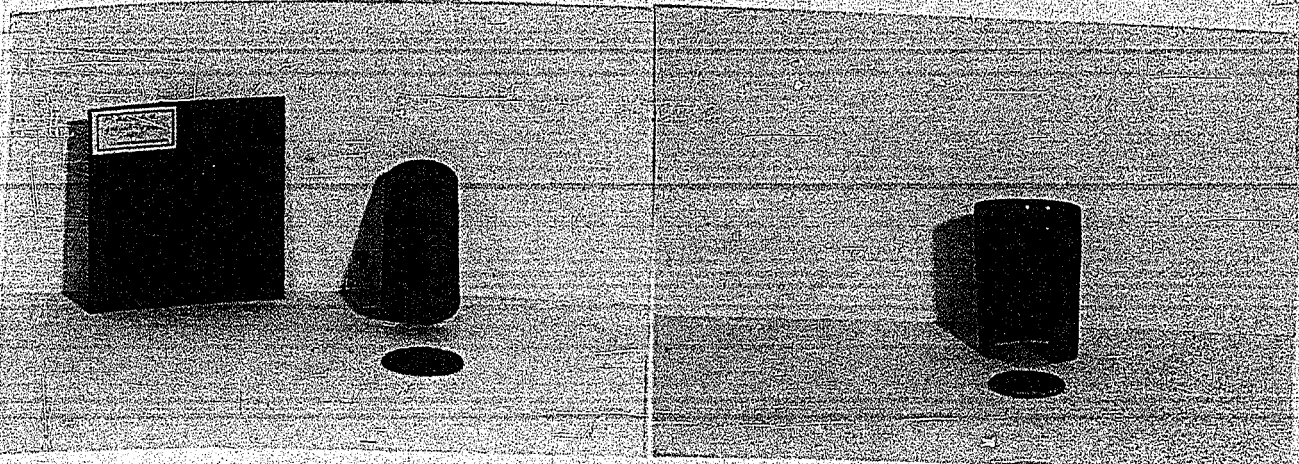


Bild 27.

Füllg: flüss. Propan - 45° C
Zündung Sprgk. Nr.8.

Bild 28.

Füllg: flüss. Propan+CO₂ - 79° C
Zündung Sprgk. Nr.8.

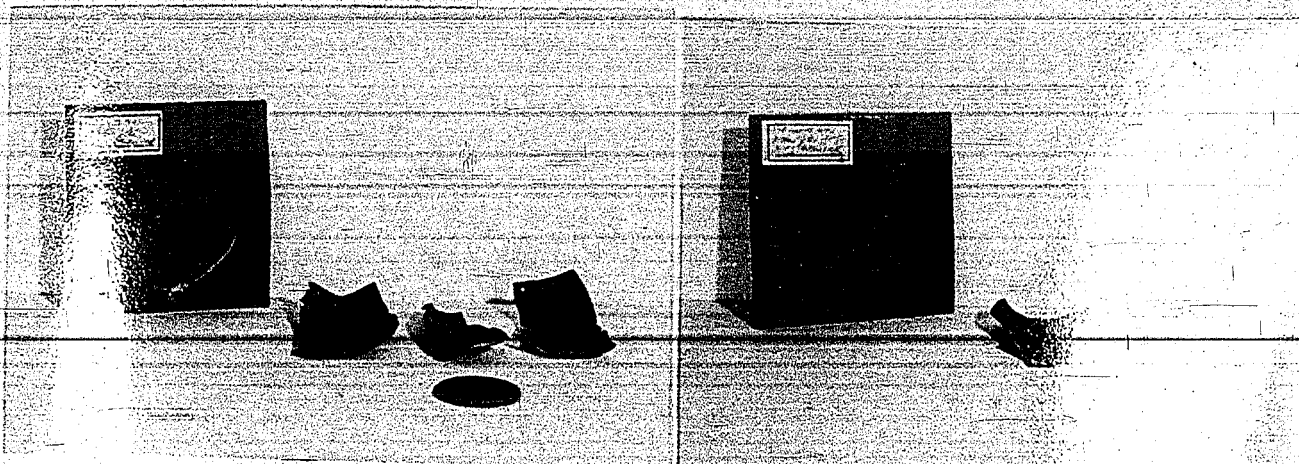


Bild 29.

Füllg: GM₁ - 87° C
Zündung Sprgk. Nr.8.

Bild 30.

Füllg: GM₁ - 87° C
Zündung Sprgk. Nr.8.

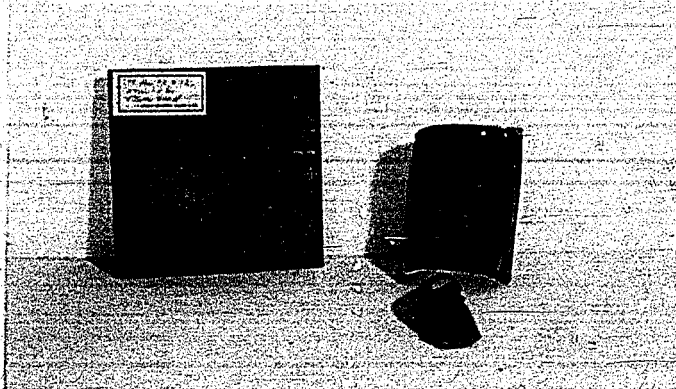


Bild 31.

Füllg: GM₁ - 87° C
Zündung Sprgk. Nr.8.

Beschußproben.

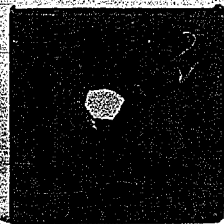


Bild 32.

145 g Füllg: 14 g Ip., 131g GM₁
 $\Delta = 129 \text{ g/l, } 9,65 \% \text{ Ip.,}$
keine Expl.



Bild 33.

38 g Füllg: 13 g Ip., 25 g GM₁
 $\Delta = 338 \text{ g/l, } 34,2 \% \text{ Ip.,}$
keine Expl.

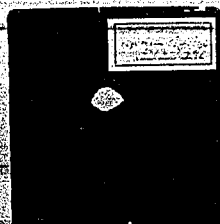
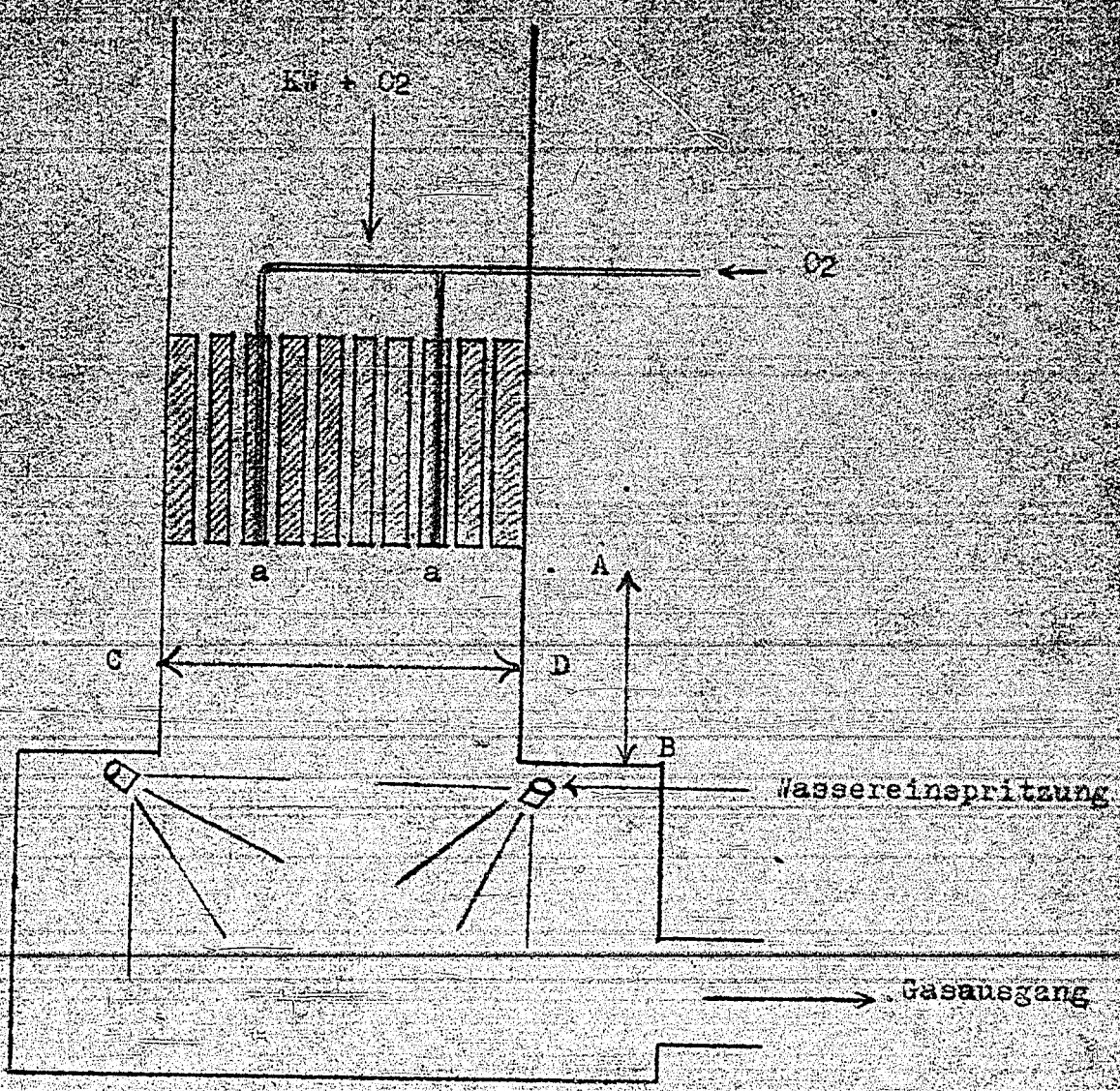


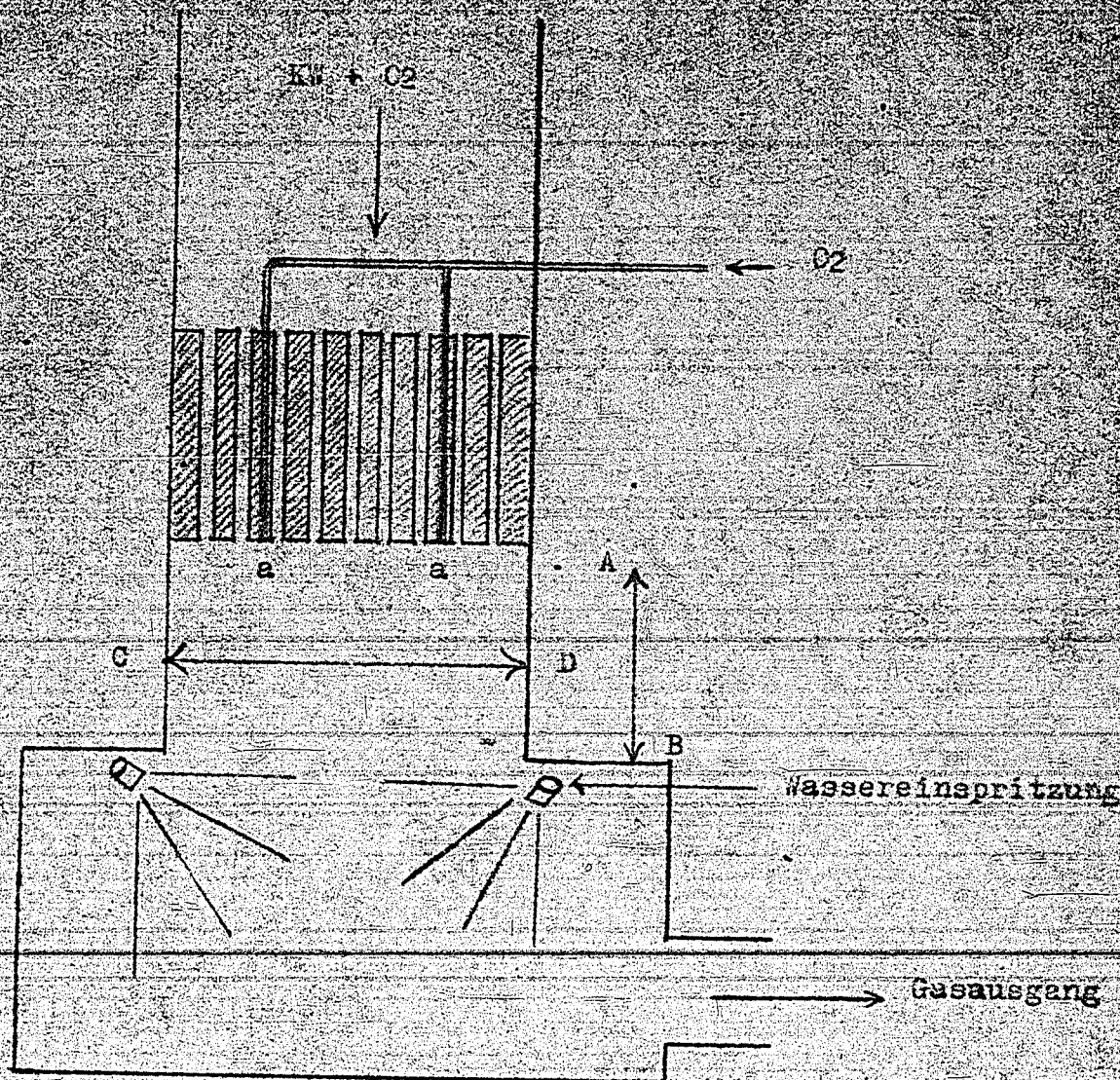
Bild 34.

