

460000279

2169-46

30/9/03

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen: GZ.54. *M*

Ludwigshafen/Rh., den 13. Februar 1937. KU/F.

Gasschutzstoffe.

Es wurde gefunden, dass Gasschutzstoffe aus flächenhaften Faserstoffgebilden, z.B. Geweben, Leder, Papier, und Schutzschichten aus gegen Gase und Kampfstoffe beständigen filmbildenden Stoffen eine besonders gute Schutzwirkung besitzen, wenn die filmbildenden Stoffe plättchenförmige Füllstoffe enthalten. Als solche Füllstoffe kommen besonders Glimmer, Schiefermehl, Talkum oder Aluminiumplättchen in Betracht. Geeignete filmbildende Stoffe sind beispielsweise Polyvinylester, Polyvinyläther, Polyacrylester, Celluloseester oder -äther, Kautschuk, Kondensationsprodukte aus Alkylenchloriden und Polysulfiden und Polyisobutylen.

Der Zusatz der plättchenförmigen Füllstoffe bewirkt eine wesentliche Verlängerung der Schutzdauer der Gasschutzstoffe gegen die Einwirkung von Kampfstoffen. Besonders stark tritt diese vorteilhafte Wirkung bei Verwendung von Polyisobutylen als filmbildendem Stoff ein. Die Schutzdauer von derartigen Gasschutzstoffen ist mehr als doppelt so lang wie die von Gasschutzstoffen, die Polyisobutylen ohne den Zusatz der plättchenförmigen Füllstoffe enthalten.

Die Füllstoffe können in Mengen bis zu 500% gegenüber dem Gewicht der filmbildenden Stoffe, häufig sogar in

noch grösseren Mengen, verwendet werden.

Der Aufbau der Gasschutzstoffe kann in verschiedener Weise erfolgen. Es kann beispielsweise die füllstoffhaltige Schutzschicht unmittelbar auf Gewebe, Leder oder Papier aufgebracht oder es kann auf dem Gewebe zuerst eine ungefüllte Schutzschicht und darauf eine gefüllte Schicht angeordnet oder es können mehrere gefüllte und ungefüllte Schichten verwendet sein.

Patentanspruch.

Gasschutzstoffe aus flächenhaften Faserstoffgebilden und Schutzschichten aus gegen Gase und Kampfstoffe beständigen filmbildenden Stoffen, die plättchenförmige Füllstoffe enthalten.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT ^{lm}
gez.: Holdermann ppa. Braun

~~X60000281~~

(H) Miscellaneous

2169

30/4.03

Ludwigshafen

170000-32

Reichsamt für Wirtschaftsausbau

2169-4

im

Arbeitsstab Chemische Forschung und Entwicklung

30/4/43

Postanschrift des Absenders
Berlin W 9, Saarländer 123

Datierung
Arbeitsstab
Chemisch

Forschungsnummer
01-1111

Versandnummer
12.00.43
(Hansa) 556

An die
I.G. Farbenindustrie AG
Stickstoffabteilung
z. Hd. Herrn Dr. Krokeler
Ludwigshafen/Rh.

Ihre Zeichen
Dr. Kro/Bo

Ihre Nachricht
1.4.1943

Unsere Nachricht

Unsere Zeichen
Chemiestab
Dr. Rd./Bo

Datierung
26.10.1943
Tgb. 56003/43

Bemittelt: Forschungsauftrag-5061-

Das Reichsamt für Wirtschaftsausbau beauftragt die I.G. Farbenindustrie AG, Ludwigshafen/Rh. mit der Durchführung von "Versuchen zur Umsetzung von Olefinen mit Kohlenoxyd und Wasserstoff in Gegenwart von sulfanilsaurem Natrium".

Sie werden gebeten, einen genauen Versuchsplan innerhalb eines Monats einzureichen.

Der Auftrag läuft mit Wirkung vom 1.10.1943 bis 30.9.1944. Verlängerung des Auftrages bleibt vorbehalten. Der Auftrag kann widerrufen werden, wenn es die Belange des Deutschen Reiches erfordern, oder wenn von Ihnen dargelegte Gründe dies rechtfertigen.

Um dem Reichsamt für Wirtschaftsausbau die Möglichkeit zu geben, Sie jederzeit bei der Durchführung des Forschungsauftrages zu unterstützen, erklären Sie sich bereit, ihm Berichte über den Fortgang der Arbeiten (in doppelter Ausfertigung) zugehen zu lassen und ihm auf Verlangen Einblick in die Versuche zu gewähren. Anregungen des Reichsamtes werden Sie nach Möglichkeit berücksichtigen. Die Arbeiten sind vertraulich zu behandeln. Veröffentlichungen bedürfen der Zustimmung des Reichsamtes.

Eine geldliche Beihilfe des Reiches ist nicht vorgesehen; dagegen wird Ihnen in den nächsten Tagen eine Dringlichkeitsstufe SS zugeteilt werden.

Sie werden gebeten, die beiliegende Kopie dieses Schreibens gegenzuzeichnen und dem Reichsamt zurückzusenden, damit der Auftrag wirksam wird. Das Originalschreiben ist für Ihre Akten bestimmt.

Heil Hitler!
Im Auftrage:

1 Anlage

b. B.

Reichsamt für Wirtschaftsausbau

2169-48

30/4003

Arbeitsstab Chemische Forschung und Entwicklung

Postanschrift des Absenders
Berlin W 9, Saarlandstr. 128

Drahtwart
Anbauamt
Chemikab.

Fernschreiber
01-1113

Fernprüfer
12 00 22
(Hausapp. 556)

An die
I.G. Farbenindustrie AG
Stickstoffabteilung
z. Hd. Herrn Dr. Kreckeler
Ludwigshafen /RH

480000-83

Ihre Zeichen
Dr. Kre/Bro

Ihre Nachricht
1.4.1943

Unser Nachzahl

Unser Zeichen
Chem. Inst. 26.10.1943
Dr. Rd./Es. Tel. 56005/43

Betrifft: Forschungsauftrag -5062-

Das Reichsamt für Wirtschaftsausbau beauftragt die I.G. Farbenindustrie AG, Ludwigshafen /Rh. mit der Durchführung von

"Versuchen zur Dehydratierung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen an ruhendem Kontakt (Mehrstufenverfahren mit Zwischenaufheizung)".

Sie werden gebeten, einen genauen Versuchsplan innerhalb eines Monats einzureichen.

Der Auftrag läuft mit Wirkung vom 1.10.1943 bis 30.9.1944. Verlängerung des Auftrages bleibt vorbehalten. Der Auftrag kann widerrufen werden, wenn es die Belange des Deutschen Reiches erfordern, oder wenn von Ihnen dargelegte Gründe dies rechtfertigen.

Um dem Reichsamt für Wirtschaftsausbau die Möglichkeit zu geben, Sie jederzeit bei der Durchführung des Forschungsauftrages zu unterstützen, erklären Sie sich bereit, ihm Berichte über den Fortgang der Arbeiten (in doppelter Ausfertigung) zugehen zu lassen und ihm auf Verlangen Einblick in die Versuche zu gewähren. Anregungen des Reichsamtes werden Sie nach Möglichkeit berücksichtigen. Die Arbeiten sind vertraulich zu behandeln. Veröffentlichungen bedürfen der Zustimmung des Reichsamtes.

Eine geldliche Beihilfe des Reiches ist nicht vorgesehen; dagegen wird Ihnen in den nächsten Tagen eine Bringlichkeitsstufe SS zugewiesen werden.

Sie werden gebeten, die beiliegende Kopie dieses Schreibens gegenzuzeichnen und dem Reichsamt zurückzusenden, damit der Auftrag wirksam wird. Das Originalschreiben ist für Ihre Akten bestimmt.

Heil Hitler!
Im Auftrage:



b.w.

1 Anlage

190000284 2169-475

Reichsamt für Wirtschaftsausbau

im

30/4

Arbeitsstab Chemische Forschung und Entwicklung

Postamt des Reichsamtes
Berlin W 9, Saarlandstr. 123

Dr. Hans
Anbauamt
Chemiestab

Telefonnummer
01-1114

Telefonnummer
12004
(Hausapp.) 556

An die
I. G. Farbenindustrie AG
Stickstoffabteilung
z. Hd. Herrn Dr. Krokeler
Ludwigshafen/RH

Ihre Zeichen
Dr. Krs/Bre.

Ihre Nachricht
1.4.1943

Unsere Nachricht

Unsere Zeichen
Chemiestab
Dr. Rd./Bo.

Tag
26.10.1943
Tgl. -56003/43

Besitz: Forschungsauftrag - 5063-

Das Reichsamt für Wirtschaftsausbau beauftragt die I. G. Farbenindustrie Ag, Ludwigshafen /RH mit der Durchführung von "Untersuchungen über die Herstellung synthetischer Fette aus Fettsäuren der Paraffinoxydation und synthetischem Glycerin, sowie tierphysiologischen Untersuchungen um den Nährwert und das physiologische Verhalten der synthetischen Fette festzustellen."

Sie werden gebeten, einen genauen Versuchsplan innerhalb eines Monats einzureichen.

Der Auftrag läuft mit Wirkung vom 1.10.1943 bis 30.9.1944. Verlängerung des Auftrages bleibt vorbehalten. Der Auftrag kann widerrufen werden, wenn es die Belange des Deutschen Reiches erfordern, oder wenn von Ihnen dargelegte Gründe dies rechtfertigen.

Um dem Reichsamt für Wirtschaftsausbau die Möglichkeit zu geben, Sie jederzeit bei der Durchführung des Forschungsauftrages zu unterstützen, erklären Sie sich bereit, ihm Berichte über den Fortgang der Arbeiten (in doppelter Ausfertigung) zugehen zu lassen und ihm auf Verlangen Einblick in die Versuche zu gewähren. Anregungen des Reichsamtes werden Sie nach Möglichkeit berücksichtigen. Die Arbeiten sind vertraulich zu behandeln. Veröffentlichungen bedürfen der Zustimmung des Reichsamtes.

Eine geldliche Beihilfe des Reiches ist nicht vorgesehen; dagegen wird Ihnen in den nächsten Tagen eine Dringlichkeitsstufe SS zugeteilt werden.

Sie werden gebeten, die beiliegende Kopie dieses Schreibens gegenzuzeichnen und dem Reichsamt zurückzusenden, damit der Auftrag wirksam wird. Das Originalschreiben ist für Ihre Akten bestimmt.

1 Anlage

Heil Hitler!
Im Auftrage



b.u.

500000285

Reichsamt für Wirtschaftsausbau

511

Arbeitsstab Chemische Forschung und Entwicklung

Postfach des Arbeitst. 12
Berlin W 9, Scharfhafer 12

Dr. Kretschmer
Arbeitsstab
Chem./Forsch.

Telefon
01-011

Telefon
11000
11000 550

An die
IAG Farbenindustrie A.G.
Stückfabrik-Abteilung
i.Hd. v. Herrn Dr. Kretschmer
Postfach 12 Scharfhafer 12

Ihre Adresse
Dr. Kretschmer

Ihre Nummer
115543

Ihre Nummer

Ihre Adresse
Chemiebau
Dr. Kretschmer

Ihre Nummer
11310-1945
11310-1945

Rechnung: Forschungsarbeiten - 5060

Sehr geehrter Herr Doktor Kretschmer!

Das Reichsamt für Wirtschaftsausbau beauftragt die IAG Farbenindustrie A.G., Ludwigshafen/Rh., mit der Durchführung von "Versuchen zur Herstellung von Formalin aus Chloroform und Benzol".

Sie werden gebeten, einen genauen Versuchsaufbau mit einem Monats einzureichen.

Der Auftrag läuft mit Wirkung vom 1.11.1947 bis 30.11.1947. Verlängerung des Auftrages bleibt vorbehalten. Der Auftrag kann widerrufen werden, wenn es die Meinung des Reichsamtes ist, daß Sie für den Erfolg der Versuche oder wenn von Ihnen dargelegte Gründe dies rechtfertigen.

Um dem Reichsamt für Wirtschaftsausbau zu zeigen, Sie bemüht sind, die Durchführung des Forschungsauftrages zu unterstützen, erklären Sie sich bereit, dem Reichsamt über den Fortschritt der Arbeiten (in doppelter Ausfertigung) zuzugewähren und ihm die notwendigen Mittel für die Versuche zu gewähren. Anregungen des Reichsamtes werden Sie nach Möglichkeit berücksichtigen. Die Arbeiten sind vorzugsweise zu behandeln. Verzögerungen bedürfen der Zustimmung des Reichsamtes.

Die geistliche Eigentümlichkeit des Reichsamtes ist nicht vorzubehalten. Gegenüber Ihnen in den nächsten Tagen eine Besprechungsbestätigung zugeht.

Sie werden gebeten, die beiliegende Kopie dieses Schreibens gegenstandslos zu machen und dem Reichsamt zuzugewähren, damit der Auftrag wirksam wird. Die Originalkopie ist für Ihre Akten bestimmt.

Herrn Dr. Kretschmer
Ludwigshafen

[Handwritten Signature]

510000286

Verfahrenlich

2169-51

30/4.03

I.G. Farbenindustrie A.G.,
B/Si.

Leverkusen I.G. Werk 5.7.38.

P.A.I. 61861 IVa/39b
eingereicht am 7.7.38.*Erson v. Dr. Müller -
Conradi z. Publ.*Verfahren zur Herstellung von wässrigen Emulsionen des
Polyisobutylen,

30.8.38

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT.

M. K.

Während es in vielen Fällen möglich ist, Emulsionen von hochmolekularen Substanzen in der Weise herzustellen, dass man die Monomeren in Emulsion polymerisiert, ist die Anwendung dieses Verfahrens auf Isobutylen noch nicht möglich gewesen. Zur Herstellung von Emulsionen des Polyisobutylen ist man vielmehr gezwungen, andere Wege einzuschlagen. Auf Grund des vorliegenden Verfahrens ist es möglich, Polyisobutylen-Emulsionen derartig herzustellen, dass man Polyisobutylen in organischen Lösungsmitteln löst, die Lösung emulgiert und aus der dabei entstehenden Emulsion das Lösungsmittel so rasch entfernt, dass die vom Lösungsmittel zu befreiende Emulsion keine Gelegenheit hat zu koagulieren. Es hat sich nämlich gezeigt, dass beim Entfernen der Lösungsmittel aus der Emulsion in der üblichen Art, also etwa beim Erwärmen größeren Mengen, auch im Vakuum, sehr leicht während des allmählichen Abdampfens des Lösungsmittel-Wasser-Gemisches vollständige oder teilweise Koagulation eintritt. Es wurde nun die überraschende Feststellung gemacht, dass eine Koagulation dann zu vermeiden ist, wenn man dafür Sorge trägt, dass die kritische Phase der Lösungsmittel-Verarmung bis zum stabilen Zustand möglichst rasch durchlaufen wird und möglichst geringe Mengen der Emulsion sich im Reaktionsraum befinden.

Das Verfahren kann z. B. in der Weise ausgeführt werden, in dem man die Lösungsmittelhaltige Emulsion in ein erhitztes Gefäß eintröpfen lässt, wobei dann jeder einzelne Tropfen das Lösungsmittel spontan unter starkem Schäumen und Sprühen abgibt. Vom Boden des Gefäßes kann die vom Lösungsmitteln befreite Emulsion im Maß der Zufuhr abgezogen werden. Als besonders zweckmäßig erweist sich eine Ausführungsform, bei welcher man die vom Lösungsmittel zu befreiende Emulsion in entgegenströmenden Wasserdampf eintröpfen lässt. Bei der Berührung mit Wasserdampf schäumt der Tropfen stark auf, die nachtropfende Emulsion verteilt sich auf den Schaum. Auf diese Weise wird die zutropfende Emulsion sofort in eine groß-oberflächige Form übergeführt, welche besonders

rasch und leicht das Lösungsmittel abgibt, Der mittigerissene Schaum wird in einem Schaumabscheider zerstört der mit Lösungsmitteln beladene Wasserdampf kondensiert.

Die Befreiung der Oppanol-Emulsion von Lösungsmitteln kann auch, was eine noch schonendere Behandlung bedingt, im Vakuum ausgeführt werden.

Nach diesem Verfahren lassen sich Emulsionen von niedrigmolekularen bis zu hochmolekularen Polymerisationprodukte des Isobutylens herstellen. Diese Polyisobutylene werden beispielsweise gewonnen durch Tieftemperatur-Polymerisation mittels saurer Katalysatoren. Als Lösungsmittel für diese Polyisobutylene kommen alle Lösungsmittel in Frage, soweit sie mit Wasser nicht mischbar sind. Vorzugsweise benutzt man solche, die einen nicht zu hohen Siedepunkt besitzen, wie Leichtbenzin, Benzol, chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe u.s.w. Als Emulgatoren könne die handelsüblichen Emulgatoren angewandt werden, wie z.b. die Kondensationsprodukte von Oleylalkohol mit Aethylenoxyd, seifenartige Produkte wie Ammoniumoleat, oder Eiweißstoffe wie Leim, Kasein u.s.w.

Beispiel

16 Gewichtsteile Oppanol-Lösung vom K-Wert 110 werden in 34 Gewichtsteilen Leichtbenzin von Siedepunkt 60-120° gelöst unter Zusatz von 2 Gewichtsteilen Ölsäure. Unter kräftigem rühren gibt man 50 Gewichtsteile 10% ige ~~Triäthanol-Amin~~ Triäthanol-Amin-Lösung zu. Die auf diese Weise erhaltene Voremulsion wird anschließend in einer Homogenisiermaschine fein- und gleichmässig emulgiert. Die ~~fertige~~ fertige Emulsion lässt man langsam in gegenströmenden Wasserdampf eintropfen, wobei die zutropfende Emulsion schnell von organischen, flüchtigen Lösungsmitteln befreit wird. Die dabei entstehende Emulsion von Lösungsmittelfreien Polyisobutylene wird im Maße der Zufuhr dem Destillationsgefäß entnommen und nach einem der bekannten Verfahren konzentriert (Zentrifugieren, Auframen). Das wiedergewonnene Serum wird auf die Emulgiermittel aufgearbeitet.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von wässrigen Emulsionen des Polyisobutylens in der Weise, dass man eine Lösung des Polyisobutylens in organischen Lösungsmitteln nach bekannten Verfahren in Wasser emulgiert, und die Lösungsmittel entfernt, dadurch gekennzeichnet, dass man dafür Sorge trägt, dass die kritische Phase der Lösungsmittel-Verarmung bis zum stabilen Zustand möglichst rasch durchlaufen wird und möglichst geringe Mengen der Emulsion sich im Reaktionsraum befinden.

2169-52

Über Ammonlabor
an Patentabteilung.

520000288

30/4.03

DI/Op 106/Vo
4311

5. Juni 1941

Kontinuierliche Herstellung von Oppanol ORG-Folien.

Um Folien aus reinem Oppanol herzustellen bzw. reines Oppanol B 200 in eine leichtere verarbeitbare oder leichtere lösbare Form zu bringen, wurden seinerzeit auf einer grossen Spritzmaschine in Lu 480 von uns Versuche durchgeführt, durch Verspritzen von Oppanol zu Schläuchen und anschliessendes Aufschneiden dieser Schläuche in der Längsrichtung kontinuierlich Felle zu erhalten (Mitteilung an Kuro Lu DI/Op 106 vom 5.10.37). Eine vollkommene glatte Folie konnte bei den mit der fraglichen Maschine erreichten Temperaturen (maximal 130°) nicht gezogen werden, immerhin war das Ergebnis so, dass daraufhin für den Betrieb Op. 369 eine grosse Spritzmaschine mit 250 mm Schneckendurchmesser angeschafft wurde. Diese Maschine erwies sich leider als weniger geeignet. Es konnte damit keine zusammenhängende Folie sondern nur mehr oder minder zusammenhängende, netzartige Gebilde erhalten werden. Immerhin wurde diese Form etwa ein Jahr lang hergestellt, da sie, weil leicht zerteilbar, der Kundschaft, welche das Oppanol auf Lösung weiterverarbeitet, sehr erwünscht war. Durch die Herstellung von Oppanolschnitzeln und späterhin Oppanolsträngen mittels Knetwolf ist das Verfahren inzwischen überholt.

Die diskontinuierliche Herstellung von Oppanol ORG-Folie auf einem Walzwerk erfordert sehr hohe Lohnspesen, die einen ganz beträchtlichen Teil des Folienpreises ausmachen. Dies hat sich bei der Einführung der ORG-Folie für Auskleidungszwecke bisher weniger bemerkbar gemacht, da die Oppanierung trotz des höheren Folienpreises infolge leichter Verlegbarkeit preislich mit der Gummierung ohne weiteres konkurrieren kann. Die Auskleidung von Apparaten stellt jedoch ein ^{nur/}verhältnismässig kleines Anwendungsgebiet für unsere Folie dar. Der Leiter einer massgebenden Gummierungsfirma (Harzer Achsenwerke)

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
 Über Ammonlabor Stickstoff N_2/O_2 06/70 5.6.41 - 2 -
 an Patentabteilung.

nannte uns als gesamte Kautschukmenge, die für Gummierungen in Deutschland unter normalen Verhältnissen zum Einsatz kommt, etwa 750 to pro Jahr.

Ein weit grösseres Anwendungsgebiet für unsere Oppanol-Folien ergibt sich aus ihrer vorzüglichen Eignung für Abdichtung von allgemeinen Ingenieurbauten wie Grundwasserabdichtungen, Abdichtungen von Brücken und Tunnels usw. Hier liegen schon jetzt Bauvorhaben von 20 - 30000 qm für ein Objekt vor. Die weitere Entwicklung in dieser Richtung ist besonders in Anbetracht der nach Kriegsende zu erwartenden gesteigerten Bautätigkeit überhaupt noch nicht abzusehen. Für dieses Verwendungsgebiet spielt die Preisfrage eine ganz wesentliche Rolle. Da von der Rohstoffseite aus merkliche Einsparungen zunächst nicht zu erwarten sind, drängen die Abnehmer auf möglichst dünne Folien, was wiederum nach unserem Ermessen bedenklich ist.

Aus diesem Grund haben wir uns seit einiger Zeit ^{eingehender} damit beschäftigt, die Herstellung der Folie kontinuierlich zu gestalten. Die kontinuierliche Herstellung muss zweifellos auf einem Mehrwalzenkalanders erfolgen. Mit der Lieferung eines derartigen Kalenders an uns ist in absehbarer Zeit zu rechnen.

Normale Gummiknetter sind für das Ausziehen von ORG-Folien nicht brauchbar, weil im Gegensatz zu Naturkautschukmischungen, die nachträglich durch Vulkanisieren die notwendige Festigkeit erhalten, bei den nicht vulkanisierbaren Oppanol-Folien von vornherein eine möglichst harte und zähe Mischung angestrebt werden muss. Dafür sind die normalen Gummikalender zu schwach gebaut. Noch wesentlicher ist jedoch folgendes. Beim Herstellen von Gummirohplatten kann man mit "Wulst" arbeiten, da die relativ weiche Mischung weniger dazu neigt, Luft einzuschliessen bzw. vorhandene Luft einschlüsse leichter wieder abgibt. Zudem fertigt man bekanntlich aus Kautschukmischung nur sehr dünne Platten (ca 0,5 - 1,0 mm), die nachträglich "doubliert" werden. Dies ist bei Oppanol-Folien im allgemeinen nicht möglich, da derartig dünne Folien sich leichter verziehen und ausserdem die spätere Verbindung durch Vulkanisation nicht in Frage kommt.