304 g Füllg: 75 g Desm.br., 229g GM₁
 $\Delta = 270 \text{ g/l, } 24,7 \% \text{ Desm.}$
keine Expl.

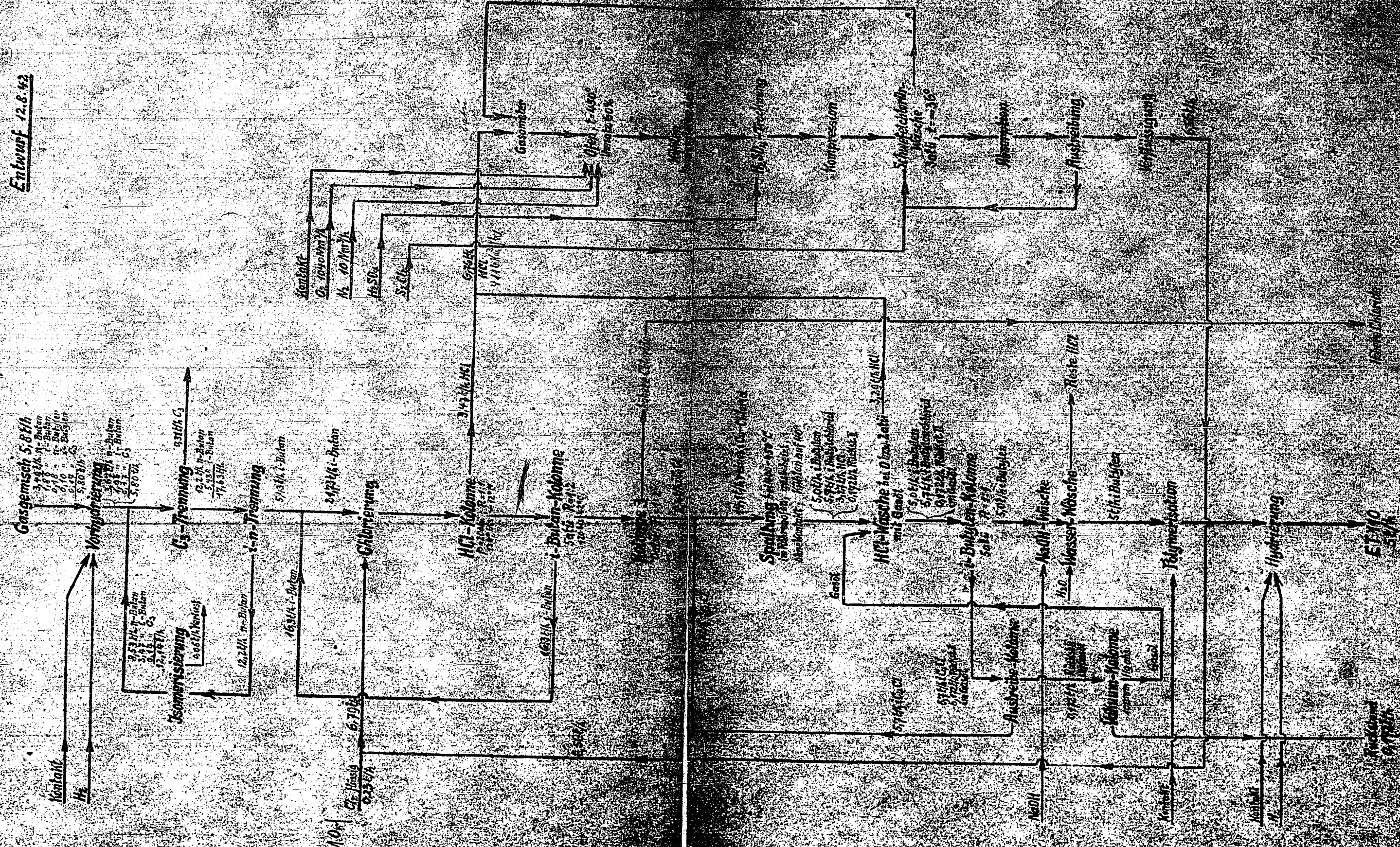
Figur 1



Figur 1



Entwurf 12.8.52



K O D A K S A F E T Y A F I L M A

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

I. G. LUDWIGSHAFEN/RH.
HAUPTLABORATORIUM.

Ludwigshafen a/Rh., den 11. November 1941.
Dr. Nie/b.

Neue Arbeitsgebiete.

Ludwigshafen hat von jeher seine Aufgabe darin gesehen, die chemischen Grundlagen für volkswirtschaftlich bedeutsame Entwicklungsaufgaben zu schaffen.

Die Indigo-Synthese hatte zum Ziel, den Markt von der Einfuhr ausländischer Farbstoffe unabhängig zu machen.

Die Kontaktschwefelsäure hat die Voraussetzung für die neuzeitliche Entwicklung der anorganischen Industrie gebracht und damit auch die der übrigen Chemie nach sich gezogen.

Die Ammoniak-Synthese machte die Ernährung des deutschen Volkes auf eigener Scholle nötig. *möglich*

Die Benzin-Synthese stellte die Versorgung des deutschen Raumes mit diesem unentbehrlichen Material auch für Kriegs- und Krisenzeiten sicher.

Heute stehen neben diesem Problem die Forderung nach Kunststoffen und Kautschuk als hochwertigen Werkstoffen, vor allem in der Flugzeug- und Automobil-Industrie, aber auch für die vielseitigsten Anwendungsgebiete von Gegenständen des täglichen Gebrauchs, der Bekleidungs- und Wohnungs-Industrie, der militärischen Ausrüstung wie vor allem auch als Rohstoffe für die Textilfaser im Vordergrund des Interesses.

In diesen Dienst sind eine Reihe von Synthesen gestellt, die wir seit Jahren hier bearbeiten und die von den einfachsten Grundstoffen ausgehend neue Gebiete erschliessen.

Auf Basis Wasser, Kohle und Kalk sind die Ausgangsmaterialien für die Synthesen, die im folgenden besprochen werden, hauptsächlich Acetylen, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methanol, Formaldehyd, Acetaldehyd.

-/-

Durchschlag

I. Butadien-Synthese.

Auf Basis Acetaldehyd wurde seinerzeit die Butadiensynthese geschaffen, die die Grundlage für die Buna-Produktion in Schkopau und Hülse bildet. Inzwischen ist die Gesamtproduktion in diesen beiden Werken auf etwa 60000 Jahrestonnen herangewachsen und soll über 100000 t erweitert werden. Da auch diese Menge für die Versorgung des grossdeutschen Raumes unzureichend ist, wurde eine Erweiterung auf 180 000 t ins Auge gefasst und zu diesem Zweck die beiden Bunawerke Ludwigshafen und Auschwitz projektiert: Ludwigshafen mit einer Soll-Leistung von 30 000 t, Auschwitz mit 30 000 t und einer Erweiterungsmöglichkeit auf 50 000 t.

Bei der Frage, auf welches Verfahren man die neuen Werke stellen sollte, war Ludwigshafen in der Lage, dem alten ein neues Verfahren an die Seite zu stellen, das, rein wirtschaftlich gesehen, mit dem alten konkurrieren kann, in chemischer Hinsicht aber eine völlig neue Situation schafft. Anstelle von Acetylen allein geht man von Acetylen und Formaldehyd aus.

Die Entwicklung des Verfahrens seit der Entdeckung der Reaktion im Jahre 1937 hat rasche Fortschritte gemacht. Aus den Erfahrungen des Laboratoriums und Technikums heraus konnte vor anderthalb Jahren bereits eine Apparatur für 2 Tagestonnen Butindiol in Betrieb genommen werden und auf dieser aufbauend die Anlage in Schkopau mit einer Leistung von 12 tato geplant werden, in Schkopau als Standort deshalb, weil Ludwigshafen nicht über genügend Acetylen verfügte.

Die Anlage wurde am 1. November 1941 in Betrieb genommen und hat unsere Erwartungen voll erfüllt. Wir beherrschen die Butindiolreaktion damit in grossen Öfen mit guter Zeitraumausbeute. Auch die Hydrierung mit ihrer hohen Wärmetönung liess sich in befriedigender Weise durchführen. Die Tetrahydrofuranstufe wird in diesen Tagen in Betrieb genommen.

Es hat sich im allgemeinen bestätigt, dass die Butindiol/Butadien-Synthese ausserordentlich einheitlich verläuft und lediglich in der Hydrierstufe geringe Mengen, nämlich 2 % Butanol als Nebenprodukt erhalten werden.

-Im Tetrahydrofuran wurden geringe Mengen 3-Methyltetrahydrofuran
Durchschlag

Tabelle 4.

Butinol-Chemie.

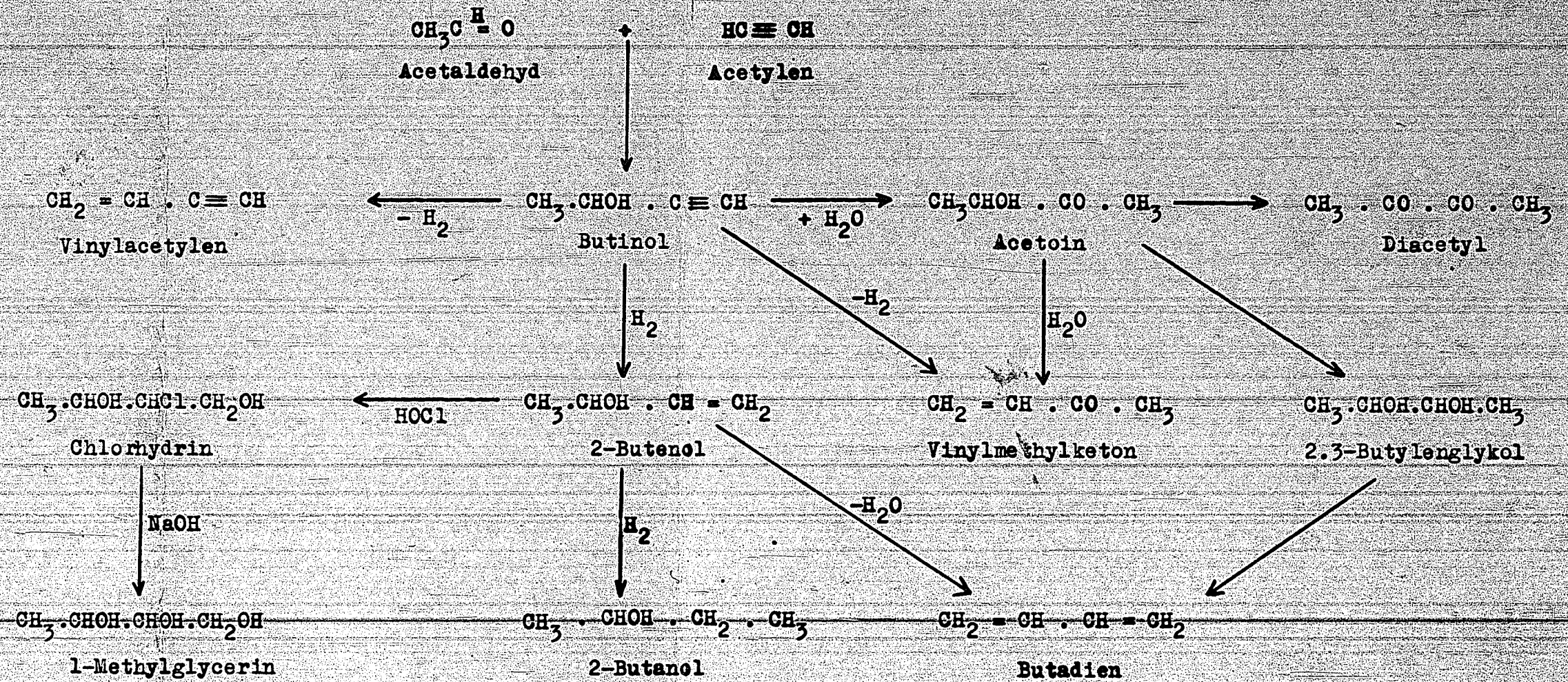
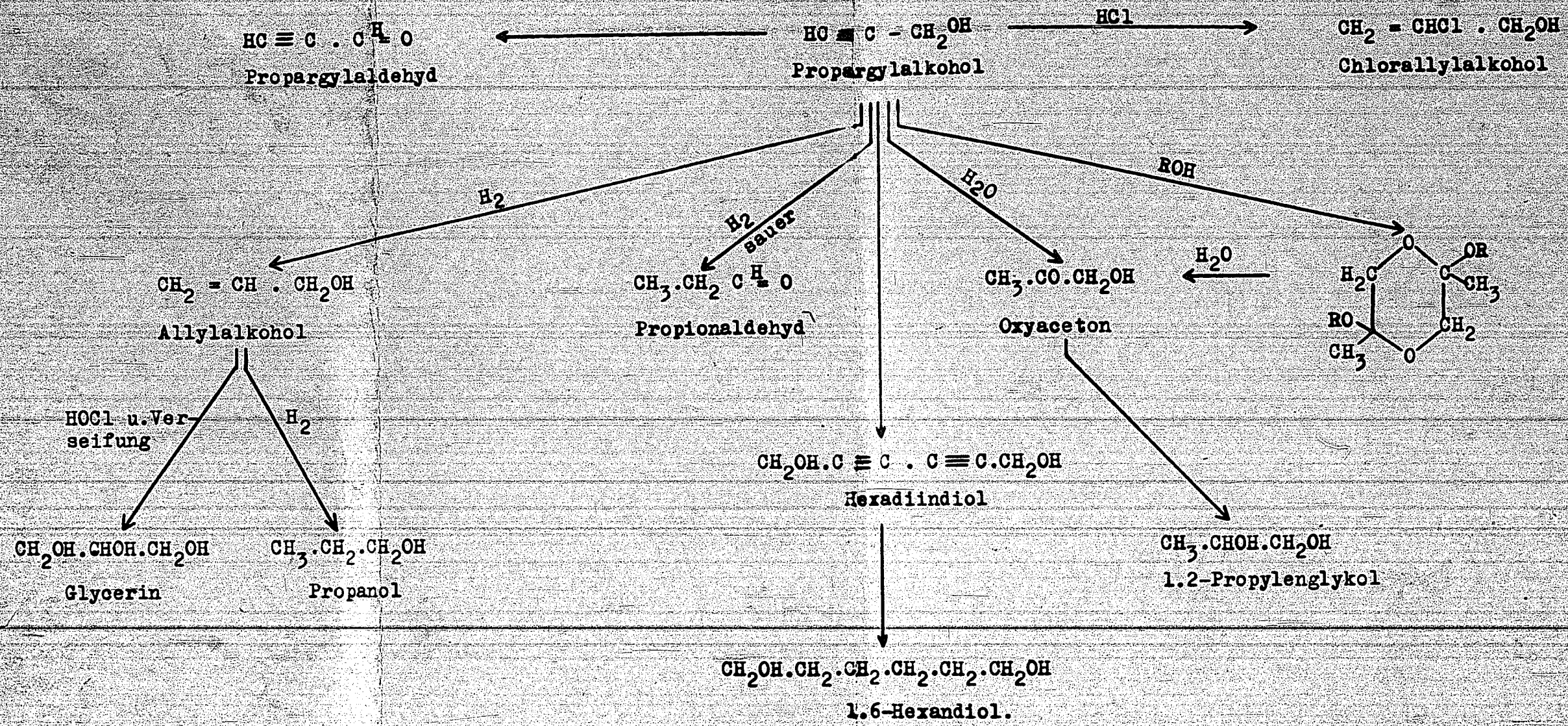


Tabelle 1.

Propargylalkoholchemie.



gefunden.

Die Verbindung kann einerseits dadurch entstanden sein, dass Formaldehyd sich mit Oxybutyraldehyd zum 2-Oxymethyl-4-oxybutyraldehyd aldolisiert, der durch Reduktion in 2-Methyl-1.4-butandiol und schliesslich durch Wasserabspaltung in das 3-Methyltetrahydrofuran übergeht.

Eine wahrscheinlichere Deutung sehen wir aber darin, dass bei der Butindiol-Synthese Formaldehyd auf 1.4-Butindiol unter Bildung von 2-Formylbutandiol-1.4 einwirkt. Dieses wird hydriert zum gesättigten methylsubstituierten Diol und geht aller Wahrscheinlichkeit nach durch Wasserabspaltung in 3-Methyltetrahydrofuran über.

Dieser Hinweis hat uns veranlasst, eine Synthese des Isoprens durch Einwirkung von Formaldehyd auf Butindiol in Angriff zu nehmen, das ja durch H_2O -Abspaltung aus dem 3-Methyltetrahydrofuran erhalten wird. -

Für den Kunststoffchemiker ergibt sich die erfreuliche Tatsache, dass die einzelnen Produkte der Synthese in grösserem Masse zur Verfügung stehen; denn abgesehen von dem Ziel einer Dien-Synthese hat sich der neue Weg ja als eine ergiebige Quelle für eine grosse Anzahl organischer Verbindungen erwiesen, die zum grossen Teil in der Kunststoff-chemie Einsatz finden können.

II. Die Alkinolsynthese als Basis für Kunststoffzwischenprodukte.

Jede der einzelnen fassbaren Zwischenstufen auf dem Wege zum Butadien, es sind dies Propargylalkohol, Butindiol, Butandiol, Butandiol und Tetrahydrofuran, hat sich zum Ausgangspunkt einer weitverzweigten Chemie entwickelt.

A.) Propargylalkohol-Chemie.

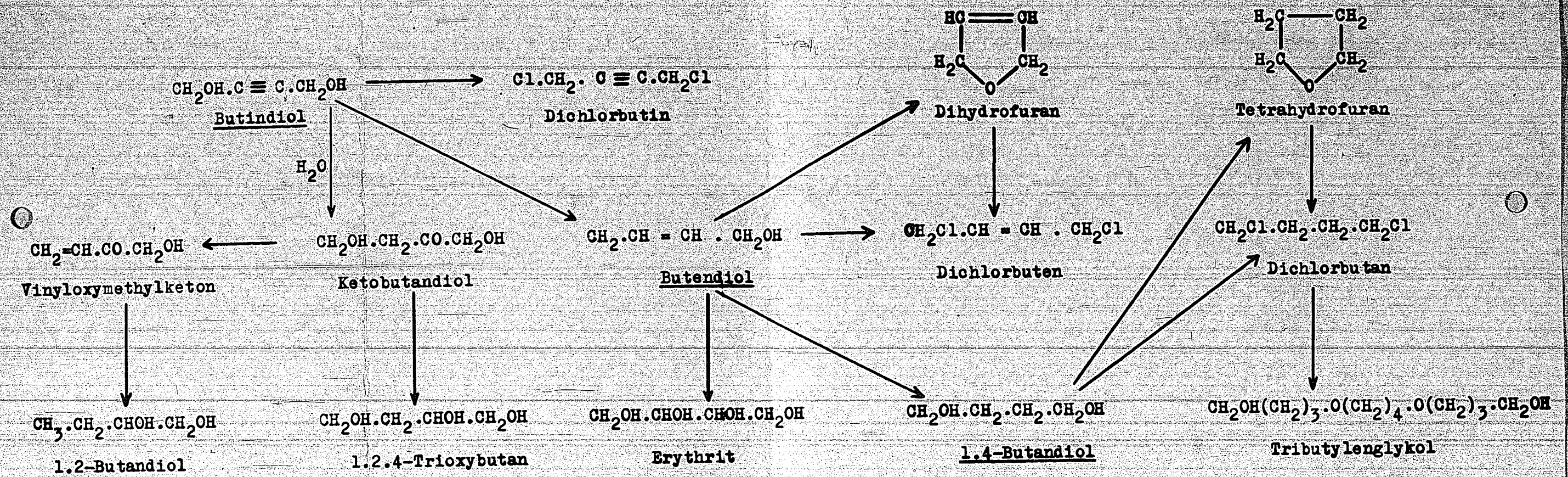
(Siehe Tabelle 1).

Von den Verbindungen der Propargylalkoholchemie sind vor allen Dingen die ungesättigten Derivate zu erwähnen, der Allylalkohol und der Chlorallylalkohol, die durch partielle Hydrierung bzw. HCl - Anlagerung leicht herstellbar sind.

Das 1.6-Hexandiol, das bisher nur durch Reduktion von Adipin-

Durchschlag

Tabelle 2.
Mehrwertige Alkohole.



I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

säureestern zugänglich war, kann nun in der angedeuteten Weise und mit guten Ausbeuten gewonnen werden. Der Propargylalkohol wird mit Sauerstoff in Gegenwart von Kupferchlorür zum Hexadiindiol oxydiert, das Kupfersalz geht dabei in die zweiwertige Stufe über. Einstweilen gelingt es noch nicht, mit katalytischen Mengen Cu oder eines anderen Metalls hohe Ausbeuten des Diols zu erhalten. Versuche dazu sind im Gang.

Mehrwertige Alkohole, wie 1.2-Propylenglykol und Glycerin, werden in glatter Reaktion über Oxyaceton einerseits, über Allylalkohol andererseits dargestellt.

Butindiol interessiert als Ausgangsprodukt einer Reihe von Synthesen, die zu mehrwertigen Alkoholen und zu Dicarbonsäuren führen und für die Chemie der hochmolekularen Kondensationsprodukte von grosser Bedeutung geworden sind.

B.) Mehrwertige Alkohole.

(Siehe Tabelle 2).

In letzter Zeit wurde besonders die Wasseranlagerung an Butindiol bearbeitet, die zu Ketobutandiol und weiter zu dem wertvollen 1.2.4-Butantriol führt.

Die Wasseranlagerung erfolgt ähnlich wie die Acetaldehydsynthese in Gegenwart von Hg-Salzen. Der Vorgang spielt sich in der Weise ab, dass sich eine Anlagerungsverbindung von Hg-Salz und Butindiol bildet, die durch Wasser und Säure zerlegt wird, das frei gewordene Hg-Salz reagiert von neuem so lange, bis alles Butindiol umgesetzt ist.

Die Reaktionstemperatur beträgt ca. 50° . Die Reaktionswärme von ca. 18 kcal/Mol wird durch verdampfendes Wasser abgeführt. Um dies zu begünstigen, wird im Vakuum gearbeitet.

Die Isolierung des Ketobutandiols ist durch die Neigung zu

Durchschlag

Kondensationsreaktionen und zur Wasserabspaltung erschwert. Die Wasserabspaltung führt zu Vinyloxymethylketon und, wie die Tabelle zeigt, durch Hydrierung zum 1.2-Butandiol.

Die wässrige Lösung des Ketobutandiols wird deshalb unmittelbar weiter verarbeitet. Zunächst wird die Lösung neutralisiert und mit Hilfe von Wofatit entsalzt. Die Hydrierung geschieht am besten mit Cu-haltigen Nickelkatalysatoren bei Temperaturen von 40 - 80°.

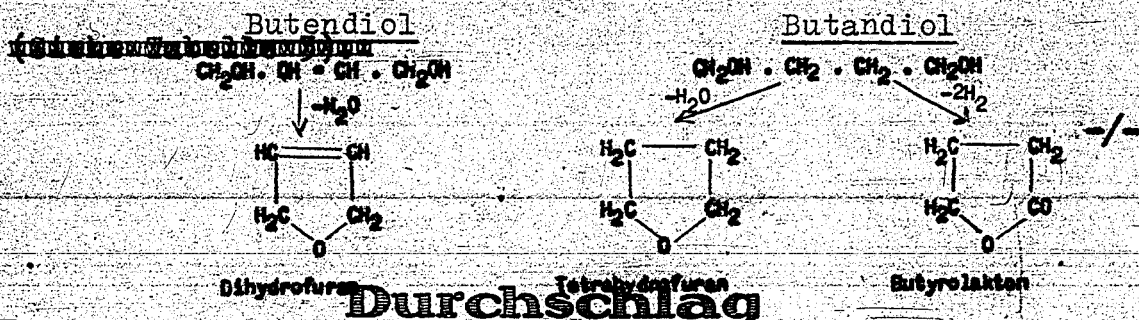
Eine Apparatur mit einer Tagesleistung von ca. 100 kg ist vor kurzem in Betrieb genommen worden.

An höherwertigen Alkoholen sind ausserdem der Erythrit und Polyglykoläther mit C₄-Ketten zu erwähnen.

Die Darstellung des Erythrits aus Butandiol erfolgt durch Anlagerung von unterchloriger Säure und Verseifung. Die Chlorierung erfolgt in 10%iger Lösung und unter Kühlung bei 20°, weil sonst Zersetzung eintritt. Die Trennung von Salz und Erythrit wird mit Butanol bzw. Xylol versucht, die Destillation ist noch nicht einwandfrei gelöst.

Glykoläther werden aus 1.4-Butandiol erhalten, indem man die Alkoholate des Butandiols mit Dichlorbutan oder Dichlordibutyläther, einem Nebenprodukt bei der Dichlorbutanherstellung, umsetzt. Man erhält so Tri- und Tetrabutylenglykoläther. Die gleichen Verbindungen müssten auch durch Polymerisation von Tetrahydrofuran erhalten werden. Die Schwierigkeit wird hier darin liegen, die Polymerisation in der gewünschten Stufe festzuhalten.

Über Butandiol und Butandiol, von denen besonders das letztere für Polyurethane eingesetzt werden soll, ist an dieser Stelle bereits berichtet worden. Sie sind vor allem auch Ausgangsprodukte für eine Reihe von Dicarbonsäuren, wobei man die Glykole zunächst in die Furanerivate überführt.