Bei der ORG-Folie ist es erst durch langdauerndes Homogenisieren auf der Walze möglich, blasenfreie Folien herzustellen. Diese lassen sich zudem von der Walze ziemlich schwer abziehen. Darin ist in der Hauptsache der erwähnte hohe Arbeitslohnanteil begründet.

Wir haben deshalb eine Kalanderkonstruktion in Auftrag gegeben, bei der eine Wulstbildung aller Voraussicht nach nicht eintreten wird. Dies soll dadurch erreicht werden, dass eine Rohfolie von etwa 4-5 mm Stärke auf dem Kaland, dessen einzelne Walzen fortschreitend schneller laufen, lediglich "gestreckt" wird.

Ein kontinuierliches Arbeiten ist aber nur dann möglich, wenn bei der aufgegebenen Rohfolie eine vollkommen gleichbleibende Dicke gewährleistet ist, da sonst die Walzenspalte dauernd verstellt werden müsste. Durch Herstellung der Rohfolie auf Walzwerken ist diese Genauigkeit schwer einzuhalten. Zudem wäre für die Rohfolie ebenfalls ein langes Homogenisieren zwecks Luftentfernung erforderlich. Die Einsparung an Arbeitslohn würde infolgedessen trotz Verwendung eines Mehrwalzenkalenders nicht wesentlich sein. Hinzu kommt, dass nach unseren Feststellungen der Abbau der ORG-Mischung beim Homogenisieren, das bei 70 - 80° vorgenommen werden muss, da sonst das Material auf der Walze klebt, ziemlich beträchtlich ist.

Wir haben in diesem Zusammenhang ^{auf} das alte Verfahren: Spritzen von Schläuchen, die beim Austritt aus der Spritzmaschine automatisch in der Längsrichtung aufgeschnitten werden, zurückgegriffen. Nach unseren Vorversuchen ist es ohne weiteres möglich, aus ORG-Mischung auf diese Weise glatte Rohfolien genauer Dicke blasenfrei kontinuierlich herzustellen, die sich anschliessend unschwer auf die gewünschte Stärke strecken lassen und somit den erwähnten Forderungen für das kontinuierliche Ausziehen auf dem Mehrwalzenkaland entsprechen. Man hat zudem den Vorteil, dass die ORG-Mischung wesentlich weniger "gequält" wird, da man bei höheren Temperaturen spritzen kann. Dies wird sich auf die Güte der Folie sicherlich günstig auswirken. Entsprechende Untersuchungen sind im Gang. Darüberhinaus wird durch

das Arbeiten unter Druck in der Spritzmaschine (am Spritzkopf ermittelte Drücke liegen grössenordnungsmässig etwa bei 50 - 100 atü) die Dichtigkeit der Folie sichtlich günstig beeinflusst.

Bisher haben wir aus Schläuchen von 150 mm \varnothing , die wir auf unserer mittleren Spritzmaschine herstellten, Rohfelle von 4 mm Dicke und 450 mm Breite erhalten, welche sich sehr leicht zu Fellen von 2 mm Dicke und 480 mm Breite strecken liessen. Mit unserer grossen Spritzmaschine, die wir demnächst anfahren, könnten wir Schläuche von 250 mm \varnothing und entsprechender Wandstärke herstellen. Daraus werden voraussichtlich kontinuierlich Folien von 800 mm Breite gestreckt werden können, die bezüglich ihrer Ausmaße den Forderungen der Praxis entsprechen dürften.

Die ermittelten Festigkeitswerte liegen bei etwa 30 kg/cm², die Dehnungswerte bei etwa 300-400%, entsprechen also durchaus den geforderten Normen. Wir möchten nun für dieses Verfahren:

"Kontinuierliche Herstellung von Rohfolien gleichmässiger Dicke zur kontinuierlichen Weiterverarbeitung auf Mehrwalzenkalander"

Schutzrecht beantragen, damit wir diese vorteilhafte Arbeitsweise der Kundschaft, die selbst Folien herstellen will, zur Verfügung stellen können, ohne durch Dritte darin irgendwie behindert zu werden. Dies erscheint uns umso wichtiger, als sich in einem ebenso gelagerten Falle durch Stellung von Lizenzforderung von dritter Seite bereits Schwierigkeiten ergeben haben.

Wie uns Herr Dr. Kühn bei einer telefonischen Anfrage mitteilte, sind ähnliche Arbeitsverfahren bereits bekannt (DRP 673607, EP 419826). Trotzdem erscheint uns eine Anmeldung nicht aussichtslos, da die angeführten Verfahren andere Kunststoffe mit wesentlich anderen Eigenschaften verwenden und zudem auch andere Zwecke verfolgen. Wir wären damit einverstanden, den Anspruch auf zähe, harte Mischungen aus Oppanol oder auf gefüllte Oppanol-Mischungen oder auch notfalls auf

Über Ammonlabor
an Patentabteilung.

Dl/Op 106/Vo

5.6.41 - 5 -

ORG-Mischungen einzuschränken, da damit unseres Erachtens der beabsichtigte Zweck der Anmeldung erfüllt ist.

Wir haben die Angelegenheit wegen der sich ergebenden grossen betriebstechnischen Vorteile besonders ausführlich dargelegt und bitten Sie, uns nach eingehender Prüfung Ihre Stellungnahme baldmöglichst zugehen zu lassen

gez: Daniel

gez. Gloth

520000293

Wiedervorlage	f
Zu den Akten	
451 8. MAI 1943	

2169-58
30/4.03

Sp/Op. 451 8.5.43/P.

Vernebelung.

Wie wir von Herrn Dr. Pfäundler, Vermittlungsstelle v. Berlin erfahren haben, sollen in Hülls schon Erfahrungen über das Verhalten von Lufttremungsanlagen vorliegen, wenn Vernebelungen vorgenommen werden. Dabei soll es sich um eine Nebelsäure handeln, die zu 50% aus Schwefeltrioxyd und zu 50% aus Chlorsulfonsäure besteht, die eine durchschnittliche Konzentration von 5 - 10 mg/m³ Luft aufweist, welche jedoch in der Nähe des Sprüngerätes auf 50 - 100 mg/m³ anwachsen kann.

Wir bitten um Mitteilung, ob derartige Konzentrationen irgendeine

-/-

Chemische Werke Hülls
 G.m.b.H.
 S.Hd. Herrn Dir. Dr. Baumann

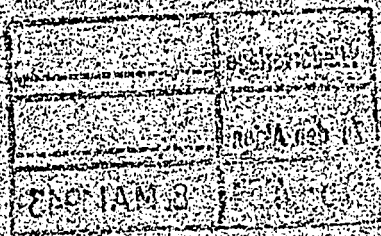
M a r t (Kreis Recklinghausen)

Handwritten notes:
 Für die...
 ...
 ...

E i n s c h r e i b e n

Geheim!

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 38 des Grundgesetzes vom 24. April 1949 (B. 1. S. 231 f.).
2. Die Abgabe ist beschränkt auf Postform und auf Empfänger.
3. In Verbindung mit dem auf dem Brief empfangenen Briefbogen.



30 000002

Gefahr für Lufttrennungsanlagen nach Ihren Erfahrungen darstellen,

Heil Hitler!

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

1. Ausfertigung Herrn Dir. Dr. Baumann, Chemische Werke Hülse
2. Ausfertigung Herrn Obering. Dr. Speyerer, I. G. Farbenindustrie A. G. Oppau.

2169-54

ABSCHRIFT

I.G. Höchst 30/4.03

Anorganische Fabrik

*J. König, Speidel in
Höchst formgen! 9.12.43*

I.G. Griesheim
Werk Autogen

540000294

z.Hd.von Herrn Prof.Dr.Ing. Holler

Zeichen Frankfurt a.M.-Höchst
Dr.Sae/G den 17.8.1943

Betr.: Reinigung von Luft bei Vernebelung.

Für die künstliche Vernebelung wird fast ausschließlich die sogenannte Nebelsäure eingesetzt, die zu etwa 50 % aus Chlorsulfonsäure und 50 % aus flüssigem Schwefeltrioxyd besteht. Bei der Versprühung in die Luft entstehen mit der Feuchtigkeit der Atmosphäre feinstzerteilte Tröpfchen von Schwefelsäure und Salzsäure. Bei der Reinigung der Luft muß nicht nur an die Neutralisation bzw. Absorption dieser Säure gedacht werden, sondern gleichzeitig auch an die restlose Niederschlagung von Nebelteilchen, die bei Absorption mit einer wässrigen Base zum Teil durch das Absorptionsmittel hindurchgehen.

Aufgrund unserer langjährigen Erfahrung mit der Niederschlagung von Nebeln in unserer Schwefelsäurefabrik, schlagen wir Ihnen die nachfolgende Art der Reinigung vor, deren Wirksamkeit wir durch einen Laboratoriumsversuch nachgeprüft haben:

Zwecks billiger Entfernung der Säuren aus der Luft ohne Chemikalienverbrauch läßt man die Luft zunächst durch eine mit Wasser berieselte Füllkörperkolonne strömen. Anschließend gelangt das Gas zu dem bei Ihnen vorhandenen Wasserturm, der mit Kali-Lauge berieselt ist. Von hier aus gelangen die Gase zu einem Koksfilter, das mit einer etwa 1000 mm hohen Koksschicht (Körnung 2 - 3 mm) ausgefüllt ist. Aus dem Koksfilter gelangen die Gase zur Trocknung zu dem bei Ihnen vorhandenen und bisher bereits benutzten Turm mit festem Ätzkali- und von dort zu einem Wattefilter, das garantiert die letzten feinen Nebelteilchen herausnimmt. Das Gas ist jetzt genügend rein für die Verarbeitung in Ihrer Sauerstoffanlage.

Das Koksfilter ist so zu bemessen, daß die Gase darin eine Geschwindigkeit von 10 mm/Sek. haben. Höhere Geschwindigkeiten als 0,01 m/Sek. setzen die Wirksamkeit der Nebelabscheidung erheblich herab. Man schichtet die feinen Koks Körner von 2 - 3 mm Durchmesser auf gröbere Körnungen bzw. Koksstücke, die auf einem geeigneten Rost aufliegen. Der Filterbehälter muß säurefest sein (ausgemauert, Igelit, gummiert).

In dem Wattefilter darf eine Gasgeschwindigkeit von etwa 0,2 m/Sek. zugelassen werden. Als Füllung verwendet man eine Baumwoll- oder Zellwollwatte in Form von Vliesen, von denen man mehrere übereinander legt. Die Vliese ordnet man auf einer eisernen Lochscheibe an und läßt die Gase von oben nach unten hindurchströmen. Auf einen qm Durchschnitt des Wattefilters sind etwa 6 kg Watte einzusetzen.

Wir sind gerne bereit, Ihnen mit weiteren näheren Angaben zu dienen und überlassen es Ihrer Wahl, ob Sie oder einer Ihrer Herren unsere Einrichtungen in Höchst sich ansehen wollen oder einer von unseren Sachbearbeitern Sie in Griesheim besuchen soll.

ANORGANISCHE FABRIK

gez. Unterschrift



550000295

2169-55

30/4.03

Herrn Dir. Dr. Müller
zum Weiterleitung an
Herrn Dr. Otto
Dr. Lörbsch
Dr. Kühn

Oppau, den 27. Mai 1941/Schr. I

Erfahrungsaustausch über die Bestimmung
von Olefinen.

An dem am 23. 5. 1941 in Oppau stattgefundenen Erfahrungsaustausch über die Bestimmung von Olefinen nahmen teil:

Hr. Dr. Reisinger) Dr. Gemaßner)	Leuna
Dr. Wurzschnitt) Dr. Kerkow)	Untersuchungslabor. Lu
Dr. Michael) Dr. Meier) Dr. Schmidt) Dr. Scheiner)	Hochdruckversuche Lu
Dr. Wietzel) Dr. Hummel) Dr. Schlenk) Dr. Klein) Dr. Müller) Dr. Graßner) Dr. B. Weiß)	Oppau
Dr. Seidler) Dr. Fischer) Dr. Hantge) Dr. Duftschmid) Dr. Klemm) Dr. Hirschbeck)	

Einleitend wies Dr. Wietzel auf den Wert einfach auszuführender, zuverlässiger und möglichst universell anwendbarer Methoden zur Bestimmung von Olefinen verschiedenartigster Struktur in den bei den technischen Entwicklungsarbeiten anfallenden Gemischen hin. Bei dem derzeitigen Stand der Methodik erscheint eine intensivere Einschaltung der analytischen Laboratorien für die Ausarbeitung brauchbarer Bestimmungsverfahren zweckmäßig.

Zunächst sprach Dr. Schlenk über die Verwendung des aus Platin-oxyd gewonnenen Platinkatalysators ¹⁾ für die Hydrierzahlbestimmung, der auch bei solchen Olefinen gute, mit der Theorie übereinstimmende Werte ergab, die sich wie Di- und Triisobutylen nach den üblichen Jod-, Brom- und Hydrierzahlmethoden bisher nicht einwandfrei analytisch erfassen ließen. Dieser von R. Adams in die präparative organische Methodik eingeführte Katalysator ist bereits von C. Weygand zu analytischen Arbeiten verwendet worden. Mit diesem Platinkatalysator werden auch aromatische Kerndoppelbindungen mithydriert, die von C. Weygand beobachtete Hemmung dieser Kernhydrierung durch Abschwächung des Katalysators mittels Eisenchlorid- oder Wasserzusatz konnte bei der Bestimmung von Olefinen nicht herangezogen werden, da dann auch Di- und Triisobutylen ebenfalls nicht hydriert werden. Die in dem genannten Laborbericht angegebene Katalysatormenge läßt sich ohne weiteres bis auf ein Viertel reduzieren.

In der Diskussion wies Dr. Wurzschnitt darauf hin, daß die von Dr. Schlenk gefundene Überlegenheit des aus Platinoxid hergestellten Katalysators auch im Untersuchungslaboratorium Lu bestätigt werden konnte. Er wird nun an Stelle der bisher für die Hydrierzahlbestimmungen verwendeten Platinkatalysatoren der Membranfiltergesellschaft Göttingen (Nr. 7, Nr. 17) verwendet. Weiter wurde in Lu gefunden, daß Naphthalin mit dem Platinkatalysator aus Platinoxid nicht quantitativ durchhydriert wird.

1) s. Labor. Ber. Am. Lab. 1649 vom 7.4.41.

Dr. Wurzschnitt teilte eine von Dr. Blumrich, Höchst, ausgearbeitete Abänderung der Kauffmannschen Bromzahlbestimmungsmethode mit, bei der statt Eisessig als Lösungsmittel mit Alkalibromid versetztes Methanol verwendet wird. Dadurch wird der Dampfdruck des im Methanol gelösten elementaren Broms herabgesetzt. Mit dieser Methode wurden in Höchst auch bei Di- und Triisobutylene brauchbare Werte erhalten.

Dr. Reisinger erwähnte, daß die Bearbeitung der analytischen Methoden zur Olefinbestimmung in Leuna weniger von der allgemeinen Seite, als aus Zweckmäßigkeitsgründen im Hinblick auf die dort aktuellen Fragen (Bestimmung von Di- und Triisobutylene im Isooktan, Bestimmung der Olefine in den Produkten der Kohlenoxydhydrierung und der Oxo-Reaktion) erfolgt. Beim Diisobutylene haben alle Methoden mit Ausnahme der rhodanometrischen bisher versagt. Mit leidlicher Genauigkeit kann man sich durch den Vergleich der Anilinpunkte behelfen. Bei den Produkten der Fischer-Synthese (hauptsächlich methylverzweigte Paraffine und Olefine, Alkohole, Carbo-nylverbindungen, Säuren, Lactone) wird in Leuna vor allem die rhodanometrische Methode herangezogen. Zur Herstellung der Rhodanlösung wird in Leuna folgendermaßen gearbeitet: Der schädliche Wassergehalt des Eisessigs wird durch Kochen desselben mit entsprechenden Mengen Essigsäureanhydrid entfernt; der Eisessig wird nun über Phosphorpentoxyd direkt in das auf eine Fritteplatte befindliche Bleirhodanid destilliert, auf die Unterseite der Fritteplatte wirkt ein schwacher Stickstoffegendruck, sodaß der Eisessig nicht durchlaufen kann. Zu dem durch Rühren aufgewirbeltem Bleirhodanid in Eisessig läßt man Brom tropfen und zieht die

gebildete Rhodanidlösung durch Aufheben des Stickstoffgegen-
drucks direkt in die Bürette ab. Nach dieser Arbeitsweise konnten
auch bei Anwesenheit von Aldehyden, Ketonen, Säuren usw. sehr
genaue Werte erhalten werden.

Dr. Hirschbeck konnte mit der rhodanmetrischen Arbeitsweise bei
der Bestimmung von Vinylchlorid neben Äthylchlorid gute Werte
erhalten. Auch bei Olefinen mit verzweigter Kohlenstoffkette
tritt bei dieser Methode keine Substitution ein.

Dr. Wurzschnitt erwähnt, daß bei der Ermittlung der Hydrierzahl
unbekannter Substanzen zur Vermeidung von Fehlern durch Vergif-
tung des Katalysators zweckmäßig nach vollendeter Hydrierung mit
demselben Ansatz eine Hydrierung von Diisobutylene als Testsub-
stanz vorgenommen wird.

Dr. Klein sprach dann über die von ihm ausgearbeitete Methode
der Bestimmung der Bromzahl bei tiefen Temperaturen ¹⁾. Durch
die Senkung der Arbeitstemperatur auf ~~50 bis 80°~~ wird das Oxy-
dationspotential des Broms herabgesetzt, ohne daß das Anlagerungs-
vermögen des Broms an olefinische Doppelbindungen irgendwie ge-
stört würde; es wird also sowohl die Substitution als auch die
Abspaltung von primär addiertem Brom als HBr verhindert. Aldehy-
de und Ketone haben ebenso wenig wie Aromaten oder Hydroaromaten
irgendwelchen Einfluß auf den Bromverbrauch.

Besondere Beachtung bei der Durchführung der Bromzahlbestimmungen
ist der Tatsache zu widmen, daß olefinhaltige Präparate vor allem
dann, wenn geringe Mengen davon längere Zeit in wenig gefüllten
Flaschen aufbewahrt werden, vielfach Peroxyde enthalten und da-

1) Lab. Ber. Am. Lab. 1653 vom 22.5.41.

durch falsche Werte ergeben.

Schwierigkeiten sind bei der Bromzahlbestimmungsmethode bei tiefen Temperaturen dann zu erwarten, wenn in den zu untersuchenden Proben Phenole enthalten sind, die selbst Brom annehmen. Allerdings sind die Fehler bei den niederen Arbeitstemperaturen nur gering:

Olefin	gefundene Bromzahl	195
Olefin + 10 % Phenol	bei -80°	205
" " " "	" $+20^{\circ}$	222

Allerdings kommen 10 % Phenole praktisch in Benzinen oder deren Krackprodukten nicht vor und ließen sich auch leicht nach bekannten Methoden entfernen.

Dr. Klein faßt die Vorteile dieser Methode zusammen:

Die Bestimmungen gehen mit Ausnahme jener Fälle, in denen mehr als 33 % Diisobutylene vorhanden sind, sehr rasch, sie sind einfach auszuführen, nicht schwefelempfindlich und soweit das bisher untersuchte Material reicht, sehr sicher.

Die Methode, die von Dr. Klein als Betriebsanalyse entwickelt worden war, wurde von Dr. Fr. Müller im Analyt. Labor. Op. nach den Arbeitsweisen der analytischen Chemie ausgefeilt. So wurde festgestellt, daß die Bromlösung nach mehrtägigem Stehen durch Bildung von HBr zu rauchen beginnt, dies hat allerdings keinen Einfluß auf die Güte der Bromzahlen, z.B.

Frische Bromlösung	Cyclohexen gef.	301 (Jodzahl)
Alte, ziemlich rauchende Bromlösung	" "	299 "

Die Einwaagen an zu untersuchendem Material betragen 200-250 mg, bei leichtflüchtigen Stoffen wird die Substanz in Glaskügelchen eingeschmelzen.

Die Brauchbarkeit der Methode zeigen folgende Zahlen:

	gefunden ^{+))}	Theorie ^{+))}
Hexen	299	302
Octylen	222	226
2-Äthylhexen-1	213	226
Ceten, nicht destilliert	109	113
Octadecylen	93	101
Cyclohexen, technisch, nicht destill.	296	310
" " frisch "	301	310
Acetaldehyd	-	-
Aceton	-	-
Normalbenzin "Schering"	-	-
Tetralin	-	-
Dekalin, technisch	11	-
" nachhydriert mit Pt-Katalys. (aus Platinoxyd), bis keine H-Aufnahme mehr erfolgt	7,4	-

+) als Jodzahlen
berechnet

Den Vergleich der Kleinschen Bromzahlbestimmungsmethode bei tie-
fen Temperaturen mit jener von Hanus und der Hydrierzahlmethode
zeigen folgende als Jodzahlen berechnete Werte:

	Hanus	Klein	Hydrierzahl Kontakt 17	Hydrierzahl Kontakt 7a
Benzin Dr. Hirschberger	3	1,2		
CO-Benzin Dr. Ketzschmar niedersiedend.	192	186	182	
höhersiedend. 125-250°	112	105	111	
Olefine Dr. Michael einzelne Fraktionen	103	61	63	8
	127	85	106	81
	112	75	86	60
	103	66	71	55
	91	55	48	48

Die Arbeiten sind noch nicht abgeschlossen, vor allem soll noch
das Verhalten von Gemischen näher untersucht werden.

In der Diskussion zu den Ausführungen von Dr. Klein und Dr. Fr. Müller wies Dr. Wurzschnitt darauf hin, daß Dr. Elumrich in Höchst bei einigen Substanzen schon bei 0° gearbeitet hat. Er warnte vor der Verwendung chlorierter Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel und wirft die Frage auf, ob man statt Chloroform nicht auch mit Methanol, wie Höchst, arbeiten kann, in dem man noch NaBr zur Herabsetzung des Dampfdrucks des Broms lösen könnte.

Außerordentlich wichtig erscheint Dr. Wurzschnitt die Prüfung der zu untersuchenden Präparate auf Peroxyde. Sehr geeignet zum Nachweis und auch zur Entfernung von Peroxyden ist ein Titandioxyd, das an seiner Oberfläche noch Hydroxyle enthält, die Peroxyde lagern sich auf diesem in unlöslicher Form ab, sodaß die überstehende Flüssigkeit nach dem Schütteln mit Titandioxyd peroxydfrei ist. Ein hierfür geeignetes Präparat ist Leverkusener Titandioxyd "vom Schaber", das lediglich auszuwaschen und zu trocknen ist.

Dr. Graßner erwähnt, daß Peroxyde sich auch durch Schütteln mit Zinkstaub entfernen lassen.

Dr. Gemäßner schlägt vor, statt Methanol Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel zu verwenden, dies ist nach Dr. Klein nicht möglich, da CCl_4 bei den tiefen Arbeitstemperaturen gefriert. Schwierigkeiten bei hochmolekularen Produkten wie Ceten, das bei 30° auskristallisiert und worauf Dr. Schmidt hinweist, lassen sich durch gutes Umschütteln beheben.

Dr. Klein erhebt Bedenken gegen die von Dr. Fr. Müller angewandte Rücktitration von überschüssigem Brom mittels Jodkali, da man beim Diisobutylen dadurch vielleicht zu früh vor der vollständigen Addition des Broms abbricht, was sich nach Dr. Fr. Müller vermeiden

läßt, wenn man vor der Rücktitration ca 5 Minuten wartet.