C.) Dicarbonsäuren.

(Siehe Tabelle 3).

1.) Maleinsäure.

Die Maleinsäure, die heute aus Crotonaldehyd noch 1,70 Mk kostet, würde bei günstigerer Preisstellung einen viel weiteren Anwendungsbereich finden. Wir bemühen uns deshalb um zwei Synthesen, die eine, ausgehend von Butendiol über Dihydrofuran, die andere, von Tetrahydrofuran über Bernsteinsäure und deren Anhydrid.

Dihydrofuran wird ähnlich wie Crotonaldehyd mit Luft katalytisch oxydiert. Dabei hat sich gezeigt, dass Dihydrofuran von allen Maleinsäure liefernden Verbindungen (dazu gehören auch Benzol, Naphthalin) die höchsten Ausbeuten gibt, nämlich 75 % d.Th. gegenüber 55 % bei Crotonaldehyd. Man erhält bei dieser Oxydation freie Maleinsäure.

Zum Unterschied davon fällt die Säure bei der anderen Synthese, die von Bernsteinsäureanhydrid ausgeht, als Anhydrid an. Die Dehydrierung erfolgt durch Einleiten von Chlor in geschmolzenes Bernsteinsäureanhydrid. Ein gewisser Nachteil dabei liegt darin, dass 1 % Chlormaleinsäure entsteht, die aber durch Destillation oder Auspressen entfernt werden kann, für viele Zwecke aber kaum stören dürfte.

Die Chlorierung der Maleinsäure lässt sich auch weiter treiben, so dass man die bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Monochlormaleinsäure oder die feste Dichlormaleinsäure erhält.

Durch direkte Oxydation der Maleinsäure oder durch Anlagerung unterchloriger Säure entsteht Weinsäure, jedoch als ein Gemisch von Mesoweinsäure mit Traubensäure. Bei einem Gestehpreis von 80 Pfennig und Verkaufspreis von 1,80 Mk. für die natürliche Weinsäure dürfte die Synthese nicht viel bringen. Ähnliches gilt von der Apfelsäure, die aus dem Ca-Salz der Maleinsäure durch Erhitzen auf 200° entsteht.

2.) Bernsteinsäure.

Für die kontinuierliche Herstellung der Bernsteinsäure aus Tetrahydrofuran ist eine Apparatur für 10 Moto im Bau. Die Säure soll vor allem für Esterherstellung von Luphen BH und für viele Zwecke eingesetzt werden, wo sie gegenüber Adipinsäure Vorteile

-/-

Durchschlag

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

bietet. Z.B. ersetzt man im Linoleum zweckmässig 20 % der Adipinsäure durch Bernsteinsäure.

Zum Unterschied von Cyclohexanol ist Tetrahydrofuran bei viel niedrigeren Temperaturen (25 - 30° gegenüber 60°) mit Salpetersäure oxydierbar. Die Folge davon ist eine bessere Ausnützung der Salpetersäure, von der 75 % regenerierbar ist. Die Ausbeute an Bernsteinsäure beträgt mehr als 95 %.

Die thermische Behandlung der Bernsteinsäure kann so geleitet werden, dass sie zum Bernsteinsäureanhydrid entwässert wird oder unter CO_2 -Abspaltung weiter in Ketopimelinsäure übergeht. Ketopimelinsäure dient zur Herstellung von Polyamid 85 B, das besonders öl- und lösungsmittelbeständig ist und sich als Leder-austauschstoff eignet.

Bernsteinsäureanhydrid entsteht aus der Säure durch Überleiten über Al_2O_3 bei 300° im Vakuum in einer Ausbeute von 95 %. In einer Apparatur, die so gebaut ist, dass Zu- und Ablauf mit barometrischem Gefälle arbeiten, werden wir demnächst 2 - 3 Moto herstellen können.

Wird Bernsteinsäure bei Normaldruck und längere Zeit auf Temperaturen von 250° erhitzt, so spaltet sich CO_2 ab unter Bildung von Ketopimelinsäure, die als Dilakton anfällt. Die Ausbeute beträgt 70 - 80 %.

3.) Säuren ausgehend von Butyrolakton.

Butyrolakton, das aus 1.4-Butandiol durch Dehydrierung in praktisch quantitativer Ausbeute entsteht, ist unter verschiedenen Bedingungen aufspaltbar und liefert eine Reihe interessanter Säuren und deren Derivate.

Mit NaCN geht das Lakton in Cyanbuttersäure über; diese lässt sich zu Glutarsäure verseifen. Die exotherme Reaktion bei der Einwirkung von NaCN auf Butyrolakton beherrscht man durch portionsweises Eintragen des Salzes. Das Alkalisalz wird mit HCl zerlegt, beim Eindampfen kristallisiert die Säure aus. Erhitzt man weiter, so entsteht Glutarimid.

Durchschlag

Durch Umsetzung mit NH_3 erhält man Glutarsäuredinitril, aus diesem durch Reduktion Pentamethylen-diamin. Die Glutarsäure gibt hochwertige Polyamide, sie ist für Kondensationsreaktionen und Veresterungen geeignet.

Mit Alkalihydroxyden spaltet sich Butyrolakton bei $180 - 200^\circ$ auf unter Bildung von Oxybuttersaurem Natrium. Unter Wasserabspaltung entsteht daraus Dipropylätherdicarbonsäure



In analoger Weise bildet sich mit Na_2S anstelle von NaOH aus Butyrolakton Thiodibuttersäure. Der Dibutylester ist ein hervorragender Weichmacher und Elastikator für Buna. Die Säure wird ausserdem für Polyamide und Alkydale Verwendung finden.

Oxydiert man die Thiodibuttersäure mit Chlor, so erhält man Sulfondibuttersäure.

4.) Adipinsäure.

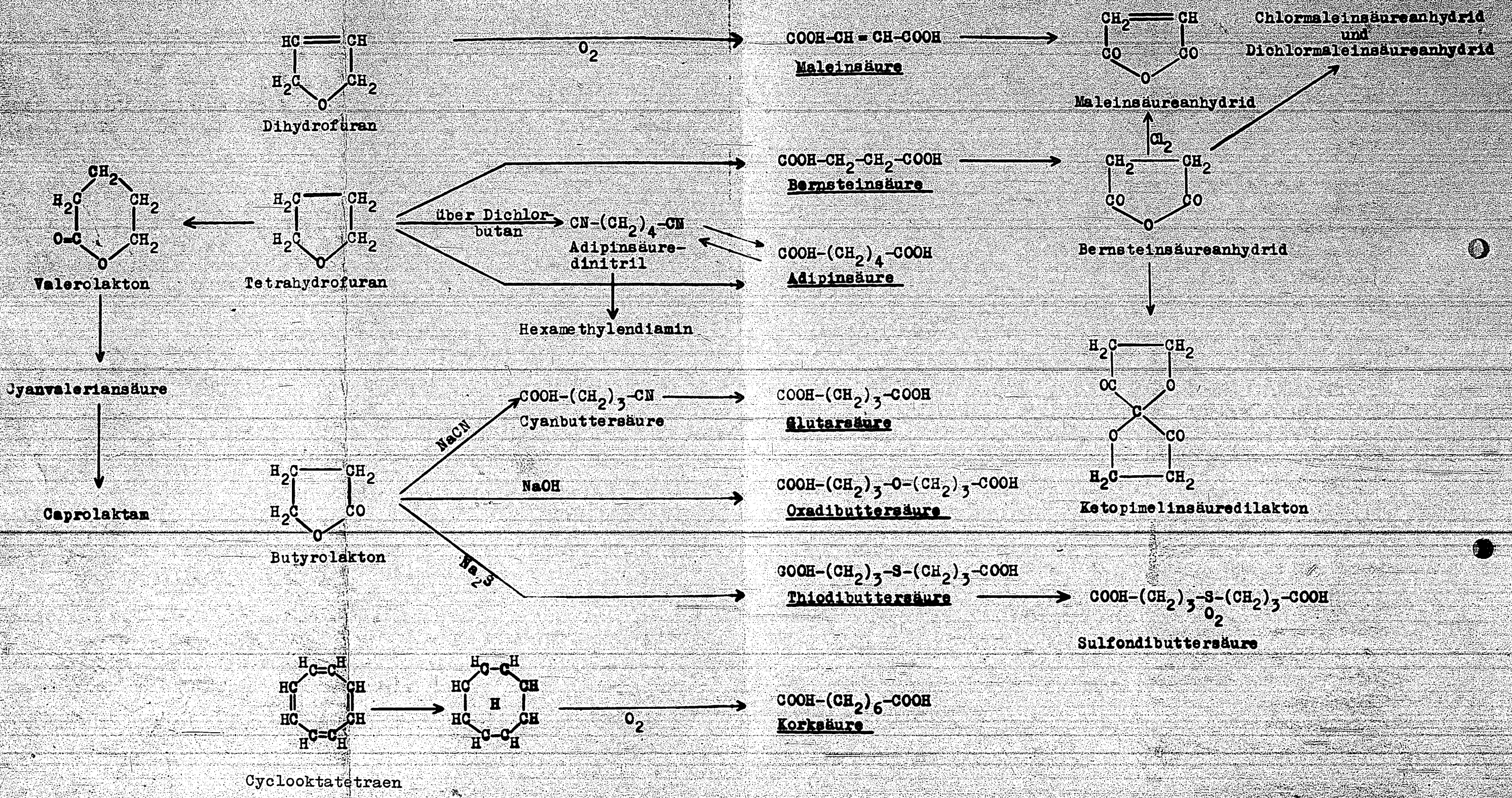
(b) Für die Herstellung dieser wichtigen Säure zeichnen sich heute hauptsächlich zwei Wege ab, der eine auf Phenolbasis, der schon technisch weitgehend entwickelt ist, der andere auf Acetylenbasis aus Tetrahydrofuran. Bei der angespannten Lage auf dem Phenolmarkt kommt dem zweiten Weg erhöhte Bedeutung zu, vor allem auch deshalb, weil der Prozess der Cyclohexanol-Oxydation mit so schlechter Ausnutzung der Salpetersäure verläuft. 70 % des Stickstoffs gehen dabei verloren.

Bei einem Tetrahydrofuran-Preis von Mk. 60.-- / kg und einer Ausbeute von 80 - 90 % ist mit einem Preis von 50 - 60.-- Mk. für die Säure zu rechnen, die gegenwärtig noch 137.-- Mk. bei einem Phenolpreis von 77.-- Mk. kostet.

Die Bildung an Adipinsäure aus Tetrahydrofuran, CO und H_2O , ist mit 72 kcal stark exotherm.

Man arbeitet unter Druck bei 200 Atm. und $250 - 300^\circ$. Als Katalysatoren dienen Ni und geringe Mengen Jod. Die Zeiträumeausbeute bei der Reaktion ist bemerkenswert hoch. Im Ofenaustrag kristalli-

Tabella 3.
C.) Dicarbonsäuren.



siert die gebildete Adipinsäure aus und kann leicht von überschüssigem Tetrahydrofuran abgetrennt werden. Das Tetrahydrofuran, das geringe Mengen $\text{Ni}(\text{CO})_4$ enthält, wird erneut dem Prozess zugeführt. - Geringe Mengen an Nebenprodukten sind Valeriansäure und Valerolakton.

b) Zur Herstellung des Adipinsäuredinitrils kann man in der Weise vorgehen, dass man die Säure mit NH_3 unter Wasserabspaltung umsetzt. Wir haben einen anderen Weg beschrieben, der darin besteht, dass man Tetrahydrofuran in Dichlorbutan überführt und dieses mit NaCN in das Dinitril verwandelt. Eine Apparatur zur Herstellung von 5 Tato Dichlorbutan kann demnächst in Betrieb genommen werden. Über das Verfahren wurde bereits früher berichtet.

Die Umsetzung mit NaCN führen wir nicht mehr in methyllkoholischer Lösung durch, was zur Folge hatte, dass man unter Druck arbeiten musste, sondern mit Adipinsäuredinitril als Lösungsmittel. Dadurch wird die Abführung der hohen Reaktionswärme von 73 kcal/Mol erleichtert-. Um die Korrosion eiserner Apparate zu vermeiden empfiehlt es sich, unter Ausschluss von Feuchtigkeit und mit amphoteren Verbindungen als Puffersubstanzen zu arbeiten.

Wir rechnen mit einem Preis von 1,60 Mk. für das Dinitril bei 60.-- Mk. für Tetrahydrofuran.

D.) Die Reaktion Acetaldehyd + Acetylen.

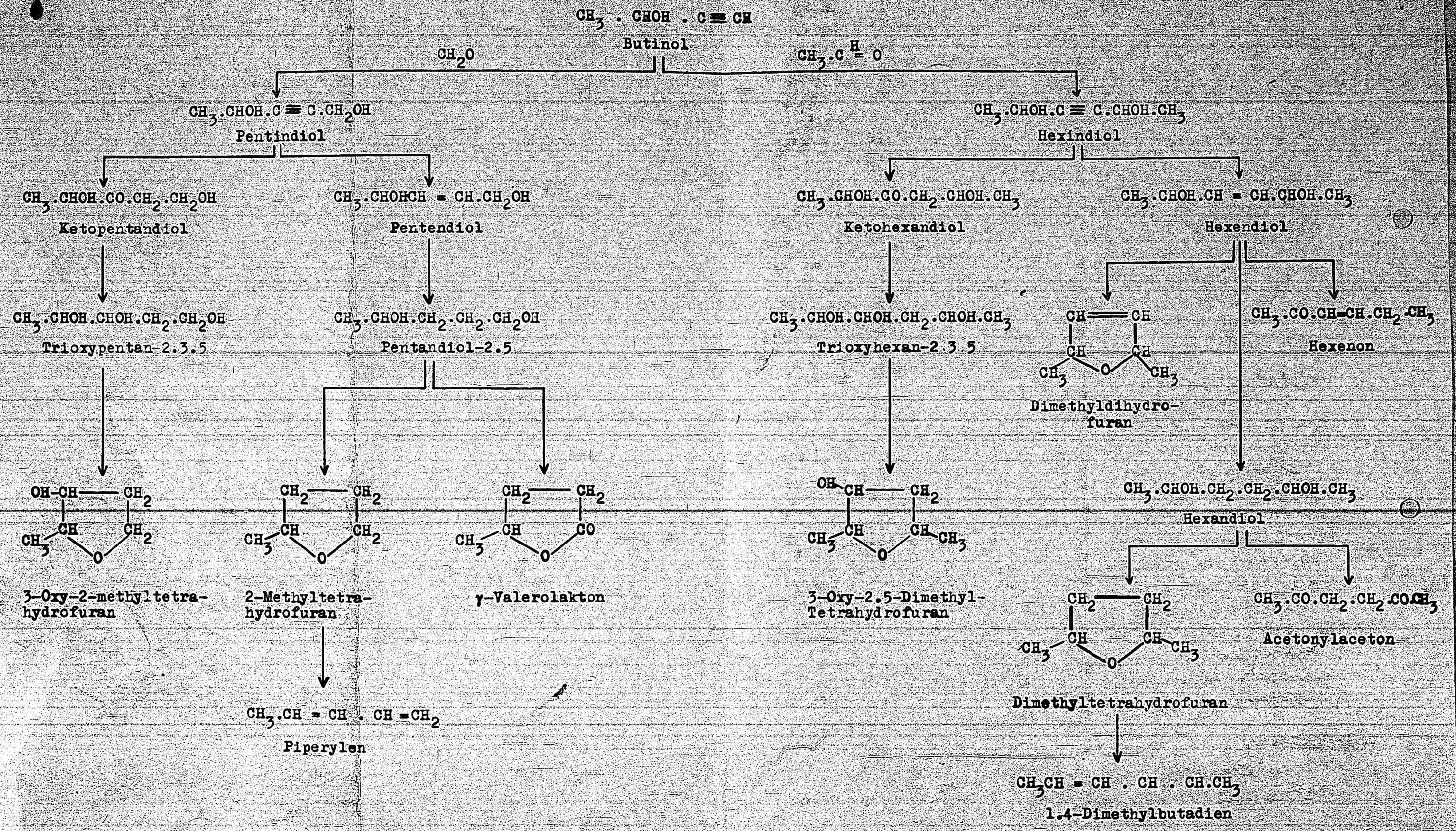
Ähnlich wie Formaldehyd reagiert auch Acetaldehyd mit Acetylen unter dem Einfluss von Kupferacetylid als Katalysator. Man erhält ein Gemisch von Butinol und Hexindiol; doch lässt sich die Reaktion auch so leiten, dass Butinol allein entsteht.

(Siehe Tabelle 4).

Von Butinol ausgehend sind eine Reihe von C_4 -Verbindungen zugänglich, von denen ich das durch partielle Hydrierung erhältliche Butenol erwähne; das Endprodukt der Hydrierung ist sek. Butanol. Butenol lässt sich mit unterchloriger Säure und durch anschließende Verseifung in 1-Methylglycerin überführen.

Tabella 5.

Pentindiol- und Hexindiol-Chemie.



I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

- 10 -

Vinylmethylketon, das bisher nur aus Vinylacetylen praktisch zugänglich war, lässt sich aus Butinol unmittelbar durch Wasserstoffverschiebung mit Hilfe saurer Katalysatoren erhalten. Man kann es auch auf dem Umweg über das Wasseranlagerungsprodukt an Butinol, das Butanolon, herstellen, eine Verbindung, die auch deshalb von Interesse ist, weil sie durch Hydrierung zum 2,3-Butandiol führt. Butanolon lässt sich andererseits durch Dehydrierung in Diacetyl überführen.

Butinol besitzt einen Äthynylrest, den man wieder mit Aldehyden behandeln kann; auf diese Weise gelangt man zu Diolen mit sekundärer Hydroxylgruppe, mit Formaldehyd zum Pentindiol. Analog den schon früher besprochenen Hydrierungs-, Dehydrierungs- und Dehydratisierungsreaktionen verlaufen die Bildung von Pentandiol, von Methyltetrahydrofuran, von Valerolakton und Ketopentandiol glatt und mit guter Ausbeute. Als Endglied der Wasserabspaltung erhält man Piperylen, dessen Darstellung bearbeitet wird.

Hexindiol ist eine bei gewöhnlicher Temperatur schön kristallisierte Verbindung, die man ohne Gefahr einer Zersetzung im Vakuum destillieren kann, was sich in grösseren Mengen mit Butindiol nicht ohne weiteres empfiehlt. Aus der Tabelle 5 ist ersichtlich, wie vielseitig auch vom Hexindiol ausgehend, die Möglichkeiten sind, zu ungesättigten und gesättigten Glykolen, zu Tetrahydrofuran und dimethylsubstituiertem Butadien zu kommen. Vom Dimethyltetrahydrofuran möchte ich nicht unerwähnt lassen, dass es ein ausgezeichnetes ~~Mittel~~ Entwässerungsmittel ist. Es hat die Eigenschaft, mit 15 % Wasser azeotrop zu destillieren. Vergleichsweise enthält das Benzol-Wasser-Azeotrop 1 % Wasser. Weiterhin möchte ich auf das Acetylaceton hinweisen, das bei der Dehydrierung von Hexandiol entsteht. Hier kann infolge der Methylsubstitution in α -Stellung eine Laktonisierung nicht stattfinden, sondern man erhält das Diketon.

III. Vinyläther.

Über die Entwicklung dieser interessanten Körperklasse gibt die nachfolgende Übersicht Aufschluss.

-/-

Produktion der monomeren Vinyläther,

aus	1940	1941 I. - III. Quartal	1941 I. - IV. Quartal voraussicht- lich.
niederen Alkoholen Methanol, Athanol, Isobutanol	2274 t	2916 t	3966 t
höheren Fettalkohole Oktodecyl - Wachs- Kokos-Spermölkoholen	60 t	41 t	56 t
Dekalol	107 t	216 t	296 t
	2441 t		4318 t

Der Hauptanteil der Vinyläther entfällt auf die niedermolekularen Äther. Die Verwendungsgebiete liegen im wesentlichen auf dem Gebiet der Klebstoffe, Streichstoffe und Verdickungsmittel für Kabelöl sowie als Lederöl. Oppanol G, durch Tieftemperaturpolymerisation aus Isobutylvinyläther erhalten, besitzt zum Unterschied von den durch gewöhnliche Blockpolymerisation erhaltenen Produkten einen k-Wert von 100 und darüber und ist infolgedessen auch als Kunststoff für Auskleidungen verwendbar.

Einen breiten Raum nehmen weiter die Emulsionen, die in Mischung mit Acrylestern polymerisiert sind, ein.

Dazu gehören vor allem

Acronal 450	66 Teile Acrylsäureäthylester	<i>120% Spirit 2% Acrylsäure</i>
	20 Teile Vinylisobutyläther	
Acronal 550	50 Teile Vinylisobutyläther	
	50 Teile Acrylsäuremethylester	
Acronal 430	50 Teile Vinylisobutyläther	
	30 Teile Acrylsäuremethylester	
	20 Teile Acrylnitril	

sowie das Festprodukt Vinoflex MP 400 als chemikalienfester, pergutverträglicher Lack.

Infolge Mangel an höheren Alkoholen ist die Produktion an den entsprechenden Äthern nicht gestiegen. Zu ihnen gehören nach der Verwendungsseite hin I.G. Wachs V, Gleitmittel für Igelitrohre, Stockpunktserniedriger.

Durchschlag

-/-

Eine erhebliche Zunahme hat der Dekalolvinyläther erfahren. Dies ist auf seine Bedeutung für Lederimprägnierung als Denso-drin NH und als Ersatz von Dihydroabietinolvinylläther im Membranrotstreifen, der jetzt die Zusammensetzung 80 Teile Isobutylvinyläther und 20 Teile Dekalolvinyläther besitzt, zurückzuführen.

Die wissenschaftliche Weiterentwicklung hat methodisch vor allem eine neue Art der Polymerisation gebracht, die darin besteht, dass man in einen mit Kontaktgas gefüllten Raum den monomeren Vinyläther eindüst. Die Methode bietet die Möglichkeit, den Kontakt gleichmässig zu dosieren und bringt den Vorteil, dass die Äther höherpolymer sind. Beispielsweise besitzt der so hergestellte Dekalolvinyläther einen k-Wert von 51 gegenüber sonst 20.

Durch die verschiedenen bei uns bearbeiteten Reaktionen sind eine Reihe höherer Alkohole zugänglich geworden, die in Vinyläther übergeführt und auf ihre Eignung geprüft wurden.

Äther mit aliphatischen Resten wurden aus Alkoholen, die durch die Oxoreaktion zugänglich waren, hergestellt und vor allem C₆ - C₉ Alkohole geeignet befunden. Sie sind gute Weichharze mit Kautschukverträglichkeit.

Alicyclische Verbindungen, wie Dekalol geben verdüst klare Hartharze, die kautschukverträglich sind. Als besonders geeignet hat sich auch Camphencarbinolvinylläther erwiesen.

Vinyläther mit heterocyclischen Ringen sind vor allem durch die Alkolsynthesen in grösserer Zahl erhältlich,

z.B. Oxy - tetrahydrofuran aus Butantriol
2-Methoxy- " " Methylbutantriol
2.5-Dimethoxy- " " Dimethylbutantriol
Tetrahydrofurfurylvinylläther aus Furfurylalkohol.

Die Äther sind gute Weichharze und sind universell verträglich mit Lackrohstoffen, Nitro-, Benzyl-, Acetylcellulose, mit Polystyrol, Movilith und MP 400 und beanspruchen grosses Interesse.

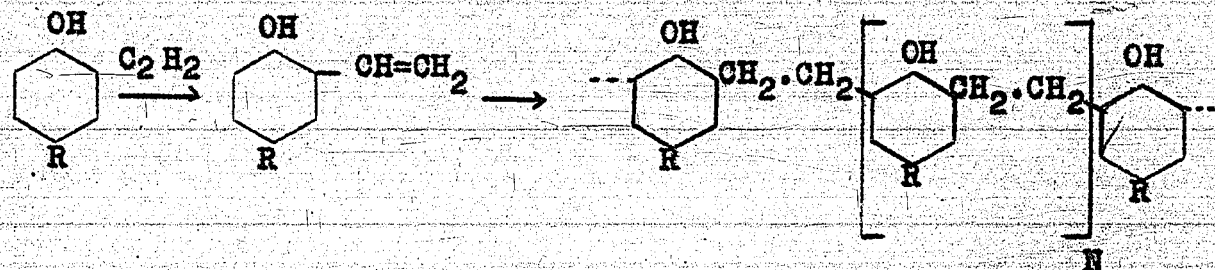
-/-

Erwähnenswert ist noch, dass es neuerdings gelungen ist, Vinyläther in Emulsion mit Vinylacetat zu polymerisieren.

IV. Acetylen und Phenole.

Ausgehend von Phenolen und Acetylen gelang es, in den letzten Jahren, einen neuen Harztyp, die Koresine, zu entwickeln.

Während Phenol und Acetylen mit Alkali Phenylvinyläther bilden, lassen sich die Phenole unter dem Einfluss von Zn- und Cd-Salzen in Harze überführen. Der Vorgang ist so zu erklären, dass zunächst Oxystyrol entsteht, das unter den Reaktionsbedingungen polymerisiert.



In der Formulierung ist das Beispiel eines p-substituierten Phenols gewählt. Mit o-substituiertem Phenol wird die Verknüpfung der Moleküle durch das Acetylen in p-Stellung erfolgen, mit unsubstituiertem Phenol nach beiden Richtungen.

Abhängig von der Phenolkomponente und von der Reaktionstemperatur erhält man Harze verschiedener Qualität.

Substituierte Phenole nehmen mehr Acetylen auf als Phenol selbst analog dem Verhalten bei der Formaldehydkondensation. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit der Kettenlänge der Substituenten ab.