Dr. Reisinger weist darauf hin, daß sämtliche bisherige Bromzahlmethoden bei Olefinen mit tertiärem Kohlenstoffatom unbrauchbare Werte geliefert haben.

In der Kombination der alten Bromzahl-Methoden mit den neuerdings entwickelten Verfahren von Dr. Klein bzw. Dr. Blumrich, Höchst, sieht Dr. Wurzschnitt gewisse Möglichkeiten in der Richtung des Nachweises tertiärer Olefine.

Dr. Reisinger fragt nach den Erfahrungen, die mit der Kattwinkel-schen Methode gemacht wurden. Dr. Fr. Müller betont, daß diese völlig versagt hat, vor allem in Gegenwart von Aromaten; so täusche in Mischungen von Aromaten und Benzin ein steigender Aromatengehalt einen steigenden scheinbaren Olefingehalt vor. Die Kattwinkel-sche Methode geht nach Dr. Gemäßner bei reinen Crackolefinen und bei den Produkten der Ruhrchemie, versagt aber bei sauerstoffhaltigen Substanzen.

Bezüglich der Bestimmung von Diolefinen neben Olefinen wird von Dr. Hirschbeck um Mitteilung von Erfahrungen gebeten. Dr. Wurzschnitt weist darauf hin, daß Butadien von der Blumrichschen Methode erfaßt wird. Die Maleinsäureanhydridmethode wird nach Dr. Graßner im Analyt. Labor. Op. zur Bestimmung der Diolefine verwendet. Allerdings stört, nach Aussage von Dr. Wurzschnitt Isobutylen etwas, da dieses selbst Maleinsäureanhydrid verbraucht.

Dr. Klein weist noch auf die von Frl. Dr. Wulle gemachten Erfahrungen zur Bestimmung von Äthylen neben höheren Olefinen¹⁾ hin und

1) Labor. Ber. Am. Lab. 1585 vom 20.7.39 u. 1594 vom 15.2.40.

schlägt die allgemeinere Verwendung der dort beschriebenen Absorptionsspipette in der Gasanalyse vor, mit der Leuna nach Angabe von Dr. Reisinger sehr zufrieden ist.

Bezüglich der Bewertung der Stock-Analyse warnt Dr. Klein auf Grund seiner Erfahrungen vor der Gefahr der Übertwertung der mit ihr erhaltenen Ergebnisse. Dr. Wurzschnitt weist darauf hin, daß die Stock-Analyse für qualitativ bekannte Stoffe brauchbar ist, daß man aber ganz allgemein qualitative und quantitative Bestimmungen nicht miteinander kombinieren darf.

Zum Schluß bittet Dr. Wietzel, einen möglichst umfassenden Austausch der einschlägigen Berichte vorzunehmen und schlägt vor, eine Anzahl von für die weitere Entwicklung der Olefinbestimmungsmethodik geeigneten Stoffen (chemisch einheitliche Substanzen, Produkte der technischen Verfahren) von den verschiedenen Stellen prüfen zu lassen. Als Methoden kämen dabei in Frage: Die Hydrierzahlbestimmung mit dem von Dr. Schlenk vorgeschlagenen Platinkatalysator, die Bromzahlbestimmung bei tiefen Temperaturen nach Dr. Klein, die Methode von Dr. Blumrich, Höchst, (s. Anhang!) und die Kauffmannsche Rhodanzahlbestimmungsmethode.

Dr. Wietzel bittet Herrn Dr. Wurzschnitt als Vorsitzenden der Analytischen Kommission die weitere Betreuung dieses für die technischen Entwicklungsarbeiten wichtigen analytischen Arbeitsgebietes zu übernehmen, was Dr. Wurzschnitt zusagt.

H. Wietzel

Bestimmung von Doppelbindungen durch Bromieren in Methanol als Lösungsmittel.
(Vorschrift I. G. Höchst Analytisches Laboratorium vom 4.11.40)

Für die Bestimmung von Doppelbindungen in Olefinen und Vinylmonomeren hat sich die Bromierung in trockener, methanolischer Lösung (möglichst unter Ausschluss anderer Lösungsmittel) mittels einer mit NaBr gesättigten methanolischen Bromlösung sehr bewährt. Die erhaltenen Werte sind gut reproduzierbar und stimmen mit den durch Hydrieren erhaltenen befriedigend überein. Störende Substitutionen neben der Addition konnten niemals beobachtet werden. Von der nur für Fettsäuren angegebenen Arbeitsweise nach Kaufmann (Wizöff-Methoden II 1.) (Aufl. 95) unterscheidet sich die vorliegende durch Weglassen des Chloroforms, wodurch auch das Ausfallen von NaBr vermieden wird, 2.) durch Einhaltung einer Reaktionsdauer von 10 Minuten, die voll auf die Addition hinreicht und langsamere Nebenreaktionen unerheblich macht, 3.) durch Eingießen des Reaktionsgemisches in überschüssige KI-Lösung (nicht umgekehrt!) zur Vermeidung von Fehlern durch Jodatbildung. (Vgl. 2. Quartal 1939, Höchst "Bromzahl"). Die Bromierung wird durch kleine Mengen S-Verbindungen, die Hydrierkatalysatoren vergiften, nicht behindert.

Um die Genauigkeit und Empfindlichkeit der Methode nochmals zu überprüfen, haben wir einige Mischungen bekannter Zusammensetzung mit folgenden Ergebnissen analysiert:

Mischung	Jodbromzahl	% Olefin
1.) Reines n-Heptan	0,0	0
2.) Reines n-Heptan	257,9/258,1	99,7/99,8
3.) n-Heptan + 1,99% Hepton	5,48	2,07
4.) n-Heptan + 4,05% Hepton	10,40	4,02
5.) n-Heptan + 8,74% Hepton	23,4	9,03
6.) n-Heptan + 0,207% Hepton	0,54	0,208
7.) n-Heptan + 0,216% Diisobutyl	0,48	0,210
8.) n-Heptan + 0,324% Diisobutyl	0,69	0,305

Ausführung der Jod(Brom)zahl-Bestimmung:

5 (E) g der Probe werden in trockenem Reine methanol in einem Messkolben zu 250 ccm gelöst. Zu 25 ccm dieser Lösung werden in einem Jodzahl-Kolben 0,5 n methanolische Bromlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung zugesetzt und 10 Minuten im Dunkeln stehen gelassen. Dann wird der Bromüberschuss in der Weise bestimmt, dass das Reaktionsgemisch in einem Überschuss von 10%iger Kaliumjodidlösung unter Rühren eingegossen und das frei gewordene Jod mit 0,1 n Thioisulfatlösung lediglich auf Verschwinden der Gelbfärbung titriert wird. Sind a ccm 0,1 Lösung verbraucht, so ist die Jod-(Brom-)Zahl

$$12,7 \frac{a}{E}$$

E

Die 0,5 n methanolische Bromlösung wird durch Sättigen von trockenem Reine methanol mit trockenem Natriumbromid und Zugabe der entsprechenden Menge Brom bereitet und wie oben angegeben, gegen 0,1 n Thioisulfat eingestellt. Der Titer hält sich längere Zeit konstant, da die Bromtension sehr gering ist.

om

Literaturbüro Oppau
16. März 1940

560000305

2169-56
30/4.03

690
h
u

Gasbelangen 6, 133-38(1939?), Nr. 10

Trocknen und Trockenhalten durch Verwendung von Kieselgel.
Eine neue Anwendungsmöglichkeit für (Leucht-) Gas.

von

A. A d a m .

Einleitung.

Bei der heutigen Erzeugung von Stoffen und Produkten nimmt das Trocknen sowie das Trockenhalten eine bevorzugte Stelle ein. In der Technik kommen viele Prozesse vor, bei denen Wasser (oder eine andere Flüssigkeit) als Hilfsmittel im Verlauf dieser Prozesse benutzt wird. Nach Ablauf muß die benutzte Flüssigkeit meistens wieder entfernt werden. Diese Form des Trocknens trifft man in den verschiedensten Industrien an. Das Entfernen von Wasser nach Wasch- und Färbprozessen, das Entfernen flüchtiger Öle, die bei der Gewinnung von Lacken und Firnissen gebraucht worden sind, sind einige Beispiele hierfür.

Verschiedene Bodenerzeugnisse und chemische Produkte müssen getrocknet werden, bevor sie befördert oder gespeichert werden können, um Verderben oder Güterverschlechterung zu verhüten. Es würde zu weit führen, hier alle Verfahren in der Technik aufzuzählen, die unter den Begriff Trocknen fallen.

In den vergangenen Jahren ist das Speichern großer Vorräte als ein Problem großer Wichtigkeit erschienen, und dieses gilt für die heutigen Verhältnisse in nicht-geringerem Maße. Man hat es hierbei nicht allein mit dem Trocknen zu tun, sondern noch mehr mit dem Trockenhalten während langer Zeit. Dies hat an die Trockentechnik allerlei neue Ansprüche gestellt.

Beim Trocknen wie auch beim Trockenhalten hat die Verwendung sogenannter Kieselgel-Trockenvorrichtungen in verschiedenen Fällen eine richtige Lösung gebracht. Bei diesem System hat (Leucht-)Gas eine Verwendungsmöglichkeit gefunden, die alle Aufmerksamkeit verdient, was Anlaß gibt, hier über die Bedeutung und die Wirkung dieser Trockenmethode etwas mitzuteilen.

Trocknen im allgemeinen.

Die bekannteste Form des Trocknens ist wohl, einem festen Stoff das Wasser mittels Verdampfung zu entziehen. Man kann dabei unterscheiden zwischen Stoffen, die keine hygroskopischen Eigenschaften haben, und Stoffen, die diese Eigenschaften haben. Befindet sich ein nicht hygroskopischer Stoff in einer Umgebung von ungesättigter Luft (oder einem andern Gas), d.h. in einer Umgebung, die imstande ist, mehr Wasserdampf aufzunehmen als sie bereits enthält, dann wird das in dem Stoff vorhandene Wasser zur Verdampfung kommen.

Das Zeitmaß der Verdampfung hängt dabei von der Temperatur und der relativen Feuchtigkeit der Umgebung ab. (Es folgt nun eine Definition der relativen Feuchtigkeit und der Verdampfungswärme und eine Auseinandersetzung über den Einfluß der Temperatur, der Luftgeschwindigkeit und des hygroskopischen Charakters auf die Trocknungsgeschwindigkeit. Anmerkung des Übersetzers.)

Für die meisten industriellen Zwecke ist ein schneller Verlauf des Trockenprozesses erwünscht. Außer durch Erhöhung der Luftgeschwindigkeit um den zu trocknenden Stoff kann diese Beschleunigung durch Erhöhung der Temperatur des trocknenden Luftstromes erreicht werden, womit gleichzeitig eine Herabsetzung der relativen Feuchtigkeit Hand in Hand geht. Je hygroskopischer der zu trocknende Stoff ist, um so höher wird man die Lufttemperatur wählen müssen.

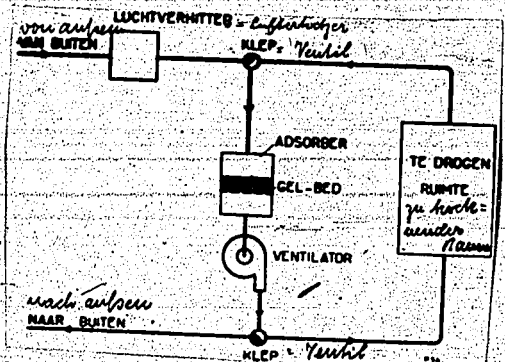


Fig. 1: Schema einer Kieselgel-trocken-anlage mit einem Adsorber.

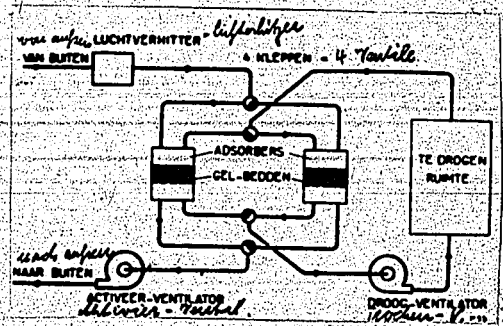


Fig. 2: Schema einer Kieselgel-trocken-anlage mit zwei Adsorbieren.

Bei dieser allgemein bekannten Trockenmethode, bei der Luftheizer und Ventilatoren einen Teil der Trockeneinrichtung bilden, hat (Leucht-) Gas schon eine ausgedehnte Verwendung in Form von Gas-Luft-Heizern gefunden.

Es gibt aber verschiedene Prozesse, bei denen eine Erhöhung der Lufttemperatur im Interesse des Produktes unerwünscht ist. Eines der Mittel, um ohne Temperaturerhöhung ein schnelleres Trocknen zu erreichen, ist das Vortrocknen der Luft, also die Herabsetzung der relativen Feuchtigkeit bei gleichbleibender Temperatur. Man schaltet dabei zwei Trockenprozesse hintereinander, erst wird die Luft getrocknet und mit dieser getrockneten Luft wird der betreffende Stoff getrocknet.

Dieses Trocknen der Luft kann dadurch erfolgen, daß man die Luft mit einem stark hygroskopischen Stoff in Berührung bringt, der imstande ist, der Luft große Mengen Wasserdampf zu entziehen und so ihre relative Feuchtigkeit herabzusetzen. Vollständigkeits halber sei bemerkt, daß der Luft durch Abkühlung mittels Kondensation auch Wasser entzogen werden kann.

Trockenhalten.

Bis jetzt wurde nur vom Trocknen, d.h. Trockenmachen eines Stoffes gesprochen. Nicht weniger wichtig ist aber das Trockenhalten von Stoffen, und zwar besonders von hygroskopischen Stoffen. Die meisten Produkte müssen kürzere oder längere Zeit gelagert bleiben und dürfen dabei selbstverständlich nicht an Güte verlieren.

Wie bereits bemerkt nehmen hygroskopische Stoffe aus der Umgebung bei steigender relativer Feuchtigkeit Wasser auf. Für die meisten hygroskopischen Stoffe gibt es eine bestimmte Grenze, oberhalb deren die Aufnahme von Wasser eine Verringerung der Güte oder die Möglichkeit der Verschlechterung bedeutet. Um zu verhüten, daß diese Grenze überschritten wird, muß die relative Feuchtigkeit an dem Lagerplatz unterhalb eines bestimmten Wertes bleiben. Dies kann nun wieder auf zwei Weisen erreicht werden. Erstens kann die Temperatur des Lagerraumes auf einen Wert erhöht werden, bei dem die relative Feuchtigkeit unter der genannten Grenze bleibt, und

zweitens kann der Wasserdampfgehalt der Luft im Lagerraum so herabgesetzt werden, daß die zulässige relative Feuchtigkeit nicht überschritten wird. Beim ersten Verfahren ist Erwärmen nötig, beim zweiten muß die Luft im Lagerraum bis zu einem bestimmten Grad getrocknet und trockengehalten werden.

Der Unterschied zwischen beiden Methoden liegt u.a. darin, daß bei Erhöhung der Temperatur des Lagerraumes fortgesetzt Wärme durch die Wände verloren geht, was natürlich bei der zweiten Methode nicht der Fall ist. Hier hat man es mit dem Eindringen von Wasserdampf in den Lagerraum zu tun, der auf die Dauer wieder entfernt werden muß. Durch zweckmäßige Konstruktion und Abdichtung ist dies auf ein Minimum herunterzudrücken und wird weniger Betriebskosten bedingen als die Erwärmungsmethode. Dieser Unterschied wird merkbarer, wenn gemäß dem gelagerten Stoff eine niedrigere relative Feuchtigkeit und infolgedessen eine höhere Temperatur beim Erwärmungsverfahren nötig ist.

Wie beim Trocknen kann man es hier mit Produkten zu tun haben, die hohen Temperaturen nicht ausgesetzt werden dürfen, was die Anwendung der Erwärmungsmethode ausschließt. Es sind also verschiedene Gründe, warum für das Trockenhalten von Lagerräumen die Trocknung der Luft in den Räumen gegenüber dem Erwärmen bevorzugt werden muß. Das Trocknen der Luft kann dabei ebenso erfolgen wie bereits angegeben.

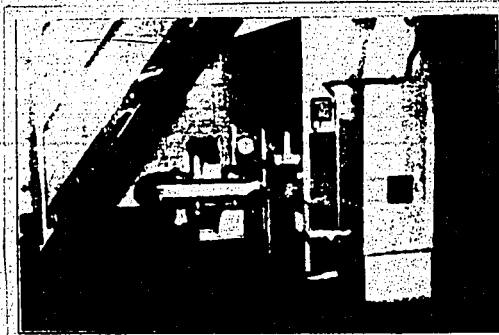


Fig. 3: Luftkühler f. d. Luftreinigungsgebäude u. d. Pumpschammur d. Messwerks Speldooru (im Vordergrund d. Luftgas-Luftkühler).

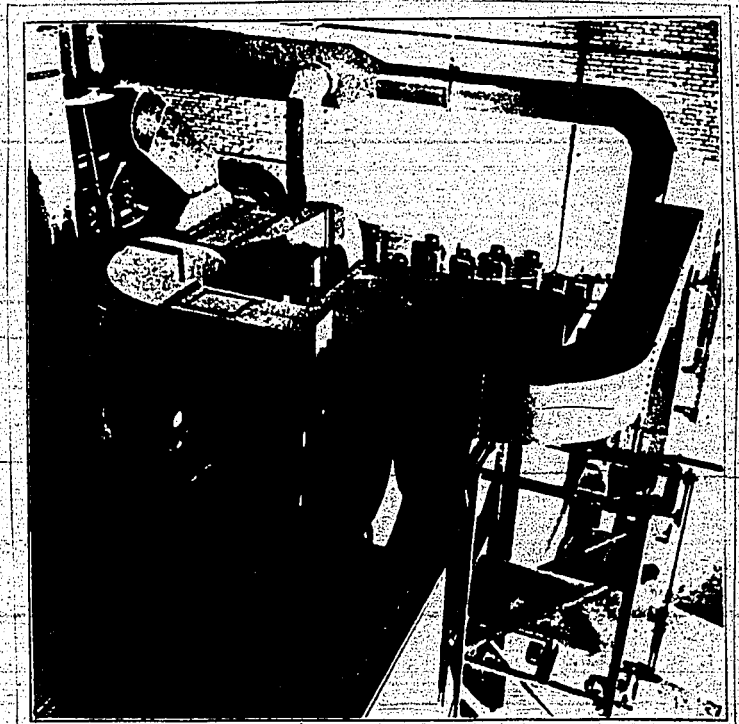


Fig. 4: Käsecurdtrockenanlage im Gebrauch bei der H. V. Lehoy in Velen.

Kieselgel.

Aus dem Vorstehenden geht deutlich hervor, welche Rolle das Trocknen der Luft spielen kann, sowohl beim Trocknen von Produkten als auch beim Trockenhalten von Lagerräumen und dergleichen. Von den verschiedenen hygroskopischen Stoffen, die zum Trocknen der Luft in Betracht kommen, hat der unter dem Handelsnamen Silicagel bekannte Stoff schon eine ausgedehnte Anwendung gefunden. Dieser Stoff hat zwei Eigenschaften, die für diesen Zweck von großer Bedeutung sind, nämlich das Vermögen, einen großen Teil seines eigenen Gewichts an Wasser bei relativen Feuchtigkeiten unter 100% aufnehmen zu können und seine Fähigkeit zur Wiederaktivierung nach dem Sättigen mit Wasser. Damit wird bezeichnet, daß das aufgenommene Wasser durch Wärme wieder zu vertreiben ist, so daß der Stoff aufs Neue zur Lufttrocknung geeignet wird. Das schließt in sich, daß beim Aktivieren kein Güterückgang eintritt.

Das in Lufttrockenvorrichtungen verwendete Kieselgel besteht aus harten, glasartigen Körnern, die an Quarz erinnern. Es ist ein Produkt, das auf bestimmte Weise aus einem löslichen Silikat u. Schwefelsäure hergestellt ist und dabei die besondere Struktur erhielt, die es für den genannten Zweck geeignet macht.

~~Hinsichtlich der Struktur muß man sich vorstellen, daß der~~ Stoff aus einer großen Zahl dünnwandiger Kanäle, die auch durch das stärkste Mikroskop nicht wahrnehmbar sind, aufgebaut ist. Aus dem Verhalten des Gels konnte man ableiten, daß das Volumen der Poren 50-70% des Gesamtvolumens des Stoffes einnehmen muß und daß die innere Oberfläche gut 280qm/ccm Kieselgel betragen muß. Normales Kieselgel kann aus gesättigter Luft ungefähr 50% seines Eigengewichts an Wasser aufnehmen. Es ändert dabei nichts an Volumen und macht dabei nicht den Eindruck, feucht zu sein ("Adsorption").

Kieselgel.

Aus dem Vorstehenden geht deutlich hervor, welche Rolle das Trocknen der Luft spielen kann, sowohl beim Trocknen von Produkten als auch beim Trockenhalten von Lagerräumen und dergleichen. Von den verschiedenen hygroskopischen Stoffen, die zum Trocknen der Luft in Betracht kommen, hat der unter dem Handelsnamen Silicagel bekannte Stoff schon eine ausgedehnte Anwendung gefunden. Dieser Stoff hat zwei Eigenschaften, die für diesen Zweck von großer Bedeutung sind, nämlich das Vermögen, einen großen Teil seines eigenen Gewichts an Wasser bei relativen Feuchtigkeiten unter 100% aufnehmen zu können und seine Fähigkeit zur Wiederaktivierung nach dem Sättigen mit Wasser. Damit wird bezeichnet, daß das aufgenommene Wasser durch Wärme wieder zu vertreiben ist, so daß der Stoff aufs Neue zur Lufttrocknung geeignet wird. Das schließt in sich, daß beim Aktivieren kein Güterückgang eintritt.

Das in Lufttrockenvorrichtungen verwendete Kieselgel besteht aus harten, glasartigen Körnern, die an Quarz erinnern. Es ist ein Produkt, das auf bestimmte Weise aus einem löslichen Silikat u. Schwefelsäure hergestellt ist und dabei die besondere Struktur erhielt, die es für den genannten Zweck geeignet macht.

Hinsichtlich der Struktur muß man sich vorstellen, daß der Stoff aus einer großen Zahl dünnwandiger Kanäle, die auch durch das stärkste Mikroskop nicht wahrnehmbar sind, aufgebaut ist. Aus dem Verhalten des Gels konnte man ableiten, daß das Volumen der Poren 50-70% des Gesamtvolumens des Stoffes einnehmen muß und daß die innere Oberfläche gut 280qm/ccm Kieselgel betragen muß. Normales Kieselgel kann aus gesättigter Luft ungefähr 50% seines Eigengewichts an Wasser aufnehmen. Es ändert dabei nichts an Volumen und macht dabei nicht den Eindruck, feucht zu sein ("Adsorption").

Die Kieselgel-Trockenvorrichtung.