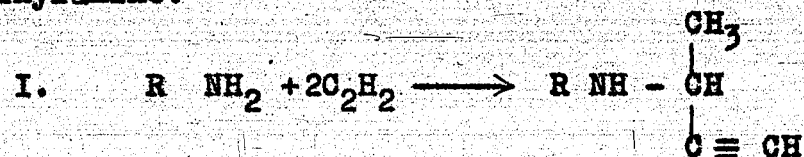
Das am meisten verwendete Harz wird aus p-Butylphenol hergestellt. Dieses Koresin hat sich als Kautschukhilfsstoff beim Konfektionieren von Bunareifen als unentbehrlich erwiesen, es ist darin dem Kolophonium erheblich überlegen. Die Produktion soll auf 100 t erweitert werden.

Daneben werden eine Reihe anderer Phenole, insbesondere das p-Oxystylylcamphan, das von Gersthofen hergestellt wird, herangezogen. Besonders interessant erscheinen auch Versuche, die ihrem Verhalten den Novolaken entsprechenden Phenol-Acetylenharze

durch Zusatz von Hexamethylentetramin zu härten. Man erhält auf diese Weise Mischungen, die sich nach dem Pressverfahren verformen lassen. Schliesslich ist beabsichtigt, mit den Harzen als Lackrohstoffen vorzugehen. Man erhält für diese Zwecke geeignete Produkte durch Kombination von Phenol-Acetylen- mit Alkylphenol-Formaldehydharzen.

V.) Acetylen und Amine.

Es bestehen zwei Möglichkeiten der Einwirkung des Acetylens auf Amine, entweder in Gegenwart von Kupferacetylid, dabei bilden sich Aminobutine, oder von Alkali, dabei erhält man N-Vinylamine.



Die Herstellung der Aminobutine ist mit einer ganzen Reihe von Aminen der aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Reihe durchgeführt worden. Ihre Weiterverarbeitung durch Hydrierung oder durch Umsetzung mit Aldehyden und durch Isomerisation ist im Gange.

Die Vinylierung hat bekanntlich zu dem Vinylcarbazol geführt, das in polymerer Form als Luvican im Handel ist.

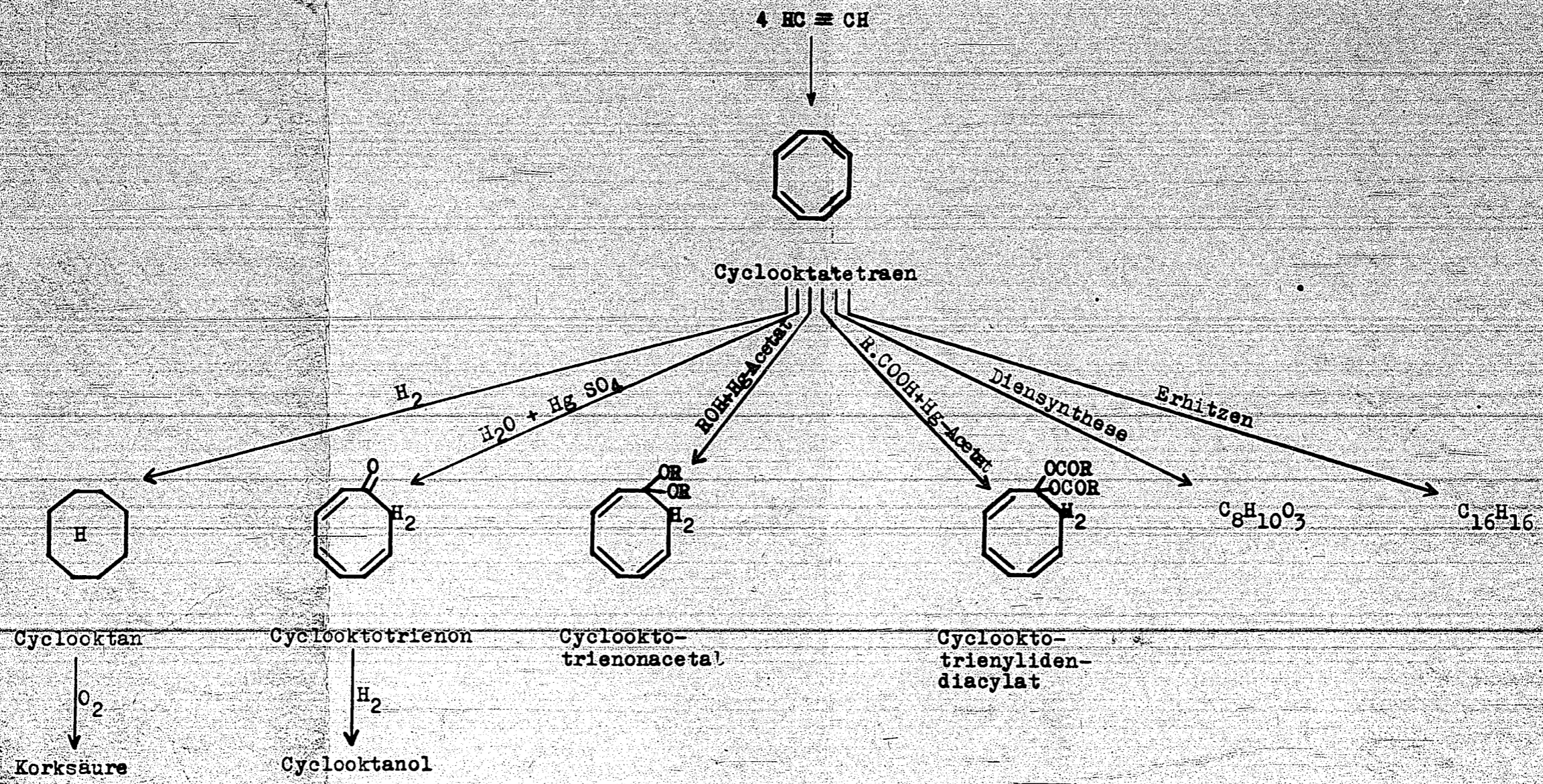
In letzter Zeit hat das ^{aus}Pyrrrolidon und Acetylen mit Pyrrrolidonium als Katalysator erhältliche Vinylpyrrrolidon besonderes Interesse gefunden. Es wird in polymerer Form unter der Bezeichnung Collidon ^{in wässriger Peristollösung} in der Therapie verwendet, auf Grund seiner isotonischen und stimulierenden Eigenschaften.

VI.) Cyclooctatetraen.

WILLSTÄTTER gelang es auf kompliziertem Wege aus dem Alkaloid der Granatbaumrinde, dem Pseudopelletierin das Cyclooctatetraen herzustellen. Die Ausbeuten waren dabei sehr geringfügig. Der

-/-

Tabelle 6:



Körper beanspruchte praktisch nur wissenschaftliches Interesse.

Es war nun überraschend, dass es gelang, diesen Kohlenwasserstoff durch Polymerisation von Acetylen in guter Ausbeute zu erhalten. Zum Unterschied von der pyrogenen Benzolsynthese Berthelots und der Arbeitsweise Nieuwlands, der eine Polymerisation des Acetylen zu Vinyl- und Divinylacetylen erreichte, fasst man hier, die Zwischenprodukte auf dem Wege zum Cupren, die Cyclopolyolefine. Unter geeigneten Bedingungen lässt sich die Reaktion so leiten, dass dabei auch höhere Cyclopolyolefine, wie das blaugefärbte Cyclodekapepten, entstehen.

Die Darstellungsweise für das Cyclooctatetraen ist folgende:

Man leitet Acetylen in Gegenwart eines Lösungsmittels über einen festangeordneten Nickelkatalysator bei Temperaturen von 60-80° und Drucken von 20 Atm. Man erhält eine Lösung, die neben geringen Mengen Harz Cyclooctatetraen enthält. Durch Destillation gewinnt man den Körper in reiner Form. S.P. 142-143°, F.P. -7,4°.

Die Identität des so erhaltenen Cyclooctatetraens mit dem WILLSTÄTTERS ist durch Hydrierung und durch Bestimmung der Ramanspektren sichergestellt.

Die Frage, was diese Verbindung mit der Kunststoffchemie zu tun hat, möchte ich im folgenden kurz behandeln.

Das Cyclooctatetraen ist zufolge seines ungesättigten Charakters polymerisationsfähig. Die Dimerisierung führt zu einem Kohlenwasserstoff der Formel $C_{16}H_{16}$, einem farblosen dickflüssigen Öl vom S.P. 296°. Die unter dem Einfluss von Wärme-Oxydationsmitteln erhaltenen Polymeren hatten bisher harzartigen Charakter. Emulsions- und Mischpolymerisation werden bearbeitet.

Von weiteren Reaktionen, ~~HELVETICA~~ die in der nachfolgenden Übersicht (siehe Tabelle 6) zusammengestellt sind, beanspruchen vor allen Dingen die Hydrierung und die Wasseranlagerung grösseres Interesse. Das durch Hydrierung entstehende Cyclooctan lässt sich oxydieren zur Korksäure, ~~das~~ durch die der Anschluss an die Polyamidchemie gegeben ist. Das durch Anlagerung von Wasser und gleichzeitige Dehydrierung zugängliche Cyclooctatrienon, das mit dem Oxyoctatetraen tautomere ist, kann leicht in das Cyclooctanol übergeführt werden und diese Verbindung ist

Durchschlag

wiederum einer Reihe von Umsetzungen, z.B. Oxydation, Vinylierung u.a. fähig, die den Kunststoffchemiker interessieren.

Versuche, das Cyclooctanon über das Oxim in das entsprechende Laktam überzuführen, sind im Gange.

VII.) Chemie der Acrylsäure und ihrer Derivate.

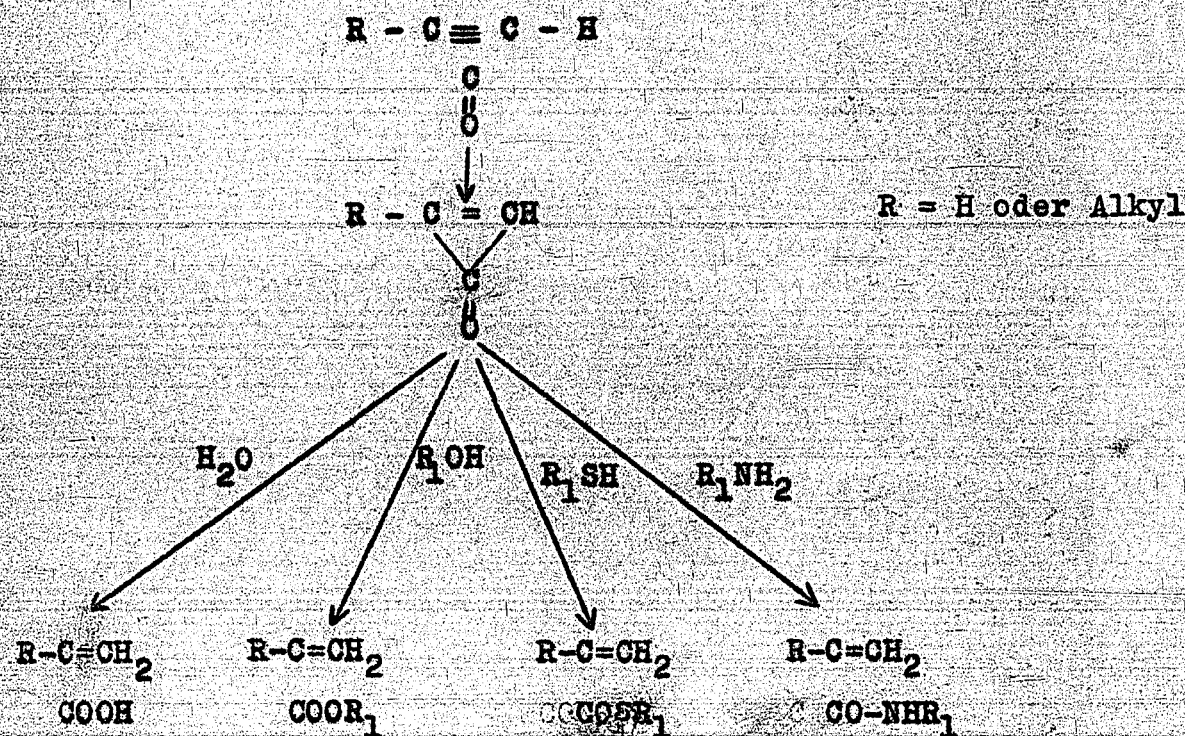
Zur Zeit werden 300 Moto monomere Acrylester hergestellt, die für sich und als Mischpolymerisate insbesondere mit Vinylchlorid verarbeitet und verwendet werden. Die Acrylester gehören zu den polymerisationsfreudigsten Verbindungen und lassen sich sowohl in Block, Lösung und Emulsion polymerisieren. Der Preis der Monomeren (Methyl-, Äthyl- und n-Butylacrylat) ist nach dem bisherigen Verfahren, das über Äthylencyanhydrin und Acrylnitril führt, liegt zwischen 1,60 bis 2.-- MK. Bei einem niedrigeren Gestehpreis würde man noch einen erheblich grösseren Anwendungsbereich erschliessen können.

Im Rahmen der Acetylenarbeiten wurde vor zwei Jahren gefunden, dass sich ein Gemisch von Acetylen und Kohlenoxyd bzw. durch Zerfall von Metallcarbonylen in statu nascendi gebildetes CO in Gegenwart von Nickelkatalysatoren intermediär zu dem hypothetischen Cyclopropenon vereinigt. Bei Gegenwart von Verbindungen mit beweglichen H-Atomen, wie z.B. H₂O, Alkoholen, Schwefelwasserstoff, Mercaptanen, Aminen, bildet sich Acrylsäure, Acrylsäureester, Acrylsäurethioester und N-substituierte Acrylsäureamide. Am interessantesten sind die Acrylester und das Acrylanilid.

Wie ich bereits auf der letzten KUKO-Sitzung ausführte, kann man sich die Bildung der Acrylsäurederivate nach folgendem Mechanismus erklären:

-/-

Durchschlag



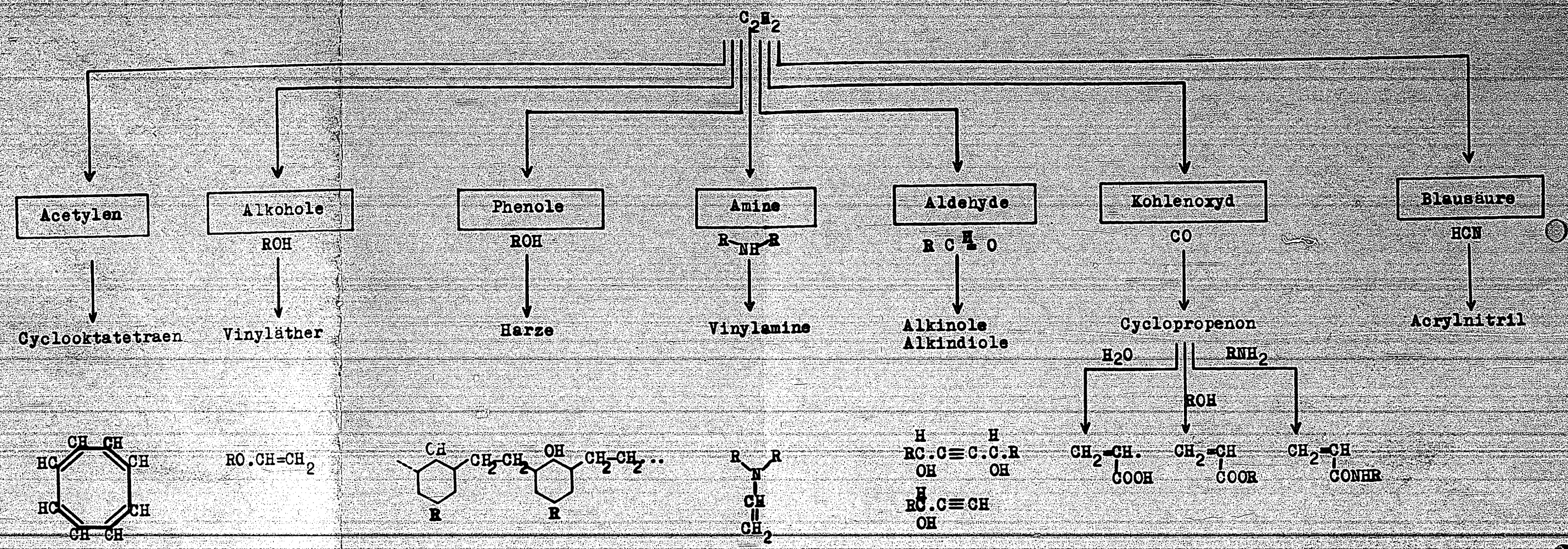
Zunächst wurden diese Reaktionen modellmässig unter Verwendung reaktionsfähiger Metallcarbonyle z.B. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ als CO-Lieferant durchgeführt. Dies bedingt die Verwendung stöchiometrischer Mengen Metallcarbonyl.

In den Nickelhalogeniden wurden dann geeignete Substanzen gefunden, die die Vereinigung der Reaktionskomponenten katalytisch zuließen. Bei den zunächst verwendeten Kontakten mit Nickel-salz auf Trägern stellte sich bei der Acrylsäureestersynthese als nachteilig heraus, dass das Metallhalogenid gelöst wurde bzw. z.T. als Nickelcarbonyl langsam verschwand. Daher besaßen die zuerst verwendeten Kontakte nur eine geringe Lebensdauer. Es wurde nun gefunden, dass diese Nachteile durch folgende Massnahmen vermieden werden konnten:

- 1.) Durchführung der Reaktion bei Temperaturen und Drucken, bei denen das Nickelcarbonylgleichgewicht praktisch völlig nach der Seite des Zerfalls liegt. (($T = 185 - 195^\circ$ $p = 20-25$ atü).
- 2.) Verwendung einer Kontaktflüssigkeit anstelle eines festen Katalysators. Als solche Verbindungen eignen sich hochsiedende

-/-

Tabelle 7.



organische Substanzen, die sowohl ein gutes Lösungsvermögen in den Reaktionspartnern als auch für das katalytisch wirkende Nickel-salz besitzt. Es kommt z.B. Nickelbromid in Polyglykolen, wie Triglykol, in Betracht.

Zum Unterschied von der bisherigen Arbeitsweise wird die Esterdarstellung kontinuierlich in homogener Phase (Eintopfverfahren) durchgeführt. Die Abtrennung des gebildeten Esters bzw. des nicht umgesetzten Alkohols geschieht durch kontinuierliche Destillation (S.P. des Triglykols 280° , S.P. des Acrylsäureäthylesters 101° , S.P. des Butylesters 133°). Die als Rückstand verbleibende Kontaktflüssigkeit wird mit frischem Alkohol versetzt und geht in den Kontaktofen zurück. (Apparaturskizze).

Bei der Herstellung des Acrylanilids kann man sich fester Kontakte bedienen, da die Löslichkeit der Nickelhalogenide im Anilin bzw. dem als Verdünnungsmittel dienenden Xylol verschwindend gering ist.

Acrylanilid, das nunmehr nach dem katalytischen Verfahren leicht zugänglich geworden ist, hat sich besonders als Komponente in Mischpolymerisaten, ~~namlich~~ z.B. mit Styrol brauchbar erwiesen. Man erhält hoch wärmebeständige Kunststoffe.

VIII. Zusammenfassung.

Die nebenstehende Übersicht (siehe Tabelle 7) gibt eine Vorstellung von dem umfassenden Arbeitsgebiet, das durch die neuere Acetylenchemie erschlossen wurde. Man kann Acetylen

- 1.) polymerisieren unter Bildung von cyclischen Kohlenwasserstoffen,
- 2.) mit Verbindungen zur Reaktion bringen, die bewegliche Wasserstoffe enthalten (Vinylisierung),
- 3.) mit Carbonylverbindungen katalytisch unter C-C-Verknüpfung vereinigen (Alkynolsynthese),
- 4.) auf CO unter Bildung von Cyclopropanon einwirken lassen und daraus Acrylverbindungen herstellen.

Die methodisch vielseitig entwickelten Reaktionen führen zu Verbindungen, die zum grossen Teil ungesättigt sind. Die Verbindungen lassen sich polymerisieren und für die Herstellung und Verbesserung von Kautschuk und Kunststoffen einsetzen.

Dem bilateralen Charakter des Acetylene entsprechend sind die Produkte der Alkinolsynthese meist bifunktionell gebaut. Wertvolle Verbindungen dieser Art sind mehrwertige Alkohole und Dicarbonsäuren, die sich für Kondensationsreaktionen eignen (Polyamide). Von der Alkinolsynthese leiten sich ferner eine Reihe von Verbindungen, Tetrahydrofurane, Butyrolakton und Abkömmlinge, ab, die als Lösungsmittel und Weichmacher Interesse bieten. Mit dem Anlaufen der Schkopauer Tetrahydrofuran-Anlage werden diese Verbindungen bald in grösseren Mengen greifbar sein.

AMMONIACKLABORATORIUM OPEAU

Interner Bericht Nr. 18
20.1.1942

Dr. Blümel

Über die Herstellung von hochklopfestem Benzin
durch Alkylierung von Isobutan mit Buten-1 in
einer halotechnischen Versuchsanlage.

Zurück an
~~Stichtisch~~

Inhalt.

Übersicht
Ausgangsstoffe
Mengenverhältnis Isobutan zu n-Buten
Katalysator
Emulsionsbildung
Druck
Temperatur
Durchsatz
Beschreibung der Versuchsanlage
Versuchsergebnisse
Eigenschaften der Alkylate
Zusammenfassung

20.1.1942.
Dr. Bl/Ag.

Über die Herstellung von hochklopfestem Benzin
durch Alkylierung von Isobutan mit Buten-1 in
einer halbtechnischen Versuchsanlage.

Übersicht

Die in einer halbkontinuierlich arbeitenden Laboratoriumsapparatur durchgeführten Versuche zur Alkylierung von Isobutan mit den Butenen in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure als Katalysator lieferten sehr gute Ergebnisse, so daß eine halbtechnische, kontinuierlich arbeitende Versuchsanlage in Op. 195 (Dr. Kuhn) aufgestellt und in Betrieb genommen wurde. Wie in der Laboratoriumsapparatur wurde unter einem geringen Überdruck gearbeitet, der ausreichte, die an der Reaktion beteiligten Kohlenwasserstoffe in flüssigem Zustand zu halten. Während aber bei der Laboratoriumsapparatur die gewünschte Temperatur durch eine in das Reaktionsgefäß eingebaute Kühlschlange aufrecht erhalten wurde, erfolgte bei der halbtechnischen Versuchsanlage die Kühlung unmittelbar durch Verdampfung eines Isobutanüberschusses.

In der Versuchsanlage konnte mit 30 Ltr. Schwefelsäure-Katalysator (das 50-fache der Laboratoriumsapparatur) eine Dauerleistung von 0,35 - 0,4 tate Alkylat erzielt werden.

Prof. G. Wietzel

Mengenverhältnis Isobutan zu n-Buten.

Zur Herstellung von Octanen aus Isobutan und Buten würde nach der Gleichung



je ein Mol der Ausgangsstoffe anzuwenden sein. Es ist aber bekannt, daß Olefine in Gegenwart von Schwefelsäure mehr oder weniger stark zur Polymerisation neigen und zwar Isobuten stärker als die n-Butene und diese wieder stärker als Propylen oder Äthylen. Die Polymerisationsneigung kann aber z.B. durch einen entsprechend großen Überschuß an Isobutan weitgehend zurückgedrängt bzw. zu Gunsten der Alkylierungsreaktion praktisch vollkommen unterdrückt werden. Bei der in flüssiger Phase durchgeführten Isobutan- n-Buten-Alkylierung genügt bereits ein ca. 7-facher Isobutanüberschuß, um die Polymerisation fast vollständig zu verhindern. Da aber in der technischen Anlage die Kühlung auf die gewünschte Temperatur durch Vergasen von flüssigem Isobutan bewirkt werden soll, so muß ein noch größerer Überschuß an Isobutan angewendet werden. Auf Grund der Verdampfungswärme sind ca. 7,5 Mole Isobutan für die Abführung der bei der Bildung von 1 Mol Octan entstandenen Wärmemenge bei guter wärmetechnischer Ausführung notwendig, um die Reaktionszone von ca. 20° auf 0° zu kühlen. Bei kontinuierlicher Fahrweise in flüssiger Phase ergab sich daher ein Mischungsverhältnis von ca. 14 - 16 Molen Isobutan für 1 Mol n-Buten.

Katalysator.

Als Katalysator kam 98 - 100 %ige Schwefelsäure zur Anwendung. Für jeden Versuch wurden 30 Liter Säure in den Reaktionsraum gebracht. Nach kurzen Versuchen mit 7-10 Stunden war die ausgebaute Säure noch 96 - 97 %ig und von hellbrauner Farbe. Durch Dauerversuche konnte, wie früher bei den Laborversuchen, festgestellt werden, daß die Säurekonzentration bei der Isobutan- n-Buten-Alkylierung nicht unter 92 % sinken darf. Bei geringerer Konzentration wird trotz des vorhandenen großen Isobutanüberschusses eine Polymerisatbildung bemerkbar, es tritt ein Olefingehalt im entspannten Isobutan auf und dadurch geht die Alkylatbildung stark zurück. Bei diesen Ver-

suchen wurde die Säure noch nicht während der Versuchszeit aufkonzentriert, wie es durch Zugaben von Schwefeltrioxyd oder rauchender oder konzentrierter Schwefelsäure geschehen kann. Mit 30 Liter Katalysator (= 55 kg) konnten in 43 1/2 Stunden 890 Liter (= 625 kg) Alkylat hergestellt werden, d.h. für 100 kg Alkylat wurden 8,8 kg Katalysatorsäure verbraucht.

Emulsionsbildung.