Um Luft zu trocknen, bringt man in einen Behälter, Adsorber genannt, eine Schicht Kieselgelkörner auf eine durchlöchernte Platte (man spricht dann von einem Gelbett) und saugt oder bläst die zu trocknende Luft hindurch. Solange eine bestimmte Grenze der Sättigung des Gelbettes nicht überschritten ist, kommt die Luft fast vollständig trocken heraus. Bei einer bestimmten Sättigung des Gels hat es keinen Sinn mehr, die Trocknung fortzusetzen, und der Zeitpunkt ist gekommen, um das Gel zu aktivieren. Dies erfolgt dadurch, daß ein 150° warmer Luftstrom durch das Gelbett gesaugt oder geblasen wird, bis der Wassergehalt des Gels wieder auf ungefähr 5% des Trockengewichts erniedrigt ist. Danach kann eine neue Trockenperiode anfangen.

Es hängt nun ganz von der Art des Trockenprojektes ab, ob man das Trocknen der Luft zeitweilig während der Aktivierungsperiode einstellen kann, oder ob man während der Aktivierungsperiode das Trocknen der Luft einem zweiten Adsorber übertragen muß. In Figur 1 und 2 ist ein Schema des Arbeitens einer Kieselgeltrockenvorrichtung mit einem bzw. zwei Adsorbern wiedergegeben. In Figur 1 ist zu sehen, daß der Ventilator bei dem gezeichneten Stand der Ventile die Luft durch den zu trocknenden Raum und den Adsorber umlaufen läßt, das ist die Trockenperiode. Stellt man die Ventile um, dann wird Außenluft angesaugt, diese wird im Luftherhitzer erwärmt, durch das Gelbett gesaugt und dann mit dem aus dem Gelbett aufgenommenen Wasser nach außen geblasen; das ist die Aktivierungsperiode.

Aus Figur 2 geht hervor, daß während des Aktivierens des linken Adsorbers der rechte zur Trocknung dient. Durch Umstellen der Ventile kann das Umgekehrte erfolgen.

Figur 3 ist ein Beispiel einer kleinen Einrichtung mit zwei Adsorbern (die Lichtbilder für die Figuren 3 bis 7 wurden von der N.V. Droogtechniek en Luchtbehandeling in Rotterdam liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt), in dem hochgelegenen flachen Kasten sind die Adsorber angebracht. Im Vordergrund ist der Mischgas-Luftherhitzer zusehen; links steht der Ventilator, der für das Aktivieren benutzt wird; die Umstellventile befinden sich unter

den Adsorbern. Diese Vorrichtung hat den Zweck, die relative Feuchtigkeit im Entsäuerungsraum und der Pumpenkammer im Sommer genügend trocken zu halten, um das Niederschlagen von Wasser auf den verhältnismäßig kalten Leitungen und Pumpen zu verhüten. Hieraus ergibt sich schon, daß neben dem Trockenhalten gespeicherter Güter noch andere Gründe für das Anbringen von Trockenvorrichtungen bestehen.

Figur 4 gibt eine Ansicht der Trockenvorrichtung der N.V. Mekog von oben. Man unterscheidet hier die beiden großen rechteckigen Adsorber, die abwechselnd zum Trocknen dienen und dazwischen die 4 Umstellventile, die in Figur 2 angedeutet wurden. Links von dem weiter nach hinten stehenden Adsorber sieht man oben auf den Gas-Luftwärmer, der als Wärmeaustauscher ausgeführt ist. Diese Anordnung weicht insoweit von dem Schema Figur 2 ab, als die zu trocknende Luft von außen angesaugt wird. Dieser Luftstrom, etwa 7500 cbm/Std., wird nach dem Trocknen in den Trockenraum geblasen, der 50.000 cbm Inhalt hat. Hierdurch entsteht in dem Raum ein geringer Überdruck und die überschüssige Luft entweicht durch besondere Öffnungen und zufällige Undichtigkeiten. In diesem Raum sind Kunstdünger gelagert, die stark hygroscopisch sind und bei Wasseraufnahme schlechter werden. Die relative Feuchtigkeit in diesem Raum muß dann auch unter 28% gehalten werden.

Diese beiden Anordnungen sind ganz automatisch arbeitend ausgeführt, was bei dieser Art Trockenvorrichtung im allgemeinen gebräuchlich ist.

Die Trocknung braucht nur zu erfolgen, wenn die relative Feuchtigkeit in dem zu trocknenden Raum zu hoch zu werden droht. Mittels eines Feuchtigkeitsreglers (Humidostat) wird der Trockenventilator dann eingeschaltet und wieder abgestellt, wenn die relative Feuchtigkeit genügend herabgesetzt ist. Wenn auf die eine oder andere Weise festgestellt ist, daß ein Adsorber gesättigt ist, so können die Ventile automatisch umgestellt werden, und das Aktivieren beginnt, d.h. der Luftwärmer und der Aktivierventilator kommen in Betrieb. Die Aktivierperiode wird beendet, wenn das Gelbett vollkommen getrocknet ist. Dies wird gewöhnlich durch einen Thermostaten bewerkstelligt.

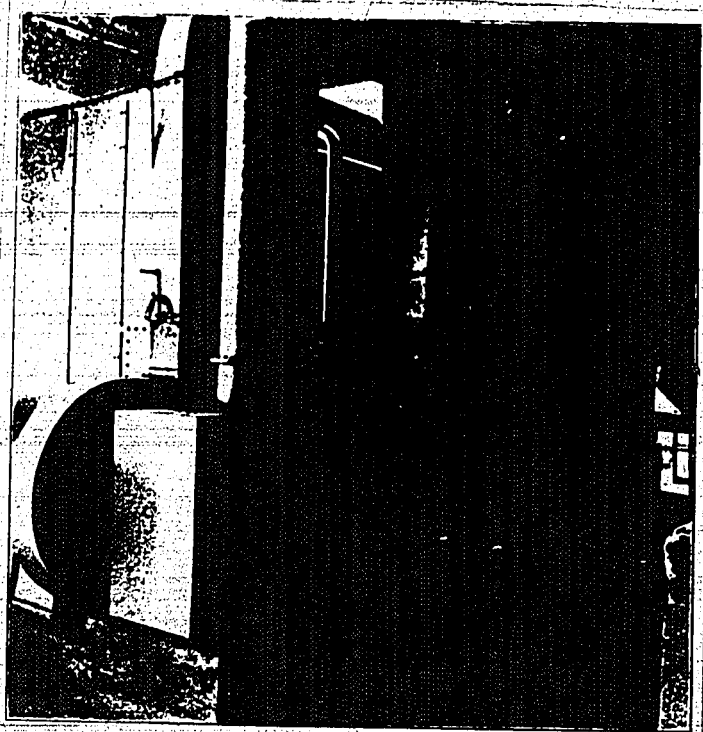
Der Lufterhitzer.

Für die Gasindustrie ist es von Bedeutung, daß (Leucht-) Gas sich als sehr geeigneter Brennstoff für den Lufterhitzer erwiesen hat und daß seine Verwendung für diesen Zweck stark zunimmt. Die Möglichkeit, einen Gas-Lufterhitzer auf einfache und sichere Weise automatisch arbeiten zu lassen, ist einer der Gründe, die hier eine Rolle spielen. Ein anderer Grund ist die mit Gas erzielbare vollkommene Verbrennung ohne Rußbildung. Hierdurch ist es möglich, die Verbrennungsprodukte des Gases direkt mit der Aktivierungsluft in einem solchen Verhältnis zu mischen, daß die gewünschte Temperatur, 150°C, erhalten wird. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die Verbrennungsprodukte des (Leucht-)Gases keinen nachteiligen Einfluß auf das Gel haben; das Fehlen von Ruß ist hierbei Bedingung. Ein Gas-Lufterhitzer nach diesem System, ein sogenannter Misch-Gas-Luft erhitzer, ist nicht allein in der Anschaffung viel billiger als ein Wärmeaustauscher, wobei die Verbrennungsgase durch Wände von der zu erheizenden Luft getrennt sind, sondern ist auch im Gebrauch sparsamer, da praktisch alle Wärme im Gas der Erwärmung des Gels zugutekommt.

Bei der in Figur 3 abgebildeten Vorrichtung wurde schon auf den Misch-Gas-Lufterhitzer hingewiesen. Dieser hat eine Kapazität von 4 cbm Gas pro Stunde. Bei der in Figur 4 abgebildeten Anlage der N.V. Mekog ist aus besonderen Gründen ein als Wärmeaustauscher ausgeführter Gas-Lufterhitzer von 60 cbm Gas pro Stunde angewendet, wovon Figur 5 ein Bild gibt. Als Reserve verfügt man hier gleichzeitig über einen Misch-Gas-Lufterhitzer von der gleichen Kapazität.

Einige andere Anlagen, in denen (Leucht-)Gas angewendet ist.

Die älteste Anlage dieser Art, wobei (Leucht-)Gas Anwendung gefunden hat, befindet sich bei den Staatsmijnen für das Trockenhalten eines Speichers, in dem Kunstdünger lagern. Diese Anlage unterscheidet sich im Prinzip wenig von der der N.V. Mekog. Der Gas-Lufterhitzer ist hier nach dem Mischsystem ausgeführt.



*Fig. 5: Gas-Filteranlage der Trockenanlage d.
N.V. Jeukendijk in Velsen.*

Eine Anlage neueren Datums ist die der N.V. Het Nederlandsche Veem in Rotterdam. Auf dem Stockwerk des in Figur 6 abgebildeten Speichers ist ein Raum v. 55.000 cbm für das Lagern von etwa 10.000 t Rohrzucker bestimmt. Um das Verderben zu verhüten, ist es nötig, daß in diesem Raum die relative Feuchtigkeit nicht über 58% steigt. Hierfür ist eine Silikagel-Anlage vorhanden, die 10.000 cbm getrocknete Luft pro Stunde in den Lagerraum blasen kann. Die Adsorber sind im Stande, der zu trocknenden Luft mehr als 100 kg Wasser pro Stunde zu entziehen. Das Aktivieren erfolgt bei dieser

ganz automatisch arbeitenden Anlage mittels d. Misch-Gas-Lufterhitzer mit einer Kapazität von 90 cbm Gas pro Stunde, der in Figur 7 abgebildet ist. Die Regel- und Sicherungsorgane sieht man auf der Vorderseite.

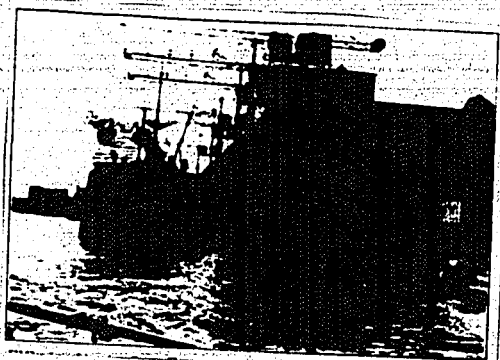


Fig. 6: Lagerraum San Francisco d. R.A.L. im Gebrauch bei der N.Y. Wet Weather and Ice in Rotterdam.

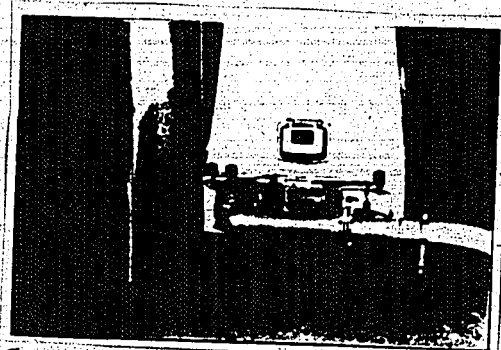


Fig. 7: Misch-Gas-Lufterhitzer der Kesselgehäuseanlage der N.Y. Seehog.

Selbstverständlich gibt es noch viel mehr Anwendungsmöglichkeiten für diese Trockenmethode als die oben genannte. Die Zahl der Gegenstände und Produkte, die während des Lagerns gegen Feuchtigkeit geschützt werden müssen, ist sehr groß. Außer an Nahrungsmittel und chemische Produkte kann man hierbei z.B. an Möbel, Pelze, Papier (Archive) und dergleichen denken.

Im Vorstehenden ist nur beiläufig von der Gefahr der Kondensation gesprochen worden, die vor allem im Hochsommer in Räumen auftritt, die nachts stark abkühlen oder durch ihre Lage immer kalt bleiben, wie z.B. Kellerräume. Maschinen und elektrische Geräte können durch Kondensation viel Schaden erfahren. Auch hier dürfte offenbar das Trocknen der Luft in vielen Fällen die richtige Lösung sein.

Stumpf

570000316

2169-57

30/4.03

Stickstoff-Abteilung
Io/Op. 299

19. Dezember 1938.JÖ.

Versuche über die Trocknung von Flüssigkeiten
mittels Kieselgel.

Es wurde versucht, wasserhaltige organische Flüssigkeiten mit Kieselgel zu trocknen. Zu dieser Trocknung wurde Kieselgel B, weitporig, in einer Körnung von 2 - 4 mm verwendet.

Es wurden zwei Reihen von Versuchen ausgeführt; bei denjenigen der ersten Reihe wurden 250 cm³ Flüssigkeit durch eine 50 cm hohe Kieselgelschicht durchlaufen gelassen; bei der zweiten Versuchsreihe wurden 250 cm³ Flüssigkeit mit Kieselgel geschüttelt. In beiden Fällen wurde die gleiche Menge Kieselgel B, nämlich 80 g, verwendet.

Von den zu den Trocknungsversuchen benützten Flüssigkeiten wurde der Wassergehalt vor und nach dem Trocknen bestimmt, und zwar bei den mit Wasser unbegrenzt mischbaren Flüssigkeiten (Alkohole, Aceton) durch die Bestimmung der spezifischen Gewichte; bei den begrenzt mischbaren Flüssigkeiten (Äther und höhere Alkohole) und den nur geringe Mengen Wasser aufnehmenden Flüssigkeiten (Benzol, Benzin, usw.) nach der Kalziumhydrat-Methode. Letztere beruht darauf, dass Kalziumhydrat mit Wasser Wasserstoff bildet nach der Gleichung:



Der gebildete Wasserstoff wird gemessen und gemäss obiger Gleichung auf Wasser umgerechnet. Die Bestimmung geschieht in einer für unsere Zwecke konstruierten Spezialapparatur und liefert sehr genaue Werte.

Die Ergebnisse der Trockenversuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Flüssigkeit	Trocknung durch:						Wasserbestimmungs-Methode
	Durchlaufen durch 50 cm Kieselgel- schicht			Schütteln mit Kieselgel			
	Wassergehalt		Erreichter Trocknungs- grad %	Wassergehalt		Erreichter Trocknungs- grad %	
vorher	hinterher	vorher		hinterher			
Äthylalkohol	10%	10%		10%	10%		spez. Gew.
	5%	5%		5%	5%		" "
	2%	2%		2%	2%		" "
Methylalkohol	10%	10%		10%	10%		" "
	5%	5%		5%	5%		" "
	2%	2%		2%	2%		" "
Aceton	10%	10%		10%	10%		" "
	5%	5%		5%	5%		" "
	2%	2%		2%	2%		" "
Äthyläther	4,307%	0,64%	86 %	4,307%	0,65%	85,9%	CaH ₂ -Meth.
	2,081%	0,57%	72,6%	2,081%	0,56%	73,2%	" "
							" "
Isobutyl- alkohol	3,265%	0,73%	77,6%	3,265%	0,76%	76,8%	" "
	1,471%	0,43%	70,8%	1,471%	0,41%	72,2%	" "
Benzol	0,21%	0,014%	93,2%	0,21%	0,011%	94,8%	" "
	H ₂ O z.T. suspend.			H ₂ O z.T. susp.			" "
	0,085%	0,012%	85,9%	0,085%	0,011%	87 %	" "
	H ₂ O gelöst			H ₂ O gelöst			" "
Schwefelkoh- lenstoff	0,164%	0,009%	94,5%	0,164%	0,011%	93,3%	" "
	0,014%	0,005%	64 %	0,014%	0,007%	50 %	" "
Normal- benzin	0,047%	0,010%	78,7%	0,047%	0,009%	80,8%	" "

Bei den Versuchen, wie hoch das Kieselgel beladen werden kann, wurde noch kein abschliessendes Ergebnis erzielt. Das liegt einmal daran, dass die Zeit nicht ausreichte, um 80 g Kieselgel mit dem Wasser vollständig zu beladen, das z.B. in bei 25° C mit Wasser gesättigtem Benzol (= ca. 0,085%) enthalten ist. Es müssten, um

80 g Kieselgel mit 10 g H_2O zu beladen, ca. 14 Ltr. wassergesättigtes Benzol das Kieselgel durchlaufen. Zum anderen ist bisher noch keine einwandfreie Methode gefunden worden, um das vom Kieselgel adsorbierte Wasser annähernd genau zu bestimmen. Es soll demnächst die Xylol-Methode versucht werden, da das Austreiben des Wassers durch Erhitzen und anschliessendes Kondensieren nicht erfolgreich war. Nach der Methode der Messung des Kondenswassers aus dem Kieselgel bei der Regenerierung wurden bei Benzol Beladungen von 18 - 31 g H_2O / 100 g Kieselgel B gefunden. Die Resultate schwankten jedoch stets und liessen sich nicht reproduzieren.

Zusammenfassung.

Die im Vorhergehenden beschriebenen Entwässerungsversuche von organischen Flüssigkeiten mittels Kieselgel zeigten folgende Ergebnisse:

- 1) dass die mit Wasser unbeschränkt mischbaren Alkohole und Aceton durch Kieselgel nicht getrocknet werden;
- 2) dass die beschränkt mit Wasser mischbaren höheren Alkohole (Isobuthylalkohol) und Äther teilweise entwässert werden und
- 3) dass die organischen Flüssigkeiten, die Wasser nur in geringen Mengen gelöst enthalten (Benzol, Benzin, Schwefelkohlenstoff), praktisch vollkommen getrocknet werden. Von Kieselgel wird sowohl das suspendierte, als auch das gelöste Wasser adsorbiert. Die Flüssigkeiten enthalten nach dem Trocknen nur noch ca. 0,01% H_2O .

Just Schmege

00000000

Bay - 2:077

Target - 30 / 4.03

J. G. Farbenindustrie A. G.

Ludwigshafen

00000001

BAG 2077
Target 30/4.03 Ludwigshafen

A) Analytical Methods and Physical and Chemical Data.

1. Definition of carbonyl and acetyl number
2. Determination of carbonyl groups in aldehydes and ketones
3. Table of vapor pressure of methylbutandiol -1,4
4. Determination of 1,4-butanediol in crude solution
5. Heat of combustion of some nitriles, acids and esters
6. Analysis of disobutylene
7. Vapor pressure of tetrahydrofuran containing water and nickel carbonyl

B) Preparation and Utilization of Pimelic Acid

8. Use of the hexamethylenediamine salt of pimelic acid for the manufacture of bristles.
9. Use of pimelic acid in the manufacture of polyamides
10. " " " " " " " "
11. Ethylhexanol esters of pimelic and related acids as plasticizers.
12. Process for the manufacture of pimelic acid.
13. Preliminary economic balance of pimelic acid manufacture.

C) Explosion Experiments on Acetylene and Its Derivatives

14. Explosion experiments on mono- and divinyl acetylene
15. Effect of tube diameter and wall thickness on the propagation of a detonation wave.
16. Explosion experiments on acetylene.

D) Problems of the Butadiene Manufacture.

17. Continuous distillation plant at Schkopau
18. Removal of SO_2 from crude butymediol solution

E) Manufacture and Utilization of Propargyl Alcohol

19. Rust remover-PL (Propargyl-alcohol + HCl)
20. Plant distillation of propargylalcohol
21. Effect of aqueous propargyl alcohol containing formic acid on iron.
22. Flow sheet for separation of propargyl alcohol from formaldehyde by distillation.
23. Proposed method of manufacture of allylalcohol from propargyl alcohol

00000002

F) Chemical Engineering Investigations

24. Investigations ^{on} bubble plate designs.
 25. Investigations on driers.
 26. Investigations on filters.
 27. Various investigations on chemical engineering apparatus

G) Preparation of Organic Chemicals

28. Patent application on the preparation of derivatives of Δ -3 tetrahydrobenzoic acid
 29. Patent application on the preparation of salts of hydroxy-carboxylic acids.
 30. Recycle butadiene from the Buna polymerization as basis for new manufacturing processes.
 31. Patent application on the preparation of diol derivatives
 32. Part of patent application on the preparation of nitriles.
 33. Patent application on the manufacture of carboxylic acids
 34. " " " " " " " " " "

H) Drawings on Manufacture of Chemicals for Synthetic Rubber.~~SECRET~~Tetrahydrofuran

Item No.	Dwg. No.	Title
35	L-15175a-2	Tetrahydrofuran Distillation
36	L-6119b-1	" " Reactors
37	L-6120b-1	" " "

Ethyl Benzene Styrene

38	L-15606a-2	Alkylation
39	L-15607a-2	"
40	L-6083a-2	Benzene-Ethyl Benzene Distillation
41	L-5884a-1	Ethyl Benzene Dehydrogenation
42	L-4225c-1	Styrene Distillation
43	L-14407b-2	" "

Butane-diol Distillation

44	L-15715-2	Material Balance
45	L-5202a-1	Apparatus
46	An19a	Flowsheet
47	L-5707-1	Apparatus & Piping
48	L-5204a-1	Building

00000003

Butynediol Manufacture

Item No.	Dwg. No.	Title
49	L-13471f-2	Flow sheet - one reactor Cell
50	L-5769d-1	Reaction chamber
51	L-4118a-1	Degasification column
52	L-5167e-1	Degasification Flow Sheet
53	L-5481e-1	Acetylene Pumps
54	L-5861e-1	Piping-Elmo chamber
55	L-6328b-8	Flowsheet-acetylene residue gas wash.

Butynediol Distillation

56	Lu-128	Material balance
57	IN 22e	Flow diagram
58	IN 25a	Detail flow sheet
59	L-5201d-1	Flow sheet
60	L-5675f-1	Tankage
61	SK 2/1/45	New flow sheet
62	--	New plot plan
63	L-13532b-2	Plot plan
64	L-5167C-1	Degasification

Aldol Condensation of Acetaldehyde

65	L-5942a-1	Flow sheet
66	L-5943a-1	Reactors
67	L-5944a-1	Distillation
68	L-5052b-1	Piping
69	N-12280C-2	Flow sheet (proposal)

Butol Manufacture (Butane-diol 1.3)

70	L-146301-2	Flow sheet
71	L-14631h-2	Flow sheet-high pressure steam
72	L-11879-4	Reactor details
73	L-6257-1	Distillation details
74	L-6127-1	" "
75	L-6128-1	" "
76	L-5540b-1	" "

Butadiene Fractionation

77		Flowsheet
78	L-5936b-1	Distillation details
79	L-5937c-1	" "
80	L-5938c-1	" "
81	L-121586-4	" "

00000004

Bay 2071

30/4/03

Analytical Methods and
physical and chemical data

(a)

Diol-Abteilung

2077-1

1000000005

Ludwigshafen/Rhein, den 28.12.44
Dr. Pi/Me

30/4/02

Carbonyl- und Acetalzahl
=====

- A) Carbonylzahl: Substanz Einwaage ca 2 - 5 g, bei Substanzen mit sehr niedrigen Carbonylzahlen Einwaage 10 - 20 g.

Hierzu werden 20 cm³ einer täglich mit $\frac{n}{1}$ H₂SO₄ genau gegen Bromphenolblau eingestellten normalen Sodalösung vorgelegt und außerdem 25 cm³ in etwa $\frac{1}{2}$ normaler Hydroxylaminchlorhydratlösung $\frac{1}{2}$ - 1 Stunde stehen gelassen (der Indikator Bromphenolblau ist schon zum Hydroxylaminchlorhydrat zugesetzt und zwar 2 cm³ einer 1%ig alkoholischen Lösung pro Ltr. Hydroxylaminchlorhydrat).

Nach dem Stehen wird mit $\frac{1}{n}$ H₂SO₄ zurücktitriert.

Berechnung:

$$\text{CoZ.} = \frac{\text{cm}^3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Verbrauch/unter Berücksichtigung des Titers} \cdot 56,1}{\text{Einwaage}}$$

-/-

100000006

B) Acetalzahl: Eine neue Einwaage wird genau mit $30 \text{ cm}^3 \text{ n/1 H}_2\text{SO}_4$ angesäuert und wie unter A) ^{25cm³} Hydroxylaminchlorhydratlösung zugeetzt.

Dann 1 Stunde mit aufgesetztem Kihler auf dem siedenden Wasserbad erhitzen. Nach Abkühlung mit $50 \text{ cm}^3 \text{ n/1 NaOH}$ versetzen (Blauwerden der Lösung, wenn noch gelb neuer Einsatz mit geringerer Einwaage). Nach dem Versetzen mit NaOH wird gleich anschließend mit $\text{n/1 H}_2\text{SO}_4$ bis zum Umschlag titriert (Verbrauch = $y \text{ cm}^3$).

Blindprobe: $30 \text{ cm}^3 \text{ n/1 H}_2\text{SO}_4 + 25 \text{ cm}^3$ etwa $1\frac{1}{2}$ normaler Hydroxylaminchlorhydratlösung, 1 Stunde Wasserbad, Hierauf mit $50 \text{ cm}^3 \text{ n/1 NaOH}$ versetzen und wie oben mit $\text{n/1 H}_2\text{SO}_4$ zurücktitrieren (Verbrauch = $x \text{ cm}^3$).

Berechnung: $x - y = z$

$$\frac{z}{\text{Einwaage}} \cdot 56,1 = \text{CoZ.} + \text{AcZ.}$$

$$\text{CoZ.} + \text{AcZ.} - \text{CoZ.} = \underline{\text{AcZ.}}$$

3077-2

30/4/03

1000000007 Pictor

I.G. Analyse Nr. 658
Verbindart: Harz 1943
Referentanz: No. Lu
(5 Seiten)

13

8

Bestimmung von Carbonylgruppen in Aldehyden und KetonenGrundlagen der Methode:

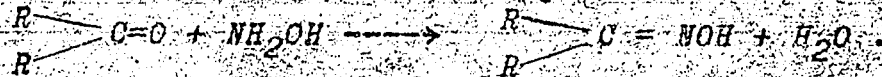
Die Bestimmung von Carbonylgruppen kann erfolgen

- 1.) Durch Oximierung mit einer vorwiegend alkoholischen Lösung, die z.T. freies Hydroxylamin, z.T. Hydroxylaminhydrochlorid enthält, in der Hitze. (Nach Stillmann und Reed, C 1932, II, 2747).
- 2.) Durch Oximierung mit alkoholischer oder wässriger Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid in der Kälte.
- 3.) Durch argentometrische Bestimmung nach Pönndorf (nur für Aldehyde) B 64 (1931) 1913-23.
- 4.) Nach Spezialmethoden für bestimmte Carbonylverbindungen.

1.) Oximierung nach Stillmann und Reed.

Eine vorwiegend methyl- oder äthylalkoholische Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid wird mit soviel alkoholischer Natronlauge versetzt, daß etwa die Hälfte des Hydrochlorids in freies Hydroxylamin übergeführt wird und dann Bromphenolblau als Indikator hinzugegeben. Das ausfallende Natriumchlorid wird abfiltriert.

Die zu untersuchende Probe wird in der fertigen Reaktionslösung gelöst und am Rückflußkühler gekocht.



Das überschüssige Hydroxylamin wird anschließend mit Salzsäure zurücktitriert und der Verbrauch durch einen parallel ausgeführten Blindversuch ermittelt. Die Carbonylzahl wird in mg KOH/g Substanz ausgedrückt.

Die Reaktionszeit ist für Aldehyde und leicht reagierende Ketone z.B. Zylohexanon, Aceton und Methyläthylketon auf 15-30 Min. zu beschränken, während Ketone vom Typ des Isobutyrons, Benzophenons u. a. m. einer Reaktionszeit von 2-3 Std. bedürfen. Bei unbekanntem Substanzen empfiehlt es sich also, die Oximierung mit verschiedenen Reaktionszeiten auszuführen.

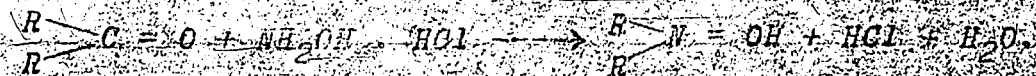
Die Methode ist ziemlich universell für alle Carbonylverbindungen ausführbar.

Störungen wurden beobachtet bei:

- a) stark sauren Verbindungen (Dicarbonsäuren), +)
- b) aliphatischen halogensubstituierten Verbindungen,
- c) Anwesenheit von Spuren katalytisch wirkender Metalle (Zersetzung von Hydroxylamin).

2.) Oximierung mit Hydroxylaminhydrochlorid.

Es wird eine vorwiegend alkoholische oder für wasserlösliche Proben auch wässrige Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid auf die zu untersuchende Probe bei Zimmertemperatur einwirken gelassen.



+*) Bei Anwesenheit von Karbonsäuren kann Methylorange als Indikator verwendet werden.

Anschließend wird die bei der Oximierung freiwerdende Salzsäure titriert. Als Indikator werden der Reaktionslösung Dimethylgelb, Bromphenolblau oder Methylorange zugesetzt. Die Hydrolyse von Hydroxylaminhydrochlorid wird bei Verwendung von alkoholischen Lösungen unterdrückt.

Die Methode ist anwendbar für die meisten Aldehyde (Ausnahme: chloresubstituierte aliphatische Aldehyde) und eignet sich besonders für eine rasche Betriebskontrolle. Von den Ketonen werden nur wenige quantitativ oximiert (z.B. Zyklohexanon), andere wie z.B. Isobutyron u. Benzophenon nur sehr unvollständig erfaßt. - Beim Vorliegen derartiger Carbonylverbindungen - meistens kenntlich durch ein Zurückschlagen des Farbtone der austitrierten Lösungen - ist der Methode 1) der Vorzug zu geben.

Von den Farbindikatoren wird durch Anwesenheit stärkeerer organischer Säuren Bromphenolblau deutlich, Dimethylgelb weniger gestört.

Bei chloresubstituierten aliphatischen Aldehyden können durch Chlorabspaltung wesentlich zu hohe Werte gefunden werden.

Bei Anwesenheit von Acetalen und Vinyläthern, die in saurer Lösung Carbonylverbindungen abzuspalten vermögen, wird die Oximierung bei Gegenwart von Soda durchgeführt.

3.) Argentometrische Bestimmung der Aldehyde. (n. Ponnendorf).

Die Probe wird mit Silbernitratlösung und wässriger Kalilauge versetzt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dem Ansäuern wird das überschüssige Silbernitrat in bekannter Weise zurücktitriert. Die Methode erfaßt nur Aldehyde, während Ketone nicht angegriffen werden. - Es werden so Formaldehyd und Acetaldehyd quantitativ erfaßt, während Propion- und Butyraldehyd zu niedrige Werte ergeben. Bei wasserunlöslichen Aldehyden (Benzaldehyd, Vanillin) kann evtl. auch in der Siedehitze und in teilweise alkoholischer Lösung gearbeitet werden; doch führt die Gegenwart von Alkoholen unter Umständen zu Überwerten. Um eine einheitliche Größenordnung der Carbonylzahlen zu erhalten, können die Ergebnisse der argentometrischen Methode auch in mg KOH/g ausgedrückt werden. 1 ccm n/10 Silbernitrat entspricht dann 2,5mg KOH.

Die Methode versagt bei chloresubstituierten aliphatischen Aldehyden.

4.) Sondermethoden zur Bestimmung von Aldehyden und Carbonylverbindungen.

a) Sulfitmethode für Formaldehyd I.G.-Analyse Nr. 260

b) Azinmethode für Benzaldehyd und dessen Oxy-, Nitro-, Amino- u. Chloresubstitutionsprodukte, in welchen Methoden teilweise das erhaltene Azin gewogen und teilweise das nicht verbrauchte Hydrazin zurücktitriert wird: I.G.A.1, 57, 127-131, 530 und 600.

c) Phenylhydrazinmethode für p-Aminobenzaldehyd I.G.-Analyse Nr. 132.

d) Methonmethode von Vorländer C 1932 II 1652 u. Z. f. anal. Ch. 77, 321.

e) Gravimetr. Methode mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin ... Iddles C 40, I, 2834, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 11 (1939) 102, 103. Die Methode gibt bei langkettigen Aldehyden der Fettreihe zu hohe Werte.

von ...

Ausführung der Analysen.

1.) Oximierung mit freiem Hydroxylamin in der Wärme (n. Stillmann u. Reed)

Erforderliche Lösungen.

a) Hydroxylaminlösung: 40 g Hydroxylaminhydrochlorid werden mit 80 ccm Wasser gelöst und mit 800 ccm (benzolvergälltem) Alkohol (95%ig) oder Methanol verdünnt. Die Lösung wird unter Rühren mit 600 ccm 0,5 n-methylalkoholischer oder methylalkoholischer Natronlauge und 10 ccm Bromphenolblaulösung (s. unter b) versetzt und filtriert.

b) Bromphenolblaulösung: 0,1 g Bromphenolblau werden mit 3 ccm 0,5 n-Natronlauge bis zur Lösung verrieben, dann mit 25 ccm Wasser verdünnt.

Ausführung.

0,01 g-Äqu. der Probe werden mit genau 75 ccm der Hydroxylaminlösung auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht. Die Reaktionszeit wird für Aldehyde und leicht reagierende Ketone auf 15-30 Min. bemessen, während schwerer reagierende Ketone (Isobutyron) 2-3 Stunden erhitzt werden müssen. Nach völligem Erkalten wird mit n-Salzsäure bis zum Umschlag nach grün-gelb zurücktitriert. Ein Blindversuch mit genau 75 ccm Hydroxylaminlösung ohne Einwaage von Substanz wird in gleicher Weise ausgeführt. Es ist darauf zu achten, daß die Rücktitration in beiden Fällen bei Zimmertemperatur erfolgt. Beträgt die Einwaage a g und der Unterschied zwischen Haupt- und Blindversuch b ccm 0,5 n-Salzsäure so ist die Carbonylzahl

$$COZ = \frac{b}{a} \cdot 28,05 \text{ mg KOH/g Substanz.}$$

Gehalt an Carbonylverbindungen vom Molgew. $M = \frac{b}{a} \cdot 0,05 M \%$

Bemessung der Einwaage bei Mischungen:

Zu erwartende Carbonylzahl:	Einwaage:
unter 50	10 g (10 ccm)
50-200	3,5 g (3,5 ccm)
200-500	1,4 g (1,4 ccm)
über 500	1 g (1 ccm)

Anmerkung:

- a) Bei Anwesenheit von Fettsäuren kann anstelle von Bromphenolblau Methylorange verwendet werden.
- b) Bei Anwesenheit geringer Mengen Metall, die aus Katalysatoren herrühren, können infolge Zersetzung des Hydroxylamins wesentlich zu hohe Werte erhalten werden.
- c) Die Bestimmung wird durch chloresubstituierte aliphatische Verbindungen gestört.

2a.) Oximierung mit alkoholischer Hydroxylaminsalzlösung.

Erforderliche Lösungen: 350 g Hydroxylaminhydrochlorid werden in 1 Ltr. Wasser gelöst und mit 4 Ltr. n-Propylalkohol oder Isopropylalkohol versetzt. Als Indikator werden 30 ccm Dimethylgelb (0,1% Lösung in Alkohol) bzw. 40 ccm Bromphenolblau (0,1% Lösung in Alkohol) zugesetzt. Die erhaltene rote bzw. gelbe Lösung wird langsam mit 20%iger wässriger KOH versetzt, bis der Farbton gelblich-orange bzw. blaugrün ist. Eine Probe (20 ccm) dieser Lösung muß bei Zusatz von einem Tropfen n/2 Säure sich nach rot bzw. grüngelb und bei Zusatz von einem Tropfen n/2 Lauge nach gelb bzw. blau verfärben.

Ausführung:

0,02-0,03 g-Aqu. der Probe werden in 50 ccm Hydroxylaminsalzlösung gelöst und 30 Min verschlossen stehen gelassen. Schwerlösliche Proben können zuvor in n-Propanol oder Isopropanol gelöst werden. Bei Gegenwart von Carbonylgruppen tritt eine Verfärbung nach rot (Dimethylgelb) oder gelb (Bromphenolblau) ein. Ein Blindversuch mit 50 ccm Hydroxylaminsalzlösung und 10 ccm Wasser wird parallel angesetzt. Nach 30 Min. Stehen wird die Probe mit 1 n-Lauge (wässrig) titriert, bis sie den gleichen Farbton, wie der Blindversuch aufweist. Werden a g Substanz eingewogen und b ccm 1 n-Lauge verbraucht, so ist die Carbonylzahl

$$COZ = \frac{b}{a} \cdot 56,1 \text{ mg KOH/g.}$$

Gehalt an Carbonylverbindungen vom Molgew. M = $\frac{b}{a} \cdot 0,1 \cdot M\%$

Bestimmung der Einwaage bei Mischungen:

Zu erwartende Carbonylzahl:

Einwaage:

unter 50

ca. 10 g (10 ccm)

50 - 100

" 5 g (5 ccm)

über 100

" 2 g (2 ccm).

Anmerkung:

- a) Schlägt der Farbton nach dem Austitrieren der Lösung wieder nach rot bzw. gelb zurück, so liegt eine langsam reagierende Carbonylverbindung vor, und es ist nach Methode 1) zu arbeiten.
- b) Bei Bestimmung der Carbonylzahl in fettsäurehaltigen Mischungen ist dem Dimethylgelb vor dem Bromphenolblau der Vorzug zu geben.
- c) Die Werte fallen bei chloresubstituierten aliphatischen Aldehyden zu hoch aus

2b.) Orimierung mit wässriger Hydroxylaminsalzlösung (nur für wasserlösliche Substanzen)

Eine 0,02-0,03 g-Aqu. Carbonylverbindung entsprechende Einwaage wird mit 50 ccm 1 n-Hydroxylaminchlorhydrat- oder sulfatlösung (69,5 g NH₂OH HCl oder 82 g (NH₂OH)₂ H₂SO₄ im Liter) und 100 ccm Wasser gemischt, die Lösung 30 Minuten verschlossen stehen gelassen und mit 1 n-Lauge gegen Methylorange oder Bromphenolblau titriert. Zur Bestimmung des regelmäßig in der Hydroxylaminsalzlösung enthaltenen geringen Säuregehaltes werden gleichzeitig als Blindversuch 50 ccm derselben nach Verdünnen mit 100 ccm Wasser mit 1 n-Lauge gegen den gleichen Indikator auf den gleichen Umschlagpunkt titriert. - Werden für a g Probe als Unterschied zwischen Haupt- und Blindversuch b ccm 1 n-Lauge verbraucht, so beträgt:

$$\text{Carbonylzahl} = \frac{b}{a} \cdot 56,1$$

Gehalt an Carbonylverbindungen vom Molgew. M = $\frac{b}{a} \cdot 0,1 \cdot M\%$

3.) Orimierung mit freiem Hydroxylamin in der Kälte. (Sodaorimierung)

Diese Methode ist dann anzuwenden, wenn neben der zu bestimmenden Carbonylverbindung Produkte vorhanden sind, die in saurer Lösung Carbonylverbindungen abzuspalten vermögen, z.B. Acetale oder Vinyläther. Die Verbindungen können hierzu in neutralem n-Propanol oder neutralem, acetonefreien Isopropanol gelöst werden.

Eine 0,02-0,03 g-Aqu. Carbonylverbindung entsprechende Einwaage wird mit einem Gemisch aus 60 ccm etwa 1 n-Hydroxylaminsalzlösung und genau 50 ccm 1 n-Sodelösung und 50 ccm Wasser 1

Verweilzeit oder Weitergabe an Nachgänger
G. Stellen für mit inbetrieb. Zählung
G. Stellen für mit inbetrieb. Zählung

Stunde stehen gelassen oder geschüttelt und mit 1 n-Säure gegen Methylorange oder Bromphenolblau titriert. - Als Blindversuch wird eine Mischung von 60 ccm etwa 1 n-Hydroxylaminsalzlösung und 20 ccm Wasser ebenso behandelt. - Werden für a g Probe als Unterschied zwischen Blind- und Hauptversuch b ccm 1 n-Säure verbraucht, so beträgt:

$$\text{Carbonylzahl} = \frac{b}{a} \cdot 56,1$$

Gehalt an Carbonylverbindung vom Molgew. M = $\frac{b}{a} \cdot 0,1 \cdot M\%$

4. Argentometrische Aldehydbestimmung (n. Porndorf)
(Vorläufige Fassung)

In ein 100 ccm Messkölbchen werden nacheinander 25 ccm 0,1 n-Silbernitrat, 0,5 ccm 1 n-Magnesiumsulfat und 10 ccm der Probelösung, enthaltend höchstens 1 mg Aldehyd, gegeben, worauf unter Schütteln rasch 13 ccm 0,2 n-Natronlauge zugefügt werden und das Reaktionsgemisch 5 Minuten kräftig geschüttelt wird. Nach abermaliger Zugabe von 6 ccm 0,2 n-Lauge ist noch als 5 Minuten zu schütteln. Nun sind unter Schütteln innerhalb von 50 Sekunden 5 ccm n-Kalilauge zuzusetzen, worauf noch 2 Minuten weiterschütteln ist. Jetzt werden nach und nach 5 ccm 20%ige Schwefelsäure zugegeben, wonach die Mischung bis zur Marke verdünnt und durch ein trockenes Filter filtriert wird. Die ersten 20 ccm des Filtrats werden verworfen. Vom übrigen Filtrat werden 50 ccm mit 0,1 n-Rhodanamon in üblicher Weise unter Indikation mit Eisenammoniakalaun titriert.

Beträgt die Erwaage a g und der Verbrauch an Silbernitrat b ccm, so ist die

$$\text{Carbonylzahl} = \frac{b}{a} \cdot 2,8 \text{ mg KOH/g Substanz.}$$

Die Methode erfasst Form- und Acetaldehyd quantitativ und gibt bei höheren Aldehyden niedrigere Werte. - Es empfiehlt sich in diesen Fall die Reaktionszeit zu verlängern, die Reaktions-temperatur bis zur Siedetemperatur zu erhöhen und bei wasserunlöslichen Substanzen evtl. Methanol zuzusetzen.

Die Methode gibt bei chlorsubstituierten, aliphatischen Aldehyden zu hohe Werte.

Blank page with faint markings and a rectangular box outline.

2077-4

400000013

Dialektalbeleg INDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Diol-Abteilung

Dr. Mü/Ke

30/4/43

Bestimmung von 1.4-Butandiol in der Rohlösung.

Man wiegt 200 g Rohlösung in einen 250 ccm Claisenkolben ein und destilliert bei 60°C im Ölbad und einem Vakuum von 25 mm das Wasser. Nachdem sämtliches Wasser abgetrieben ist, wird noch 3 Stunden bei 60°C gehalten.

Das Butandiol wird bei 1 mm überdestilliert (Ölbad 130°C). Letzte Reste von Butandiol werden bei einer Ölbadtemperatur von 160-170° übergetrieben (ca. 1 Stunde).

M. Müller

I. G. Ludwigshafen

Kontrollmusterbuch
eingetragen

An

Dr. Kröpet

Hauptlabor, Herrn Dr. Pistor.

2077-5

500000014

30/4.03

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unsere Nachricht vom

Unger Hausruf

Unsere Zeichen

Ludwigshafen a. Rh.

Physikal. Betrieb Lu.

2.12.43/Z.

Dr. Bl.

Betreff

Verbrennungswärme etc.

Folgende Verbrennungswärmen sind teils früher bestimmt, teils an den uns übersandten Proben gemessen worden:

	Q_v	Q_v	Q_p
Acrylnitril	$7943^v \pm 4$ cal/g	421,5 Kcal/Mol	421,6
Acrylsäure- methylester	5804 ± 1	499,1	499,4
Butadien	11410 ± 5	616,7	618,1
Cyclohexennitril	9146 ± 6	980,0	981,0
Cyclohexencarbon- säuremethylester	7618 ± 9	1067,9	1069,0
Cyclohexencarbon- säure	7084 ± 3	893,6	894,5
Pimelinsäure	5157 ± 6	826,0	826,6
2-Oxyhexahydro- benzoesäure	6092 ± 10	878,3	879,1.

4. Dez. 1943

1.
16454

500000015

Ferner ergaben sich als Neutralisationswärme:

Für Pimelinsäure	20,4 kcal/Mol
" Cyclohexencarbonsäure	12,4 "
" 2-oxyhexahydrobenzoe- säure	9,4 "

Die Neutralisationswärme wurde mit $n - Na OH$ gemessen.

Binkele

H

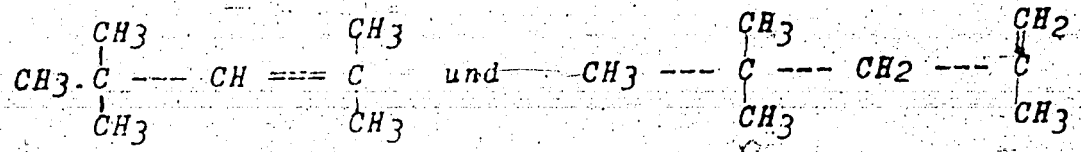
I.G. Farbenindustrie AG, Ludwigshafen
 Unterabteilung Laboratorium (Dr. V. Anschutz)
 Empfänger:
 Vervielfältigung oder Weitergabe an nicht
 IG-Stellen ist nur mit unserer Zustimmung
 gestattet

I.G. Analyse Nr. 615
 Referenten: Höchst, Ludwigshafen,
 Merseburg.
 Vereinbarung: Anako Oktober 1940.
 (5 Seiten)

2077-6

Diisobutyleh. 30/11.03

600000016



Mol. 112,1.

Berücksichtigte Verunreinigungen: Wasser.

Grundlage der Methode.

Der Gehalt an Doppelbindungen wird durch Bromierung oder katalytische Hydrierung bestimmt.

Außerdem werden Siedeverhalten, Dichte und Wassergehalt ermittelt.

Zur Qualitätsbeurteilung kann das Molekulargewicht bestimmt werden.

Ausführung der Analyse.

1.) Gehalt an Doppelbindungen.

a) Bromierung: 5 g (E) der Probe werden in trockenem Reine-methanol in einem Messkolben zu 250 ccm gelöst. Zu 25 ccm dieser Lösung wird in einem Jodzählkolben 0,5 n-methanolische Bromlösung (s.u.) bis zur bleibenden Gelbfärbung zugesetzt und 10 Minuten im Dunkeln stehen gelassen. Dann wird der Bromüberschuss in der Weise bestimmt, dass das Reaktionsgemisch in einen Überschuss von 10%iger Kaliumjodidlösung unter Rühren eingegossen und das frei gewordene Jod mit 0,1 n-Thiosulfatlösung auf Verschwinden der Gelbfärbung titriert wird.