Die Bildung einer Emulsion aus Schwefelsäure und den verflüssigten Kohlenwasserstoffen ist ein sehr wichtiges Erfordernis für einen günstigen Verlauf der Reaktion, nämlich für die Erzielung einer ungefähr theoretischen Ausbeute eines hohen Benzinanteils im Alkylat (der bis 185°C übergehende Anteil) und einer hohen Octanzahl. Im Reaktionsgefäß war daher ein Hörschrührer mit ca. 700 Umdrehungen/Min. eingebaut. Zur weiteren Verbesserung der Emulsionsbildung wurden geeignete Emulgatoren zugesetzt. Die mit einem schwefelsäurebeständigen Emulgator als Zusatz zur Schwefelsäure (ca. 0,02 Gew.% genügen vollkommen) gefahrenen Versuche bestätigten den schon bei den Kleinversuchen festgestellten günstigen Einfluß solcher Zusätze auf die Versuchsergebnisse, indem insbesondere eine Verlängerung der Wirkungsdauer des Katalysators, nämlich von 43 1/2 auf 55 Stunden erreicht wurde, so daß für 100 kg Alkylat nur 6,5 kg Säure benötigt werden.

Druck.

Der Druck im Reaktionsgefäß wird so hoch gehalten, daß die Reaktionsteilnehmer in flüssiger Phase vorliegen. Da das Isobutan mit dem höheren Dampfdruck im Überschuß gegenüber dem n-Buten vorhanden ist, so genügt der Druck, der dem Dampfdruck des Isobutans bei der gewählten Temperatur entspricht. Da aber die Temperatur durch verdampfendes Isobutan in der Reaktionszone erhalten werden soll, wird der Druck etwas niedriger gehalten, so daß eine entsprechende Menge Isobutan vergasen kann, während der für die Reaktion benötigte Anteil flüssig bleibt.

Temperatur.

Die Temperatur hat einen großen Einfluß auf die Mengen der sich bildenden Octanisomeren. Da es aus Laborversuchen bekannt war, daß bei der Alkylierung von Isobutan mit den n-Butenen die besten Ergebnisse bei einer Temperatur um 0°C zu erzielen sind, so wurde die Versuchsanlage bei dieser Temperatur gefahren. Durch die in der Reaktionszone einsetzende Vergasung des Isobutans konnte sehr leicht eine Temperatur von $0 \pm 2^{\circ}\text{C}$ gehalten werden.

Durchsatz.

In der Versuchsanlage wurden 7,4 - 15,7 Liter flüssiges Olefin oder 130 - 240 Liter flüssiges Gemisch pro Stunde für 30 Liter Katalysator durchgesetzt. Das Isobutan wurde mit einem Ovalradzähler gemessen und das n-Buten aus einem geeichten Druckbehälter zugeführt. Das n-Buten wurde immer vollständig verarbeitet, da auch bei stärkstem Durchsatz kein Olefin im Abgas bei der Prüfung mit Brom und Kalilauge nachzuweisen war. Während nach den Laboratoriumsversuchen der Olefindurchsatz, auf 1 Liter Schwefelsäure bezogen, bestenfalls 0,24 Liter pro Stunde betrug, konnte mit der halbttechnischen Versuchsanlage ein stündlicher Olefindurchsatz von 0,42 Liter pro 1 Liter Schwefelsäure erzielt werden, was unter Berücksichtigung der spezifischen Gewichte einem stabilisierten Alkylatgewinn von etwa 0,73 Liter pro Stunde pro Liter Schwefelsäure entspricht. Da die obere Durchsatzgrenze durch die Leistung der beiden Kompressoren, die nicht mehr als 42 cbm gasförmiges Isobutan pro Stunde verflüssigen konnten, bestimmt wurde, konnte nicht festgestellt werden, ob nicht noch eine höhere Belastung der Apparatur möglich wäre.

Beschreibung der Apparatur.

Die Versuche wurden in einer kontinuierlich arbeitenden Apparatur unter geringem Überdruck gefahren, so daß die an der Reaktion beteiligten Kohlenwasserstoffe in flüssiger Phase vorlagen. Isobutan und Buten-1 werden in flüssiger Form Druckbehältern entnommen. Die Messung des flüssigen Isobutans erfolgt durch einen Ovalradzähler, während das Buten-1 mit einem geeichten Druckzylinder

dosiert wird. Nach Mischung der beiden Komponenten wird das flüssige Gemisch in einem Chlorcalciumturm getrocknet, filtriert und steht unter einem Druck von ca. 2,4 - 2,8 atü (je nach der Außentemperatur) bis zu dem Ventil am Boden des Reaktionsgefäßes. Das Reaktionsgefäß ist ein zylindrisches Rohr von ca. 80 Liter Inhalt (Höhe 160 cm, innerer Durchmesser 25 cm), das mit einem Höschrührer (ca. 700 Umdrehungen/Minute) versehen ist. Die Temperatur wird an 3 Stellen gemessen und zwar

- 1) knapp über dem Boden des Gefäßes
- 2) in der oberen Reaktionszone und
- 3) in der Gaszone.

Der Rührer ist knapp über dem Eingang für das flüssige Gemisch angebracht, damit sofort beim Eintritt der flüssigen Kohlenwasserstoffe in die Schwefelsäure eine gute Durchmischung stattfindet. Dieses Reaktionsgefäß ist mit einem Turm dreimal verbunden. Eine Verbindung von der tiefsten Stelle des Reaktionsgefäßes zur tiefsten Stelle des Turmes, um einen Säurerücklauf herzustellen, die zweite Verbindung in ca. 1 m Höhe, um gebildetes Alkylat überzuführen, und die dritte Verbindung am oberen Ende des Reaktionsgefäßes, um das gasförmige Isobutan, das durch seine Verdampfung die Kühlung bewirkt, in einen genügend großen Dampfaufnahmeraum abzuleiten. Von diesem Turm, der unter demselben Druck wie das Reaktionsgefäß steht (ca. 2,4 atü), wird das gebildete Alkylat mit noch teilweise gelöstem Isobutan durch ein Steigrohr in einen drucklosen Rührbehälter übergeführt, wobei der Flüssigkeitsspiegel im Turm durch ein Schauglas kontrolliert wird. Durch ein Entspannungsventil wird der Druck und mit diesem die Temperatur im Reaktionsgefäß eingestellt und gehalten. Das entspannte Gas (Isobutan) wird nach der Vereinigung mit dem Abgas des Rührbehälters durch einen Kondensationsturm geleitet, um von den aus dem Rührbehälter mitgerissenen niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen befreit zu werden. Eine zusätzliche Kühlung des Kondensationsturmes ist überflüssig, weil das nach dem Entspannungsventil ausströmende Isobutan noch genügend kühlend wirkt. Das gasförmige Isobutan wird komprimiert und wieder dem Kreislauf zugeführt. Bei unserer Apparatur wurde zur Vorsicht ein Gasometer (30 cbm) als Puffer eingeschaltet.

Das Reaktionsgefäß ist nicht wie bei schon bekannten Plänen gleichzeitig als Raum für das verdampfte gasförmige Isobutan berechnet, sondern kleiner gehalten, damit ein schmales Gefäß verwendet werden kann, in dem der Rührer zur vollen Wirkung kommen kann. Der Raum für das verdampfte Isobutan ist in den anschließenden Turm verlegt.

Versuchsergebnisse.

In der folgenden Tabelle sind einige Ergebnisse, die mit der beschriebenen Apparatur bei $0^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ erhalten wurden, zusammengestellt. Als Katalysator wurde 98 - 100 %ige Schwefelsäure verwendet; die Versuche mit x) hatten zur Schwefelsäure einen säurefesten Emulgator.

Tabelle.

	15,7:1	16,1:1	12,7:1	x) 13,6:1	x) 13,2:1
Mischungsverhältnis Isobutan:Olefin					
Durchsatz Ltr.Olefin/ Stunde für 30 Ltr. H_2SO_4	7,44	13,6	13,3	12,7	15,7
Gew.% Gesamtausbeute bez. auf Olefin	204	206	194	211	196
Gew.% Benzin (bis 185°C)	189	165	175	194	180
Gew.% Benzin bez. auf Gesamt	93	80	90	92	92
Motoroctanzahl des Benzins	94,5	93	94	94	94
Bleiempfindlichkeit des Benzins	14,5		14		14,5
Dampfdruck nach Reid	0,19	0,18	0,14	0,17	0,13
Versuchsdauer in Stunden	7	5	7	7	7

In der nächsten Tabelle sind die Ergebnisse von 2 Dauerversuchen, die bis zur Erschöpfung des Katalysators gefahren wurden, angeführt.

Tabelle.

Mischungsverhältnis Isobutan : Olefin	14 : 1	13,9 : 1
Katalysator	H ₂ SO ₄ , 100 %ig	H ₂ SO ₄ + Zusatz
Durchsatz Ltr. Olefin/30 Ltr. Katalysator/h	12,5	12,5
Gew. % Gesamtausbeute bez. auf Olefin	195	205
Gew. % Benzin (bis 185°C) " " "	173	184
Gew. % Benzin bez. auf Gesamt	88,5	90
Motoroctanzahl des Benzins	93,5	93,5
Bleiempfindlichkeit "	14	
Dampfdruck nach Reid "	0,15	0,13
Versuchsdauer in Stunden	4 1/2	55
Säureverbrauch für 100 kg Alkylat	8,8	6,5

Aus den Versuchsergebnissen ist zu ersehen, daß die theoretische Ausbeute von 204 % (bezogen auf Buten) bei günstigen Versuchsbedingungen erhalten werden kann. Rund 90 % des stabilisierten Rohalkylates gehen bis 185°C über und bestehen aus Isoparaffinen. Der Anteil über 185°C besteht in der Hauptsache aus höhermolekularen Isoparaffinen, so daß nur ca. 5 % des angewandten Olefins als Polymerisat anfallen.

Eigenschaften der Alkylate.

Das Alkylat ist, so wie es anfällt, eine wasserklare Flüssigkeit mit schwach bläulichem Stich bei größerer Schichthöhe. Es enthält noch gelöstes Isobutan und muß stabilisiert werden. Das stabilisierte Alkylat hat ein spez. Gewicht von 0,703 - 0,717 je nach den angewandten Versuchsbedingungen. Der bis 185°C siedende Anteil, bei uns als Benzin bezeichnet, hat ein spez. Gewicht von fast immer 0,702 oder 0,703, ist praktisch vollkommen gesättigt (Hydrierjedzahl 0), ist schwefelfrei (Schwefelgehalt unter 0,01 %) und hat ca. 1,6 mg/100 cm³ verharzende Bestandteile nach B.V.M. Die Motoroctanzahlen lagen zwischen 93 - 94,5, die Bleiempfindlichkeit war 14 - 15 (z.B. mit 1 cm³ Pb/Ltr. von MOZ 93,5 auf 108,5) und der Motor-

mischwert 93 - 94. Der Dampfdruck nach Reid lag in den Grenzen von 0,13 bis 0,17. Von diesem Benzin gehen nach der Siedeanalyse nach Engler über:

55 - 98°	12 %	112 - 116°	23 %
98 - 102°	5 %	116 - 130°	20 %
102 - 112°	26 %	über 130°	11 %.

Nach der Siedeanalyse auf einer 10 Bödenkolonne:

bis 98°	15,2 %	112 - 116°	37,6 %	
98 - 102°	14,6 %	116 - 123°	5,8 %	
102 - 112°	14,4 %	über 123°	9,7 %	Vergl. Kurvenbild 1

Die Hauptmenge (70 - 80 %) des Benzins geht, wie aus der mit der 10 Bödenkolonne erzielten Siedekurve zu ersehen ist, zwischen 95° und 125° C über, wobei nach der Ramanspektralanalyse in der Hauptsache 3 dreifach verzweigte Octane, 2,2,4 -, (Kp. 99,3°), 2,3,4-, (Kp. 113,4) und 2,3,3-Trimethylpentan, (Kp. 114,6°) festzustellen sind. Außerdem treten im Siedebereich bis 98° 2,3-Dimethylbutan, Kp. 58° und 2,4-Dimethylpentan, Kp. 80,8° auf, während im Bereich von 123 bzw. 130° bis 185° C höhere, stark verzweigte Kohlenwasserstoffe erscheinen. Nach der Ramanspektralanalyse (Dr. Thaler) sind folgende Anteile im Benzin ermittelt:

	Kp °C	MOZ		Partial MOZ
2,3 - Dimethylbutan	58	95	6 %	5,7
2,4 - Dimethylpentan	80,8	80	6 %	4,8
2,2,4 - Trimethylpentan	99,3	100	20 %	20,0
2,3,4 - "	113,4	96	30 %	55,7
2,3,3 - "	114,2		28 %	
Höhere Isoparaffine		88	10 %	8,8
				95

Das Benzin hatte eine gemessene Motor-octanzahl von 93,5; Motor-octanzahl ~~für~~ der höheren Isoparaffine (123° - 185°) ~~für sich einen Klopffwert von 88~~. Für eine Mischung von 2,3,4- und 2,3,3-Trimethylpentan im Verhältnis 1:1 wurde früher der Wert 96 gefunden, womit auch hier gerechnet wird.

Die Errechnung des Klopffwertes aus den Partialoctanzahlen (95) stimmt ziemlich gut mit dem gemessenen Wert (93,5) überein. Andere Octane, auch das zu erwartende 2,2,3-Trimethylpentan, Kp. $110,3^{\circ}$, oder ein- und zweifach verzweigte Octane konnten nicht nachgewiesen werden. Im Anteil über 185°C sind auch noch höhere verzweigte Isoparaffine und ca. 10 - 20 % ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

suchsanlage in Op 195.