Sind a ccm 0,5 n-Bromlösung vorgelegt und b ccm 0,1 n-Thiosulfatlösung verbraucht worden, so sind

$\frac{0,05}{E} (5a-b)$ Doppelbindungen in 100 g Probe, entsprechend
 einer Jod(Brom)-Zahl von $\frac{12,7}{E} (5a-b)$ vorhanden.

Die 0,5 n-methanolische Bromlösung wird durch Sättigen von trockenem Reinmethanol mit trockenem Natriumbromid und Zugabe der entsprechenden Menge Brom bereitet und, wie oben angegeben, gegen 0,1 n-Thiosulfat eingestellt. Der Titer hält sich längere Zeit konstant, da die Bromtension gering ist.

b) Hydrierung. Die Hydrierung wird in der im Anhang skizzierten Vorrichtung ausgeführt.

Das Reaktionsgefäß R wird durch Hahn A mit etwa 0,2 g Platinkatalysator Nr. 17 (der Membranfilter G.m.b.H. Göttingen) und 2 ccm Essigsäure beschickt. Das Niveaugefäß N wird bis zum Hahn B mit Quecksilber gefüllt. Der Hahn B wird auf Verbindung 2 - 3 gestellt und bei geöffnetem Hahn A während 30 Minuten unter mechanischem Schütteln der Gasburette G Wasserstoff durchgeleitet, der vorher durch die Waschflasche W mit alkalischer Plumbatlösung streicht. (3 - 4 g $PbCl_2$ + 100 ccm 20%ige Kalilauge). Das Schälchen S ist mit etwas Wasser gefüllt. Der Verbindungsschlauch der Wasserstoffzuleitung besteht aus Igelit.

Dann wird nach Schliessen des Hahnes B auch Hahn A geschlossen und die Wasserstoffzuleitung beim Schließ getrennt. Nun wird das Niveaugefäß N so eingestellt, daß sein Quecksilberspiegel in gleicher Höhe mit der 35 ccm Marke der Gasburette ist. Hahn B auf Verbindung 1 - 2 gestellt, über Hahn A wenige Tropfen Essigsäure gegeben und durch kurzes Öffnen von Hahn A Atmosphärendruck in R und G hergestellt. Hahn A wird wieder geschlossen und der Quecksilberstand in G genau abgelesen.

Nach Tiefstellen des Niveaugefäßes N werden nun durch Hahn A 10 ccm der Substanzlösung (1 g Probe mit frisch ausgekochtem und evakuiertem Eisessig zu 100 ccm gelöst) und zum Nachspülen 5 ccm ausgekochter Eisessig eingesaugt, der in einem Blindversuch auf Sauerstofffreiheit geprüft ist. Das Niveaugefäß N wird nun so hoch eingestellt, daß der Wasserstoff in der Burette unter einem kleinen Überdruck (ca. 3 - 5 mm Hg) steht und die Burette samt Hydrierente mechanisch geschüttelt.

Das Gasvolumen wird alle 10 Minuten unter Atmosphärendruck abgelesen. Wenn zwei aufeinanderfolgende Ablesungen nicht mehr als 0,1 ccm differieren, ist die Hydrierung beendet.

Berechnung:

Vor Einbringung der Substanz, von der a g angewandt seien, betrage das an der Gasburette abgelesene Volumen b ccm. Nach Einbringung der Substanz und Nachspülung ist dann das

Volumen $b + 15$ ccm. Nach Beendigung der Hydrierung betrage das Volumen in der Gasbürette c ccm. Beide Messungen seien bei t° und B mm erfolgt. Dann sind zur Hydrierung verbraucht worden:

$$\frac{(b + 15 - c) (Bo - f)}{760 (273 + t)} \cdot \frac{273}{a} \cdot 0,0008987 \cdot 100$$

$$= \frac{(b + 15 - c) (Bo - f)}{a (273 + t)} \cdot 0,00322 = A \text{ g Wasserstoff für } 100 \text{ g Probe.}$$

Bo ist der auf 0° reduzierte Barometerstand.

f ist die Tension der Essigsäure bei der Arbeitstemperatur (s.u.). Ferner beträgt die Anzahl der Doppelbindungen je 100 g 0,5 A und die Hydrierjodzahl 126,92 A .

Diese Berechnung gilt für den Fall, daß Temperatur und Barometerstand während der Dauer der Analyse gleich bleiben. Ist dies nicht der Fall, so ist das vor und nach der Hydrierung abgelesene Volumen gesondert auf 0° und 760 mm zu reduzieren, wozu der Rauminhalt des Gefäßes R bis zum Beginn der Bürettenteilung bekannt sein muß. Dieser Rauminhalt betrage d ccm. Vor Beginn der Hydrierung beträgt dann das Gasvolumen bei t'° und B' mm $b + d - 2$ ccm und am Ende der Hydrierung $d + c - 17$ ccm bei t''° und B'' mm. Dann sind verbraucht worden:

$$\left(\frac{(b+d-2) (Bo'-f')}{273+t'} - \frac{(c+d-17) (Bo''-f'')}{273+t''} \right) \cdot \frac{0,00322}{a}$$

$$= A \text{ g Wasserstoff für } 100 \text{ g Probe.}$$

Tension der Essigsäure bei verschiedenen Temperaturen:

t°	mm Hg	Δ mm/ 1°
17	9,2	
20	11,2	0,7
25	15,2	0,8
30	20,3	1,0
35	26,6	1,2

Zur Prüfung des Katalysators auf eingetretene Vergiftung wird nach beendigter Hydrierung eine Kontrollbestimmung mit 0,05 bis 0,10 g reinem Diisobutylene ausgeführt, indem durch Hahn A eine gemessene Menge einer Essigsäurelösung von reinem Diisobutylene zugesetzt und weiter wie beschrieben verfahren wird.

2.) Siedeanalyse. Das Siedeverhalten wird nach I.G.A. 20/1 festgestellt unter Verwendung eines Thermometers mit grösserem Meßbereich, das auf bestimmte Eintauchtiefe geeicht ist. Sehr geeignet ist das zum Apparat von Koller und Spilker gehörige

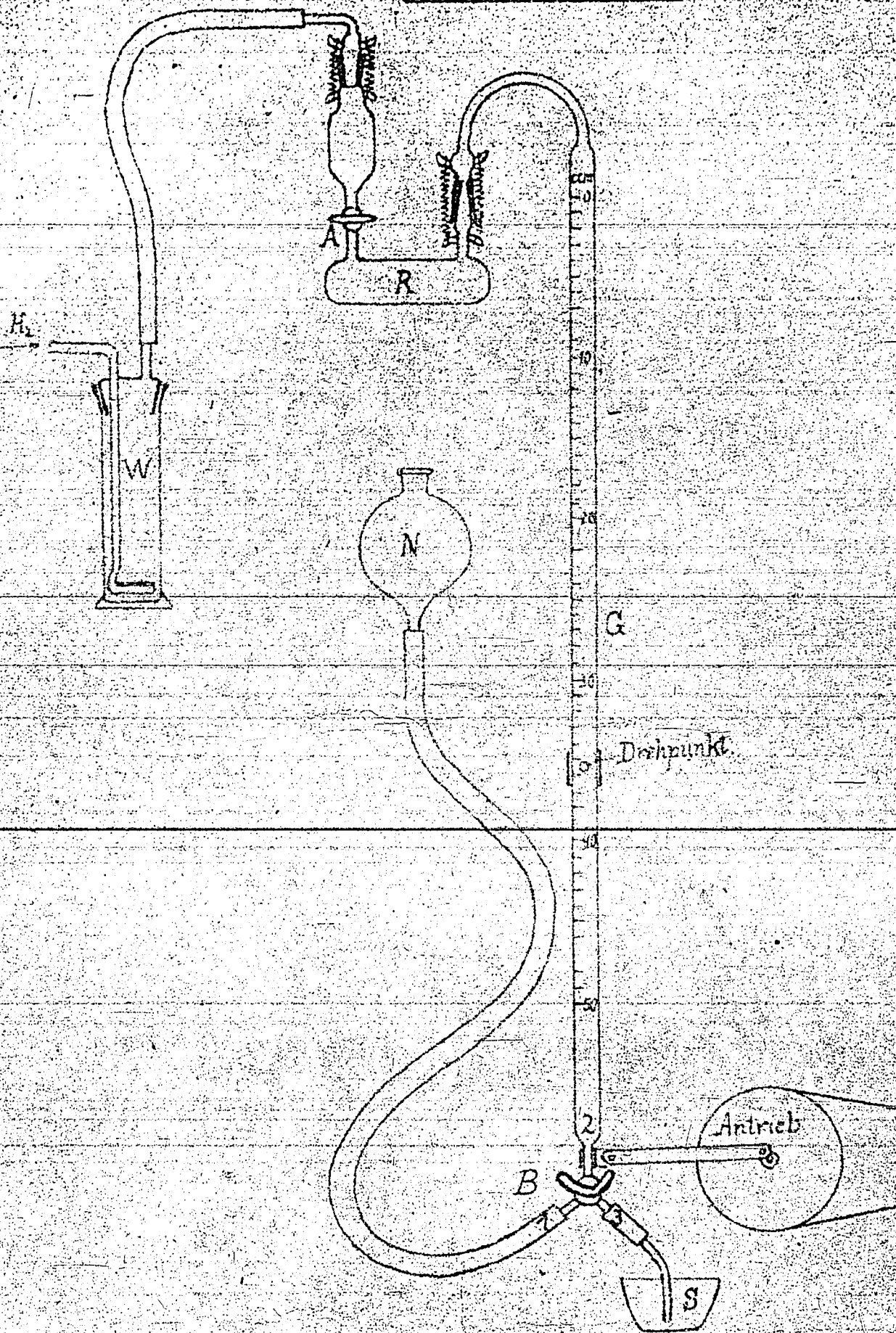
Thermometer, das in $0,2^{\circ}$ geteilt ist und Temperaturen von $+70^{\circ}$ bis $+204^{\circ}$ zu messen gestattet.

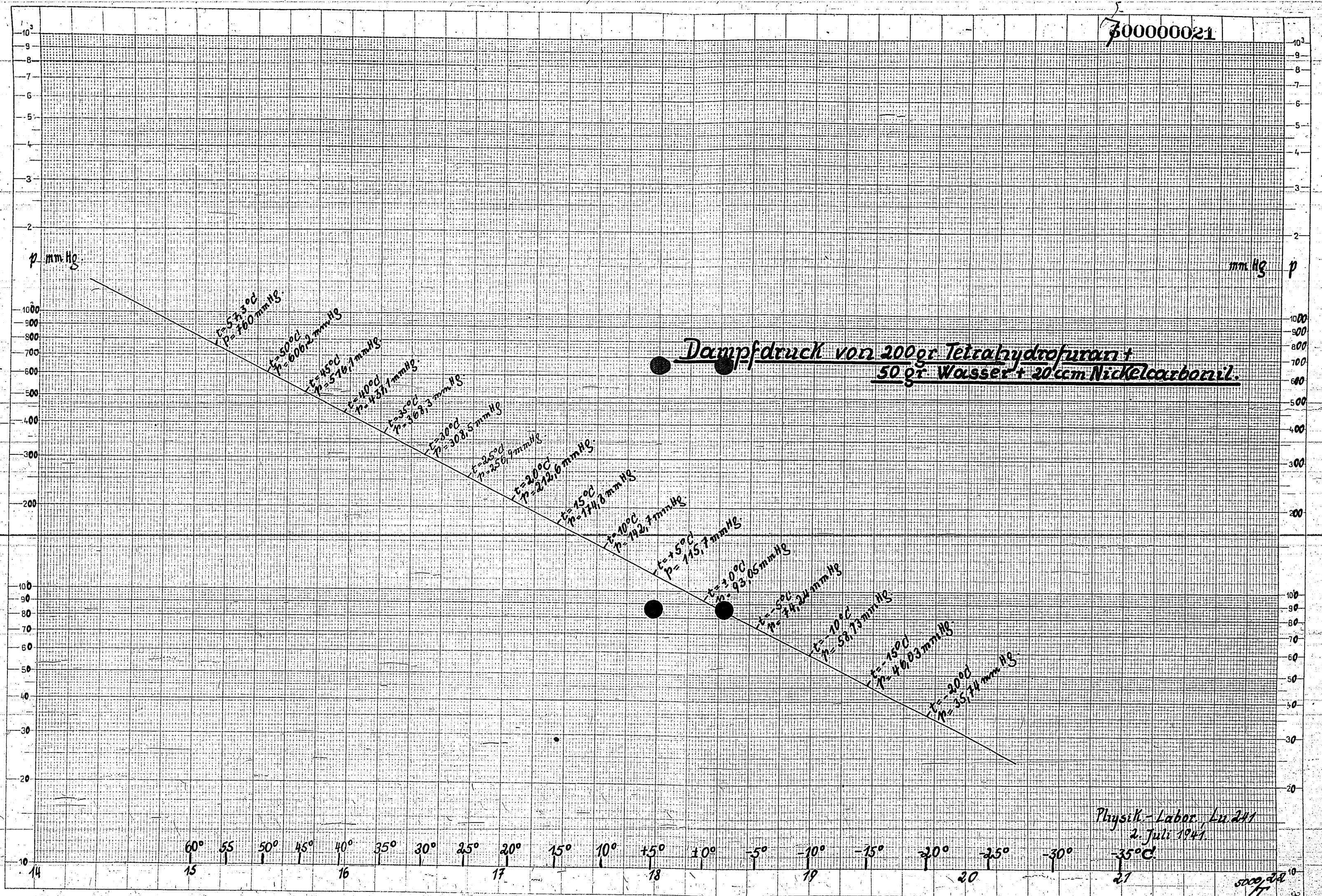
3.) Dichte bei $20^{\circ}/4^{\circ}$ nach I.G. Analyse 20/3.

4.) Wassergehalt: Der Wassergehalt wird nach Fischer, I.G. Analyse 20/4 d bestimmt.

5.) Molekulargewicht: Das Molekulargewicht wird nach I.G. Analyse 20/....., entweder in Benzol als Lösungsmittel oder durch Dampfdichtebestimmung ermittelt.

Hydrier-Vorrichtung





Physik-Labor, Lu 211
2. Juli 1941

Bay 2077

00000022

30/4/03

Preparation and utilization of
pimelic acid

(b)

17. 11. 17. 8. I. G. Berlin-Lichtenberg

Aceta

800000023

An I. G. Farbenindustrie A. G.
Hauptlaboratorium

(18) Ludwigshafen / Rhein

Dr. Kröper

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unsere Nachricht vom

Unsere Zeichen

Berlin-Lichtenberg

Dr. Pi/He

17.3.44

II/Schl/He

27. Juli 1944

Betreff

Pimelinsäure

2077-8
30/403

Die Auswertung der bisherigen Versuche zur Herstellung von Borsten aus pimelinsaurem Hexamethylendiamin gibt ein durchaus befriedigendes Bild. Die Festigkeiten sind normal. In Bezug auf die allgemeinen Konstanten sind keine großen Abweichungen gegenüber Perlon I-Borsten festzustellen. Ein gewisser Vorteil ist die geringere Wasserempfindlichkeit. Es ist zu erwarten, daß sich bei der Herstellung von Seide größere Vorteile zeigen. Es ist aber nicht unsere Absicht, das Produkt für Borsten einzusetzen, weil hier größere Vorteile zu erwarten sind. Leider konnten die diesbezüglichen Versuche noch nicht durchgeführt werden, weil seit längerer Zeit weder Säure noch Salz von Ihnen geliefert werden konnten. Wir wären Ihnen dankbar, wenn die Sache beschleunigt werden könnte, da gerade die Seidenspinnversuche von vordringlicher kriegswichtiger Bedeutung sind.

Wissenschaftliche Abteilung

Ausw. 19. 8. 44

5. AUG. 1944
a 3647

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

I. G. Farbenindustrie A. Hauptlaboratorium
Aceta

900000024

Berlin-Lichtenberg

2077-9

Dr. Pi/He 17. März 1944

Pimelinsäure.

30/402

Wir bestätigen den Erhalt Ihres Schreibens vom 9. März und teilen Ihnen mit, dass wie uns Herr Dr. Ufer, Z.K.-Labor 2, mitteilte, in zwischen eine Sendung des Hexamethyldiaminsalzes der Pimelinsäure an Sie abgegangen ist.

Was die in Ihrem Schreiben erwähnte leichte Braunfärbung der von Ihnen aus Pimelinsäure hergestellten Polyamide betrifft, so haben wir davon Kenntnis genommen und werden in Zukunft bei der Herstellung der Säure diese noch einmal umkristallisieren, was damals in folge der Dringlichkeit Ihrer Nachfrage unterlassen wurde. Wir sind überzeugt, dass dieser Mangel durch eine einmalige weitere Umkristallisation behoben sein wird.

Wir ersehen weiterhin aus Ihrem Schreiben, dass trotz der geringe Braunfärbung der Polyamide die Verarbeitung und Qualität der Fäden befriedigt, dass also offenbar durch die Färbung der Fäden die Versuchsergebnisse nicht wesentlich gestört wurden. Wir sehen daher einer Mitteilung über Ihre Ergebnisse mit grossem Interesse.

Durchschlag

90000025

IG LUDWIGSHAFEN A/RH. AKTIENGESELLSCHAFT

entgegen. Insbesondere würde uns der Vergleich der
Eigenschaften der Polyamide aus Pimelinsäure-(tetra)-
Hexamethyldiamin mit den entsprechenden aus Adipin-
säure interessieren.

I.G. LUDWIGSHAFEN A/RH.
HAUPTLABORATORIUM.

IG LUDWIGSHAFEN A/RH.

1950

I. G. Berlin-Lichtenberg

2077-10

HNK

Aceta

An I.G. Farbenindustrie A.G.
Wiss. Hauptlaboratorium
Ludwigshafen/Rhein

Ne Dr. Kröper

30/4.03

Giftw. d. R

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unsere Nachricht vom

Unsere Zeichen

Berlin-Lichtenberg

II/Schl/Br

9.3.44.

Betreff

Pimelinsäure

100000026

Die inzwischen durchgeführten Versuche mit den von Ihnen gelieferten Pimelinsäure haben, was Verarbeitung und Qualität der Fäden betrifft, befriedigt. Es stellt sich jedoch heraus, daß die uns mit Schreiben vom 22.12.43 gesandte Säure vor der Herstellung von Diaminsalzen noch einmal unkristallisiert werden muß. Auch dann ist das Hexamethyldiaminsalz noch nicht rein weiß und das erhaltene Polyamid leicht bräunlich. Ob sich diese Färbung durch Behandlung der wässrigen Salzlösung mit Aktiv-Kohle beseitigen läßt, haben wir noch nicht geprüft. Diese Arbeitsweise kann für uns nicht infrage, weil wir aus apparativen Gründen gezwungen waren, das Salz mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge Wasser zu kondensieren. Sobald die von Z.K.-Labor. in Aussicht gestellte Salzlieferung eintrifft werden wir Vergleichsversuche durchführen und Ihnen erneut berichten.

Immerhin ist die Färbung des Polyamids aus dem bei uns hergestellten Salz wesentlich geringer als die früheren Polyamide aus einem vom Z.K.-Labor. geliefertem pimelinsaurem Hexamethyldiamin.

Wissenschaftliche Abteilung

i. V. Jütner

13. März 1944
9/1249

I. G. Ludwigshafen

Coloristische Abteilung

Kontrollmusterbuch
eingetragen 11.8.44

An

Hauptlabor - Lu.

2077-11

30/4.03

Dr. Krzikalla

Ihre Zeichen
Dr. Fli/Sch.

Ihre Nachricht vom
11.3.44

Unsere Nachricht vom

Unser Hausruf

Unsere Zeichen

Ludwigshafen a. Rh.
Kuro-Dr. Schfl/Ktz. 7.8.1944

Betreff

Weichmacher.

Die uns mit Memo vom 11.3.1944 übersandten Äthylhexanolester haben wir in ihrer Eigenschaft als Igelit-Weichmacher geprüft: Sie gelatinieren Igelit PCU sehr gut, verdampfen allerdings bei der Verarbeitung auf der heißen Walze ziemlich stark und liefern Weichmassen mit Kennzahlen, wie sie aus anliegender Tabelle ersichtlich sind.

Nach diesem Befund wurden durch die Einführung einer Methylgruppe in die Säurekomponente die elektrischen Eigenschaften der Weichmacher etwas - wenn auch nicht wesentlich - verbessert, die Flüchtigkeit vor allem im Falle des Adipinsäureesters jedoch merklich erhöht und somit die Alterungsbeständigkeit der Weichmassen entsprechend verringert. Von dem Adipinsäureester bzw. seinem Methylhomologen unterscheiden sich die entsprechenden Pimelinsäureester in ihrer Eigenschaft als Igelit-Weichmacher vornehmlich dadurch, daß sie Weichmassen von etwas höherem elektrischem Isolationswiderstand und besserer Alterungsbeständigkeit zu erzeugen gestatten. So stellt der Pimelinsäureäthylhexanolester einen Weichmacher dar, der Igelit-Weichmassen neben einer sehr guten Kältefestigkeit einen relativ hohen spez. elektrischen Widerstand und eine gute Alterungsbeständigkeit verleiht und bei gesicherter Rohstofflage auch von praktischer Bedeutung wäre.

Mit Celliten und Kunststoffdispersionen sind alle Ester unverträglich und damit als Weichmachungsmittel hierfür ungeeignet.

Prüf-Nr. 3290-3294

Ø Laro-Lu.

Anl. 1 Tabelle.

10. AUG. 1944

I. G. Ludwigshafen
Coloristische Abteilung

Empfänger Wahllabor-Lu.

Unsere Zeichen Kuro-Dr. Schfl/Kts.

Tag 7.8.1944

Blatt Anlage

Betreff Wahlmischer.

Namen Eigenschaften	Breite		Dicke		Dichte		Kaltversatz		Temperatur		Masse		Spez. Gew.		Polier- zustand
	mm	mm	mm	mm	g/cm ³	g/cm ³	°C	°C	°C	g/cm ³	g/cm ³	g/cm ³	g/cm ³	g/cm ³	
1.) Adipinsäure	60/40	80	290	300	-30+	-20/-24	2,2	9,4	18,0	1,1 x 10 ¹⁰	einwandfrei				
	75/25	160	175	180	-30+	± 0/-12	3,2	9,0	14,5	5,5 x 10 ¹¹	"				
2.) Butyryl- säure	60/40	85	295	300	-30+	-28/-30	4,1	13,9	17,0	1,1 x 10 ¹⁰	"				
	75/25	155	160	160	-20/-28	3,5/- 4	6,1	12,6	12,4	8,4 x 10 ¹⁰	"				
3.) Pinolis- säure	60/40	75	265	300	-30+	-30+	1,2	5,2	18,9	1,7 x 10 ¹⁰	"				
	75/25	150	210	230	-16/-24	-12/-20	2,0	4,9	14,1	7,1 x 10 ¹¹	"				
4.) Butylglyme- lineare (aus Isopren)	60/40	65	230	280	-30+	-30+	1,4	5,3	19,5	2,9 x 10 ¹²	"				
	75/25	155	185	200	-14/-28	- 4/-12	2,4	5,2	16,1	5,0 x 10 ¹²	"				
5.) Methylglyme- lineare (aus Ethyldiäthyl- acetinsäure)	60/40	75	250	270	-30+	-30+	1,6	4,5	19,5	3,7 x 10 ¹²	"				
	75/25	150	175	200	-20/-28	- 4/- 8	2,5	5,0	16,1	2,8 x 10 ¹²	"				

Herrn Dr. Pistor

ku 158 bzw. 1101g.

B562

Betr.: Über neue Verfahren zur Herstellung von
Pimelinsäure

Bericht der Herren Dr. Pistor, Dr. Plieninger

120000029

vom 7. Oktober 1943

2077-12

30/4.03

32

30

9101

Bericht über neue Verfahren zur Herstellung von Pimelinsäure.

Durch die grosse Bedeutung, welche die Superpolyamide in den letzten Jahren auf dem Gebiet der künstlichen, vollsynthetischen Fasern und Kunststoffe erlangt haben, sind die Verfahren zur Herstellung von Dicarbonsäuren zu grosser Bedeutung gelangt. An vielen Stellen wird an der Verbesserung der bereits vorhandenen und an der Ausarbeitung von neuen Herstellungswegen gearbeitet.

Kurzzeit wird hier in der Hauptsache nach Verfahren gesucht, welche die in grossen Umfang fabrizierten Bauxitvorprodukte zur Herstellung von Polymidgrundstoffen heranziehen. So sind bekanntlich im Hauptlabor. durch Dr. Keppe Versuche im Gange, Adipinsäure aus Tetrahydrofuran und Kohlenoxyd technisch herzustellen sowie Pimelinsäure über die Ketopimelinsäure aus Bernsteinsäure.

Weiterhin versucht man, Furfurol als Ausgangsbasis für die Herstellung von Dicarbonsäuren (Glutarsäure, Pimelinsäure) einzusetzen (Henkel, Ehrlich).

Es wurden nun von uns mehrere technisch leicht durchführbare neue Verfahren zur Herstellung der Pimelinsäure gefunden und ausgearbeitet. Sie liefern diese Dicarbonsäure in vorzüglicher Ausbeute und Reinheit und gestatten in ihrer Variationsfähigkeit auch die verschiedensten Pimelinsäureabkömmlinge technisch herzustellen.

Der erste Weg der neuen Verfahren bedient sich der bekannten Diensynthese von Diels und Alder. Sie geht also einerseits von Butadien aus, welches hier nach dem 1.3 und 1.4 Verfahren, im Ausland nach dem Lebedev- und Crackverfahren im grössten Massstab fabriziert wird; andererseits von den ebenfalls grosstechnisch hergestellten Acrylsäurederivaten (Äthylenoxyd, Acetylen + Blausäure, ^{CO+} Acetylen + Alkohol).

-/-

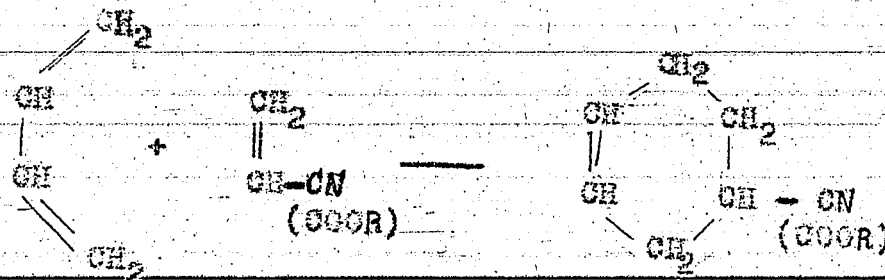
Durchschlag

Die weiteren Verfahren, von welchen im zweiten Teil dieses Berichtes die Rede sein wird, haben Benzol zur Grundlage.

Verfahren auf Acetylenbasis.

Stufe I.

Die erste Stufe besteht aus der Kondensation von Butadien oder dessen Derivaten mit Acrylsäurederivaten zu Cyclohexenabkömmlingen, z. B.



Butadien + Acrylnitril

(Acrylsäureestern)

Δ 3.4-Cyclohexennitril

(Cyclohexencarbonsäureester)

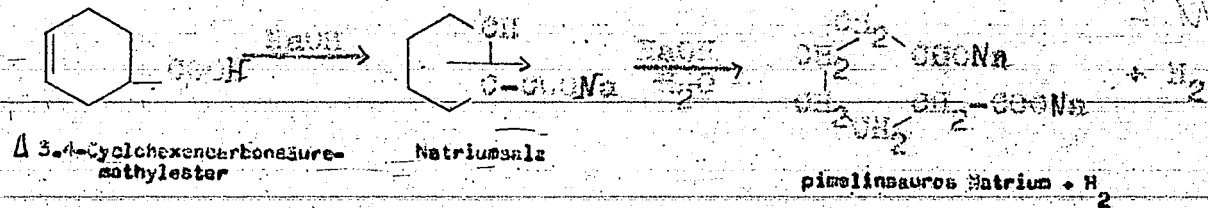
Diese erste Stufe wurde technisch ausgearbeitet. Sie kann jetzt diskontinuierlich wie besonders auch kontinuierlich mit Ausbeuten über 95% durchgeführt werden. Diese hohen Ausbeuten wurden durch geeignete Wahl von die Siesepolymerisation der Reaktionspartner verhindernden Stabilisatoren ermöglicht. Die besten Ergebnisse wurden mit Kupfer in Kombination mit p-Benzyl-aminophenol (stabilol) erzielt.

In den Versuchsöfen wird Butadien mit Acrylnitril (resp. Acrylsäureäthylester) im Saugverfahren mit den erwähnten Stabilisatoren bei 200-240° kontinuierlich zur Reaktion gebracht. Hierbei wurden in den 5 Liter-Öfen pro Tag 10 kg 3.4-Cyclohexennitril resp. 3.4-Cyclohexencarbonsäureäthylester mit einer Ausbeute von 95-98% erhalten. Die Raumzeitausbeute beträgt also 1 : 3,5. Wie die letzten Versuche zeigen, ist der Ofen auch ohne weiteres mit einer Raumzeitausbeute von 1 : 7 belastbar.

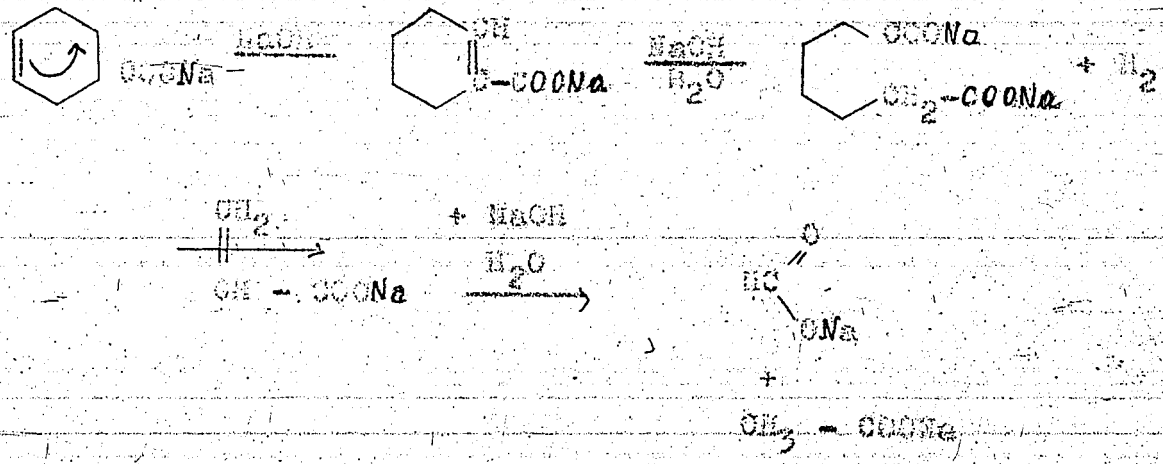
-/-

Stufe II.

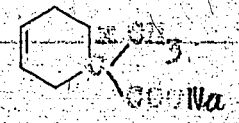
Die zweite, bisher noch nicht bekannte Stufe des Verfahrens be-
 ruht darauf, dass der Nachring des Natriumsalzes der Cyclo-
 hexencarbonsäure beim Erhitzen mit einem bis 1,5 Mol Alkali im
 Autoklav aufgesprengt wird. Hierbei entsteht ohne jegliche
 Verfärbung in ausserordentlicher Reinheit und praktisch quanti-
 tativer Ausbeute das Natrium Salz der Pimelinsäure. Gleichzeitig
 wird pro Mol Pimelinsäure 1 Mol Wasserstoff frei.



Der Mechanismus dieser Reaktion wird wohl so zu erklären sein, dass primär durch die Einwirkung des Al-
 kalis sich die C=C-Doppelbindung im Ring in α - β -Stellung zur Carboxylgruppe verschiebt und hierauf der Ring
 an der Doppelbindung hydrolytisch oxydativ aufgesprengt wird. Hier tritt wohl ganz genau dasselbe ein wie
 z.B. bei der Korylsäure, welche bekanntlich durch schmelzendes Alkali in Ameisen- und Essigsäure gespalten
 wird.



Ein Beweis für diese Annahme besteht in der Tatsache, dass das
 Dienolakt aus Butadien und Tetraacrylsäure durch Alkali nicht
 aufgespalten wird, weil das quartäre C-Atom eine Verschiebung der
 Doppelbindung in α - β -Stellung nicht zulässt.



Es stellte sich nun bei den Versuchen, welche anfänglich in Form einer ausgesprochenen Alkalischnelze, d.h. in Abwesenheit von Wasser oder nur in Anwesenheit recht geringer Mengen Wasser angeführt wurden, heraus, dass die Spaltung unerwarteterweise gerade in Anwesenheit von recht beträchtlichen Mengen Wasser wesentlich schneller und glatter verläuft als in Form einer Schnelze.

Hier bot sich ein wertvoller Weg um auch ohne grosse apparative Schwierigkeiten diese zweite Stufe des Verfahrens kontinuierlich zu gestalten. Denn es lässt sich eine relativ verdünnte, alkalische, homogene Lösung der Cyclohexencarbonsäure ohne besondere Schwierigkeiten bei 320-340° kontinuierlich durch einen Nieselofen führen. Es musste nur dafür Sorge getragen werden, dass keine örtlichen Überhitzungen eintreten, welche das gelöste Alkali auf dem Verteiler eintrocknen liessen. Diese Stufe wird ebenso wie es bei der ersten durchgeführt wird, wahrscheinlich besser im Saugverfahren ausgeführt werden, weil hier örtliche Überhitzungen ausgeschlossen sind. Versuche hierüber sind im Gange.

Bisher stand lediglich ein 1 Liter-Nieselofen zur Verfügung, in welchem die folgenden Ergebnisse erzielt wurden: Ofenmaterial NS, Verteiler, F2A Spähe oder Kupferdrahtgitter, Temperatur innen 320-340°. Durch diesen Ofen wurden stündlich 400 ccm einer 14-16%igen wässrigen Lösung von Cyclohexencarbonsäurem Natrium und 1,5 Mol überschüssigen Natriumhydroxyd gepumpt. Während des Versuches wurde in der Apparatur ein Druck von 140 Atü aufrecht erhalten und der bei der Reaktion entstehende Wasserstoff kontinuierlich entspannt (Abgasanalyse = 93% H₂).

Die in diesem Aggregat während 14 tägiger ununterbrochener Laufzeit erhaltene Filicinsäureausbeute betrug im Durchschnitt 92%, wobei als Spitzenleistung bis zu 96% d.Th. erhalten wurden (Ausbeutebestimmung durch Ansäuern mit HCl und Ätherextraktion,

-/-

Durchschlag

Destillation des Ätherrückstandes im HV). Als Nebenprodukte werden in Spuren Cyclohexanon und Capronsäure neben geringen Mengen nicht umgesetzten Ausgangsmaterials gefasst.

Die Leistung dieser 1 Liter-Apparatur betrug pro Tag etwa 1400 g reiner Pimelinsäure, welches einer Raumzeitausbeute von 1:1,4 entspricht.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Verhältnisse im Saugverfahren sich noch wesentlich günstiger gestalten werden. ^{x)}

Es wurden bisher nach dem eben beschriebenen Verfahren trotz kleiner Versuchsmasstäbe schon über 100 kg reine Pimelinsäure fabriziert und zur Prüfung übergeben.

Aufarbeitung.

Die Aufarbeitung der anfallenden wässrigen Natriumsalzlösung der Pimelinsäure und die Reinigung des Rohproduktes geschieht sehr einfach, da die Säure in einer derartigen Reinheit anfällt, dass eine einmalige Umkristallisation des durch Ansäuern der alkalischen Lösung erhaltenen Rohproduktes aus Wasser genügt, um sie für die Polyamidkondensation vollauf geeignet zu machen.

Allerdings ist die Löslichkeit der Pimelinsäure in Wasser zu gross, um die in den Mutterlauge verbleibende Säure vernachlässigen zu können. Hier wird eine kontinuierliche Extraktion mit einem geeigneten Lösungsmittel angewandt werden müssen, um die Restsäure quantitativ zu entfernen. Versuche haben gezeigt, dass Äthylchlorid und Tetrahydrofuran und Derivate ein vorzügliches Extraktionsmittel darstellt, sodass die Gewinnung dieser Restsäure keine Schwierigkeiten bereitet.

Brauchbarkeit des Produktes.

Was die anwendungstechn. Prüfung der Pimelinsäure, welche im Z.E.-Labor von Herrn Dr. Ufer ausgeführt wird, betrifft, so muss die genaue Überprüfung der nun bald in grösseren Ansätzen (200 kg) herstellbaren Kondensate noch abgewartet werden.

Kleinere (10 kg) Ansätze ergaben, dass die nach diesem Verfahren hergestellte Pimelinsäure allen Anforderungen der Reinheit vollauf genügt und sicher ein weites Anwendungsbereich finden wird. Besondere Gewebe mit hydrophileren Eigenschaften als die bisher bekannten Polyamidgewebe und Polyamide von grosser Durchsichtigkeit sollen aus Pimelinsäure herstellbar sein.

Die Herstellung von Heptamethyldiamin aus Pimelinsäure ist ebenfalls in Angriff genommen. Es sollen hieraus Kondensate von Pimelinsäure und Heptamethyldiamin hergestellt werden.

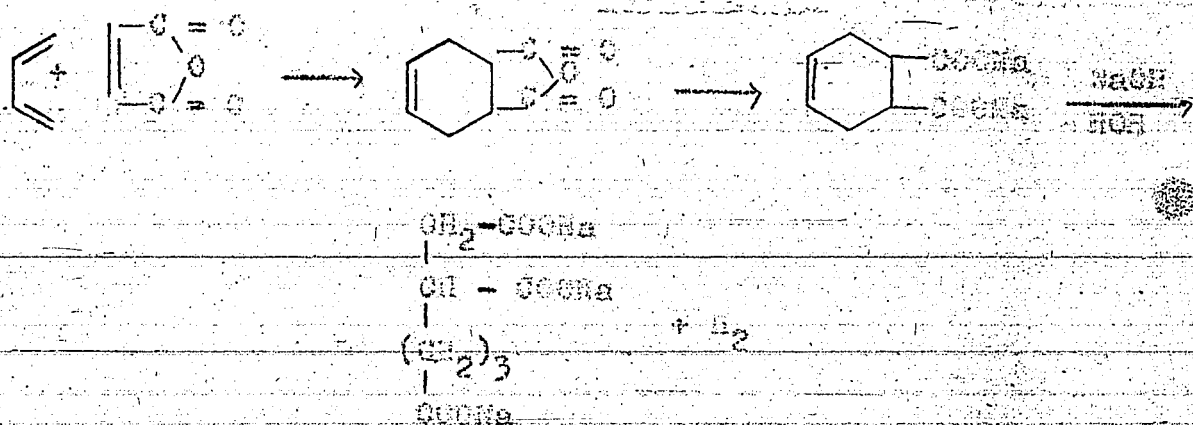
x) Fussnote siehe Rückseite

-/-

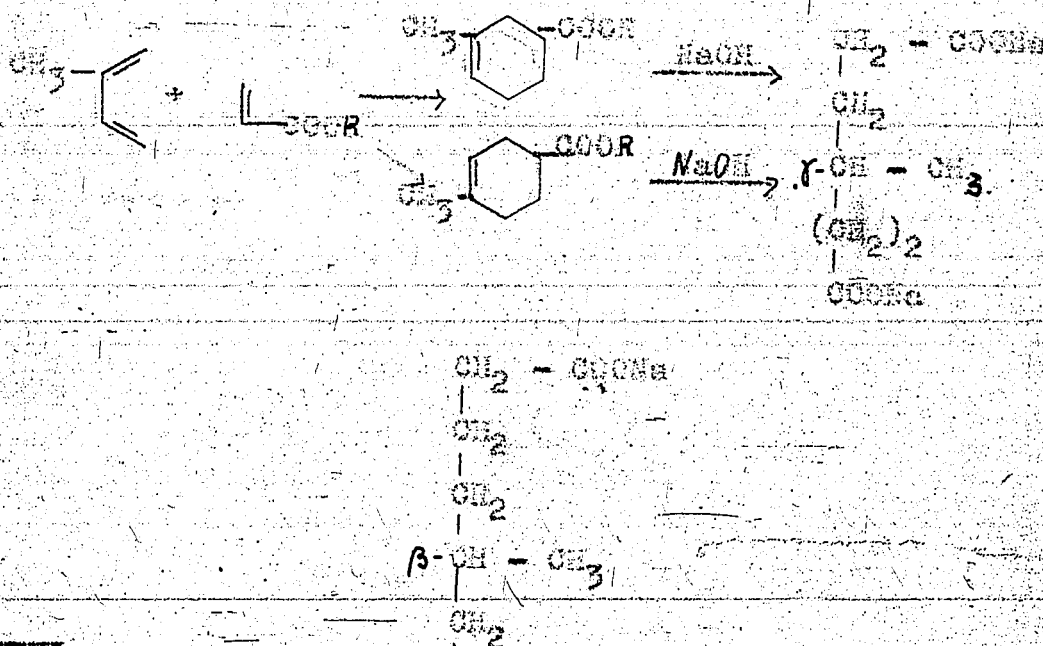
Durchschlag

Die Variationsfähigkeit des Verfahrens.

1. Durch Diels-Aldersynthese aus Butadien und Maleinsäureanhydrid wird die Tetrahydrophthalensäure erhalten, welche ebenfalls in guter Ausbeute durch Alkali zu einer Tricarbonsäure mit 3 α -Atofen aufgespalten wird. x)



2. Isopren und Acrylester reagieren quantitativ zu dem entsprechenden Diester, welches bei der Alkalispaltung in vorwiegendster Ausbeute β - γ Methylmalinsäure liefert.



x) Wenn die Spaltung in Form einer Schmelze, d.h. in Anwesenheit von nur wenig Wasser ausgeführt wird, wird in der Hauptsache als Reaktionsprodukt Fimalinsäure erhalten. Auch auf anderen Wegen, z.B. durch partielle Hydrolyse von Fimalinsäure können Tetrahydrophthalensäuren hergestellt werden.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

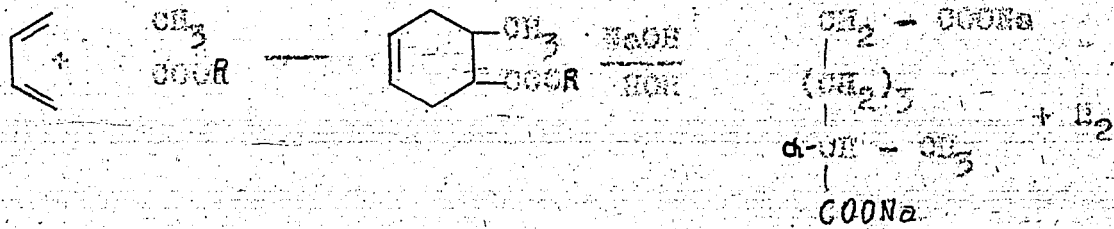
Hauptlaboratorium

Dr. Fl/Kr.

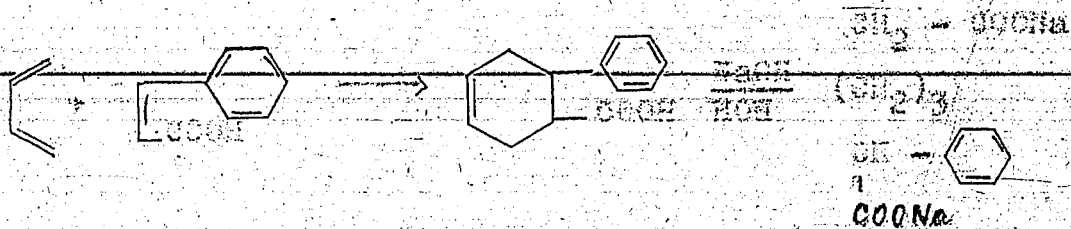
7.10.43

7

3) Butadien und Crotonsäureester. Das Dieneaddukt wird ebenfalls zu Methacrylsäure gespalten, ebenso das Addukt aus Piperilin und Acrylsäure.



4) Butadien und Styrol. Das Dieneaddukt liefert bei der Alkalispaltung Phenylacrylsäure.



Die eben beschriebenen Beispiele sind experimentell ausgeführt. Es wird noch für den weiteren Ausbau von Polyacidgrundstoffen notwendig sein, das uns bisher noch nicht zuzängliche Dimethylbutadien und Alkoxybutadien (Methacrylsäure), welche beide leicht techn. zugänglich sind, zu überprüfen.

Das Verfahren wurde unter O. S. 14 272 angemeldet.

-/-

Versuche:

1. Kondensation von Butadien mit Acrylnitril, in Gegenwart von Cu und Stabisol (p-Benzyl amino Phenol).

In einem 1 Liter-Cu-Autoklaven werden 230 g Acrylnitril
245 g Butadien und
2 g p-Benzylaminophenol
während 4 Stunden bei 140° zur Reaktion gebracht. Druck ansteht
während der Reaktion in der Bombe nicht.
Der Reaktionsanstrag ist eine bräunliche Flüssigkeit (475 g).
Der Anstrag ergibt beim Destillieren im Vakuum bei 20 mm
455 g bei 80-85° siedenden Cyclohexannitrils (Ausbeute = 97,5
d.Th.).

2. Kondensation von Butadien mit Acrylsäuremethylester.

In einem 1 Liter-Cu-Autoklaven werden während 8 Stunden auf
200° erhitzt - 450 g Acrylsäuremethylester
282 g Butadien
2 g Stabisol.

Der Reaktionsanstrag (717 g) ergibt beim Destillieren 670 g
von 182-185° 760mm siedenden Δ 3.4-Cyclohexencarbonsäuremethyl-
ester = 94% Ausbeute.

3. Spaltung des Natriumsalzes der Cyclohexencarbonsäure in Ge-
genwart geringer Mengen Wasser (unvollständiger Umsatz).

100 g Natriumsalz der Cyclohexencarbonsäure
100 g techn. Natrium
40 g Wasser

werden in einem 1 Liter-Eisenautoklaven während 8 Stunden auf
320° erhitzt. Der Druck steigt während der Reaktion auf 40 atm
an.

Der Reaktionsanstrag, ein weisses hartes Produkt, wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure kongosauer eingestellt und erschöpfend mit Äther extrahiert. Der Ätherextrakt wird im Vakuum destilliert.

Hierbei werden 52 g unveränderte Cyclohexencarbonsäure und
(Ep 20 mm 150°C)

36 g reine Pinolinsäure isoliert.

Ausbeute an Pinolinsäure = 33,2% (neben nicht unges. Ausgangsmaterial).

4) Spaltung wie 2) in grösserer Verdünnung.

100 g Natriumsalz der Cyclohexencarbonsäure

100 g techn. Natriatron ($\frac{1}{10}$ M {homogene Lösung})

245 g Wasser

werden in einem 1 Liter-Eisenautoklaven während 8 Stunden auf 320° erhitzt. Hierbei steigt der Druck auf 127 atü an. Das Abgas besteht zu 94% aus H_2 . Der Reaktionsanstrag ist eine farblose homogene Lösung, aus welcher beim Ansäuern mit HCl in reichlicher Menge Pinolinsäure auskristallisiert. Sie wird durch Ätherextraktion erschöpfend aus dem Wasser ausgezogen. Der Ätherrückstand wird wie oben im Vakuum destilliert. Hierbei werden 4 g nicht umgesetzte Cyclohexencarbonsäure isoliert und 96 g Pinolinsäure (Ausbeute 89%). Rest Spuren Cyclohexanon + Capronsäure.

5) 100 g Cyclohexen-nitril

100 g Natrikali

240 g Wasser

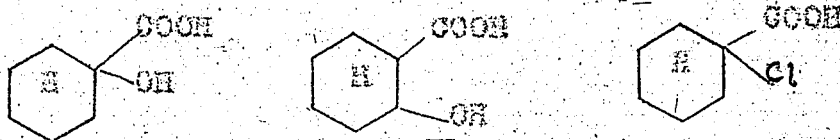
werden in einem 1 Liter Eisenautoklaven während 8 Stunden auf 320° erhitzt. Der Druck steigt hierbei auf 140 atü an.

Der Reaktionsauszug ist praktisch farblos und riecht stark nach Ammoniak. Er wird wie in 2) beschrieben, aufgearbeitet. Eine Destillation des Ätherextraktes ergab:
14 g Cyclohexencarbonsäure und
114 g Pinelinsäure (= 77% d. Th.).

Benzolbasis.

Die Pinelinsäuredarstellung auf Benzolbasis geht von Derivaten der Hexahydrobenzoesäure aus.

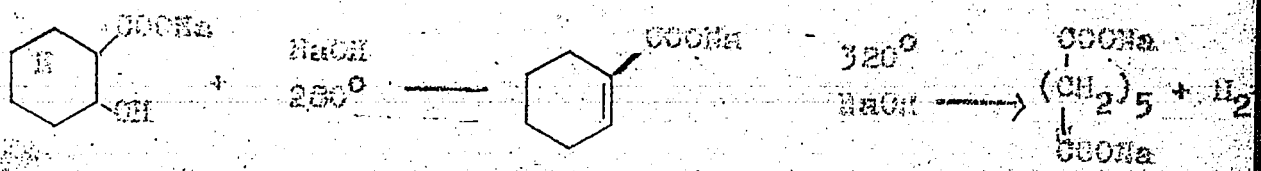
Bei der Einwirkung von Alkalien bei 300-340° wurde bisher aus 1-Oxyhexahydrobenzoesäure, 2-Oxyhexahydrobenzoesäure und 1-Chlor-hexahydrobenzoesäure pinelinsäures Na erhalten.



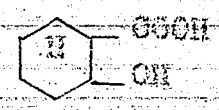
andere Derivate wie 1-Aminohexahydrobenzoesäure, 2-Amino-hexahydrobenzoesäure, 2-Chlorhexahydrobenzoesäure etc. werden vermutlich in der gleichen Weise gespalten. Die 3 erstgenannte Umsetzungen sind vor allem technisch interessant und wurden vorerst eingehender untersucht.

Als Reaktionsmechanismus wird primär H_2O oder HCl -Abspaltung angenommen, wobei die 1,2-Cyclohexencarbonsäure entsteht, die, wie im ersten Teil beschrieben, weiterhin oxydativ zu Pinelinsäure aufgespalten wird.

... der 2-Oxy-hexahydrobenzoesäure konnte das entsprechende Zwi-
schenglied auch isoliert werden.



4. Pibellinsäure aus 2-Oxy-hexahydrobenzoesäure
(Hexahydrovaleriansäure)



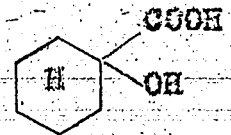
Durch Hydrierung des Salicylsäuremethylesters in 10-20%iger methanolischer Lösung mit Raney-Ni bei 150-160° wurde in über 90% Ausbeute der Hexahydrovaleriansäureester erhalten.

Dieser lässt sich glatt verseifen und das Alkalische wird beim Erhitzen in wässriger Lösung auf 320° mit 1/2 Mol NaOH quantitativ zu Pibellinsäure Na gespalten.

Beide Umsetzungen wurden auch im kontinuierlichen Betrieb durchgeführt.

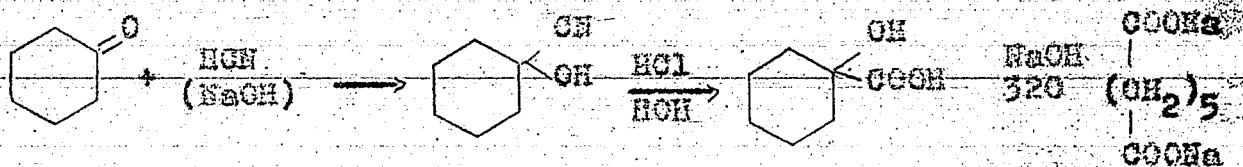
Die Hydrierung in einem 3 ltr. mit Cu ausgekleideten Ofen mit Ni + Cr auf 150°, sowie einem 6 ltr. V₂O₅-Ofen mit dem Pulverkatalysator 15/160, erreichte Ausbeuten von 92% und Durchsätze von bis zu 0,5 - 1 fachen pro Tag. Durch geeignete Wahl der Hydrierkatalysatoren wird sich der Durchsatz noch erhöhen lassen.

Die Spaltung wurde, wie beim Cyclohexanonitril (S. 2) beschrieben, durchgeführt und ergab Ausbeuten von 95% bei Durchsätzen von 1,6 - 2 fachen pro Tag.

B. Pimelinsäure aus 1-Oxy-hexahydrobenzoesäure.

Durch Umsetzung von Cyclohexanon mit HCN bei Gegenwart von kat. Mengen Alkali wird das Cyanhydrin in quantitativer Ausbeute erhalten.

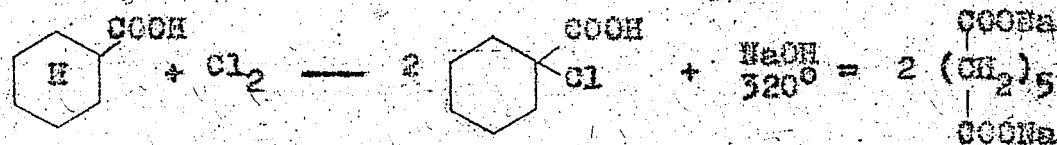
Durch Verseifung in saurem Medium wird die 1-Oxy-hexahydrobenzoesäure gewonnen, die bei der direkten Spaltung mit Alkalien zu ca. 50% in pimelinsaures Na übergeht.



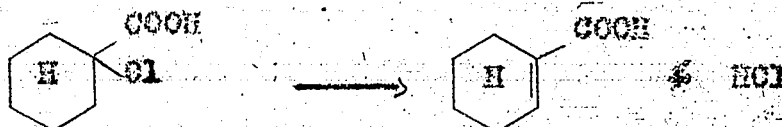
Versuche, aus dem Cyanhydrin Wasser abzuspalten und zu dem 1.2-Cyclohexen-nitril zu gelangen, welches sich, wie im ersten Teil beschrieben, quantitativ zu Pimelinsäure spalten lässt, sind im Gange. Ebenso wird versucht, ähnlich der Darstellung des Methacrylsäureamids, das Cyclohexanoncyanhydrin mit H_2SO_4 zum entsprechenden 1.2-Cyclohexencarbonsäureamid umzulagern, welches sich mit Sicherheit quantitativ zu Pimelinsäure spalten lässt.

C. Pimelinsäure aus 1-Chlor-hexahydrobenzoesäure.

Durch Chlorierung der Hexahydrobenzoesäure bei 100° wird in quantitativer Ausbeute die 1-Chlorhexahydrobenzoesäure erhalten. Durch alkalische Spaltung bei $300-340^\circ$ wurde auch hier pimelinsaures Na in 30-40%iger Ausbeute isoliert.



Es wird versucht, durch katalytische HCl-Abspaltung zur 1,2-Cyclohexencarbonsäure zu kommen, die, wie im ersten Teil beschrieben, quantitativ in Pimelinsäure überzuführen ist.



Ebenso wie bei der Synthese aus Butadien und Acrylester lassen sich auch bei den eben besprochenen Verfahren auf Benzolbasis durch entsprechende Variation der Ausgangsstoffe die verschiedensten substituierten Pimelinsäuren technisch herstellen, z. B. (Arsool — Methylsalicylsäure — Methylpimelinsäure usw.).

Das Verfahren wurde unter C. Z. 14 275 angemeldet.

Versuchsteil.

Hydrierung des Salicylsäuremethylesters.

1,17 kg (1 Ltr) Salicylsäuremethylester, 3 Ltr Methanol + 50 g Raney-Nickel werden bei 135° mit 200 atü H₂ behandelt. Es werden 20 g Vorlauf (Cyclohexanol) 1065 g Hexahydrosalicylsäure und 20 g Rückstand erhalten. Ausbeute: 92,5%.

Spaltung des Hexahydrosalicylsäuremethylesters.

- 1) 120 g des Kaliumsalzes der Hexahydrosalicylsäure
100 g Kaliumhydroxyd und
40 g Wasser
werden in einem 1 Ltr-Säureautoklaven während 3 Stunden auf 200° erhitzt. Hierbei steigt der Druck auf 50 atü an. Der Roh-

auszug ist eine feste weiße Masse. Nach dem Auflösen in Wasser und Ansäuern und Ausschütteln mit Äther werden 95 g Pimelinsäure isoliert. Dies entspricht einer Ausbeute von 39,5% d.Th.

2) 140 g Hexahydro-salicylsaures Kalium

55 g Kaliumhydroxyd

300 g Wasser werden, wie oben beschrieben, während 5 Stunden auf 330° erhitzt. Der Druck steigt hierbei auf 149 atü an.

Nach Aufarbeitung, wie oben beschrieben, werden 103 g reine Pimelinsäure isoliert. Ausbeute = 84% d.Th.

Cyclohexanon + KCN

900 g Cyclohexanon + 400 cem wasserfr. KCN werden nach und nach in etwa 15 cem konz. NaOH-Lösung bei 50° einlaufen lassen. Es tritt heftige Reaktion ein.

Das Cyanhydrin wurde mit 2 Ltr. konz. HCl bei $50-70^{\circ}$ versetzt.

Beim Abkühlen kristallisieren 900 g 1-Oxy-hexahydrobenzoesäure aus. SP. 108° .

Spaltung der 1-Oxyhexahydrobenzoesäure.

80 g der Säure werden mit 130 cem (NaOH 34%) + 50 cem H_2O versetzt und 17 Std. bei 300° behandelt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 48 g Pimelinsäure (SP. $99-105^{\circ}$) erhalten.

Chlorierung der Hexahydrobenzoesäure.

In 580 g Hexahydrobenzoesäure werden bei 100° im U.V. Licht bei Gegenwart von 1 g Jod 400 g Chlor eingeleitet. Ausbeute = 730 g 1-Chlorhexahydrobenzoesäure.

-/-

Spaltung der 1-Chlorhexahydrobenzoesäure.

50 g des Chlorierungsproduktes werden mit 30 g NaOH + 480 ccm Wasser bei 320° umgesetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 230 g Pimelinsäure.

Zusammenfassung.

Es wurden mehrere neue Pimelinsäuresynthesen gefunden und ausgearbeitet, die einerseits Acetylen, andererseits Benzol zur Basis haben. Ausgehend vom Butadien in Kombination mit Acrylester wird eine Synthese beschrieben, die sowohl in allen Stufen technisch ohne Schwierigkeiten durchführbar ist und quantitativ verläuft, wie zu einem sehr günstig kalkulierten Produkt führt. 1)

Nach diesem Verfahren wurde eine grössere Menge der Säure hergestellt. Sie erwies sich für Polymeris-Kondensationen als sehr geeignet und einwandfrei.

Ausgehend von der Salicylsäure, dem Cyclohexanon und der Benzoesäure wurden weitere Synthesen gefunden, die ebenfalls in zum Teil quantitativer Ausbeute ebenfalls zu n-Pimelinsäure führen. Sie sind in Bearbeitung. Durch Variation der Ausgangsmaterialien können technisch die verschiedensten Pimelinsäurederivate hergestellt werden.

Schliesslich sei eine vorläufige Kalkulation der verschiedenen neuen Pimelinsäuresynthesen gegeben. Die beiden letzten werden allerdings mit Vorbehalt angeführt, da sie bisher noch nicht ausführlich ausgearbeitet werden konnten. Sie zeigen immerhin, dass von der Preissseite aus auch für diese Synthesen technisches Interesse vorhanden ist.

1) Dieser Weg ist soweit ausgearbeitet, dass er bei entsprechendem Bedarf Pimelinsäure in kürzester Frist technisch lieferbar machen würde.

Provisorische KalkulationP i m e l i n s ä u r eI. Aus Butadien und Acrylnitril

Butadien 100 kg	RM 130.--	RM 100.--
Acrylnitril 100 kg	195.--	100.--
Nitril Ausbeute 95% 100 kg	171.--	105.--
Spesen	5.--	5.--
	<hr/>	<hr/>
100 kg	RM 176.--	RM 110.--

Pimelinsäure Ausbeute 90% 100 kg (ohne Spesen)	RM 131.--	RM 81,7
Spesen (Alkalisplaltung)	5.--	5.--
NaOH (40 Be 100 kg 2,87 RM)		
Bedarf 112 kg	9,2	9,2
HCl (36%ig) Bedarf 280 kg	11,2	11,2
Reinigung	10.--	10.--

Pimelinsäure	100 kg RM 166,4	RM 117,1
--------------	-----------------	----------

II. Aus Salicylsäuremethylester.

Salicylsäuremethylester 100 kg	RM 110.--
Hexahydroxybenzoesäureester	
Ausbeute 90% 100 kg	117,80
Hydratierspesen	10.--
	<hr/>
100 kg	RM 127,80

Pimelinsäure (ohne Spesen)	
Ausbeute 90%	RM 141.--
NaOH (40 Be 100 kg 2,87 RM)	
Bedarf 112 kg	9,20
HCl (36%ig) Bedarf 280 kg	11,20
Spesen (Alkalisplaltung)	5.--
Reinigung	10.--
	<hr/>
Pimelinsäure	RM 176,40

-/-

Durchschlag

12-46

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Dr. Fl./Hr.

7.10.43

17

III. Aus Cyclohexanon + NaCN

Cyclohexanon	100 kg	RM	120.--
Blausäure	100 kg		60.--
Oxynitril Ausbeute 90%			119.--
Spesen			<u>5.--</u>

100 kg RM 124.--

Cyclohexen-säure 100 kg			138.--
(90% Ausbeute)			
Spesen (Umlagerung)			<u>25.--</u>

RM 163.--

Pimelinsäure (Ausbeute 90%) 100 kg 152.--
(ohne Spesen)

Spesen (Alkalisplaltung) 5.--

NaOH (40 Be 100 kg 2,67 RM)

Bedarf 112 kg 9,20

HCl (36%) Bedarf 280 kg 11,20

Reinigung 10.--

Pimelinsäure (100 kg) RM 167,40

120000047

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Dr. Pi/Hr.

7.10.43

18

IV.	Benzoesäure (100 kg)	RM	54.--
	Hydrierung		10.--
	Hexahydrobenzoesäure (90% Ausbeute)		68.--
	Chlorierungsspesen und HCl-Abspaltung	RM	15.--
	Chlorverbrauch (54,5 kg) (100 kg Cl_2 = RM 7.--)		38.--
	Cyclohexencarbonsäure (90% Ausbeute)		123.50
	Picelinsäure (100 kg) (ohne Spesen) (90% Ausbeute)	RM	108.--
	Spesen: Alkalisplaltung		5.--
	NaOH (40° Be 100 kg = 2,87) Bedarf 112 kg		9.20
	HCl (36%) Bedarf 280 kg		11.20
	Reinigung		10.--
	Picelinsäure	RM	133.40

H. P. Min

H. P. Min

H. D. Distor

Ludwigshafen/Rh., 27. Aug. 1943.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. S. P. H.

Hauptlaboratorium

Provisorische Kalkulation

Pimelinsäure

130000048

2071/13
30/4/03

I) Aus Bernsteinsäure

Bernsteinsäure 100 kg		RM 55,-	RM 60,-
Bernsteinsäureanhydrid			
Ausbeute 95 % 100 kg		" 68,5	" 74,5
Spesen		" 5,-	" 5,-
	100 kg	<hr/>	
	=	RM 73,5	RM 79,5
		<hr/>	

Ketopimelinsäuredilakton

Ausbeute 85 %		RM 111,-	RM 120,-
Spesen		" 5,-	" 5,-
Destillation		" 15,-	" 15,-
	100 kg	<hr/>	
	=	RM 131,-	RM 140,-
		<hr/>	

Pimelinsäure

Ausbeute 90 %		RM 142,-	RM 152,-
Hydrierspesen		" 10,-	" 10,-
NaOH 100 kg RM 17,- Bedarf 50 kg		" 8,5	" 8,5
HCl 100 kg RM 4,- (36%ig)			
Bedarf 125 kg		" 5,-	" 5,-
Reinigung (Umlösen aus Benzol)		" 10,-	" 10,-
	100 kg	<hr/>	
	=	RM 175,5	RM 185,5
		<hr/>	

II) Aus Salicylsäuremethylester

Salicylsäuremethylester 100 kg		RM 110,-	
Hexahydrosalicylsäureester			
Ausbeute 90 % 100 kg		" 117,8	
Hydrierspesen		" 10,-	
	100 kg	<hr/>	
	=	RM 127,8	
		<hr/>	

Pimelinsäure

Ausbeute 90 %		RM 141,-	
NaOH (40 Bé 100 kg 2,87 RM)			
Bedarf 112 kg		" 9,2	
HCl (36%ig) Bedarf 280 kg		11,2	
Spesen (Alkalispaltung)		" 5,-	
Reinigung (Umlösen aus Benzol)		" 10,-	
		<hr/>	

Durchschlag

RM 176,40

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

III) Aus Butadien und Acrylnitril

Butadien 100 kg	RM 130,-	RM 100,-
Acrylnitril 100 kg	" 195,-	" 100,-
Nitril Ausbeute 95 % 100 kg	" 171,-	" 105,-
Spesen	" 5,-	" 5,-
100 kg	RM 176,-	RM 110,-
=====		
Pimelinsäure Ausbeute 90 % 100 kg	RM 131,-	RM 81,7
Spesen (Alkalisplaltung)	" 5,-	" 5,-
NaOH (40 Bé 100 kg 2,87 RM)	"	"
Bedarf 112 kg	" 9,2	" 9,2
HCl (36%ig) Bedarf 280 kg	" 11,2	" 11,2
Reinigung (Umlösen aus Benzol)	" 10,-	" 10,-
100 kg	RM 166,4	RM 117,1
=====		

Durchschlag

2077

30/4.03

130000050

Explosion experiments on acetylene
and its derivatives.

(c)

Betreff: Explosionsversuche an Acetylen und
an Mono- und Divinylacetylen.

Klasse

Patent:

Abteilung

Bericht

des Herrn Dr. Fuchs, Aceton-Essigsäure-Abteilung
vom 1. Februar 1943.

Nr.

Gesehen vom Abteilungsvorstand:

2077-14

Gesehen von der Direktion:

30/403

Zirkuliert in folgenden
Abteilungen:

Empfänger	Eingang	Weiter	Unterschrift
Dr. Fuchs		g.	J.
Zorn			
Steinhilber			

Aufzubewahren im Archiv des:

Eingegangen beim Archivar:

Laufende Nr. des Archivs:

Explosionsversuche an
Acetylen und an Mono- und Divinylacetylen.

3. Teil

I. Teil: 10694

II. Teil: 10816

Inhalt:

	Seite
Uebersicht	2
§ 1. Zündversuche an Mova und Acetylen mit Kupferacetylen.	2
§ 2. Zündversuche an Mova mit perox. haltigem Divapolymerisat.	4
§ 3. Zündversuche an Mova mit elektrischen Funken.	4
§ 4. Zündversuche an Mova mit mechanisch erzeugten Funken.	5
§ 5. Versuche zur Verhinderung des fortschreitenden Zerfalls von Acetylen und Mova.	5
§ 6. Zünd- und Polymerisationsversuche an Diva.	8
§ 7. Sonstige Zündversuche.	11
§ 8. Gefahrenquellen und Sicherheitsmassnahmen bei der Movaherstellung	15
§ 9. Sicherheitsmassnahmen bei der Mova- und Divaverarbeitung.	18
§ 10. Stapelung von Mova und Diva.	21
Zusammenfassung.	24
Versuche.	27
Abbildungen.	36

Uebersicht

In zwei früheren Berichten (Nr. 10694 von Eggert und Fuchs und Nr. 10816 von Fuchs) war das Verhalten von gasförmigem und flüssigem Monovinylacetylen (Mova) bei der Zündung mit elektrisch durchgeschmolzenen Drähten im wesentlichen geklärt worden. Für die Kenntnis der bei der technischen Herstellung, Stapelung und Verarbeitung von Mova auftretenden Gefahrenquellen mussten diese Versuche erweitert werden. Zunächst wurden daher die in der Praxis evtl. vorkommenden Zündursachen eingehend untersucht (§ 1-4), als solche kommen in Frage: Zündung mit Kupferacetylen, mit peroxydhaltigem Divapolymerisat, durch elektrostatische Aufladung und durch mechanisch erzeugte Funken. Daneben musste die Frage geklärt werden, ob es möglich ist, den an einer Stelle einer Apparatur erfolgten Zerfall von Mova oder Acetylen zu lokalisieren (§ 5). Einige weitere Versuche (Zerfallsgeschwindigkeit von Mova und Acetylen, Zündung von an Kohle adsorbiertem Mova, Verhalten von brennendem Mova, das aus einem Gefäss auströmt, untere Zündtemperatur von Mova und Mova-Luft-Gemisch, Glaswolle als Explosionsschutz, Zündversuch mit „Rührkesselansatz“) bringt der § 7. Ferner wurden über die Zünd- und Zerfallseigenschaften von Divinylacetylen (Diva) und von Diva-Methanol-Gemischen, sowie über die Vermeidung von Peroxydbildung an Hähnen einige Versuche angestellt (§ 6). In den § 8 - 10 werden die aus diesen Versuchen gewonnenen Erkenntnisse unter dem Gesichtspunkt der erforderlichen Sicherheitsmassnahmen diskutiert.

Schliesslich werden hier erstmalig experimentelle Angaben über die Verwendung von Tantalscheiben als Reisscheiben gemacht (§ 7).

Es sei noch betont, dass sich alle Angaben im Text und in den Tabellen, falls nicht anderes ausdrücklich angegeben, auf luftfreie Gase beziehen.

§ 1. Zündversuche an Mova und Acetylen mit Kupferacetylen (Versuche 1-18).

Das Kupferacetylen wurde aus Illosvay-Lösung gefällt, gewaschen und bei etwa 100 mm Hg Acetylendruck über CaCl_2 getrocknet. Die Anwesenheit des Acetylens beim Trocknen war erforderlich, da das in N_2 -Atmosphäre getrocknete Kupferacetylen explodierte, sobald es mit Acetylen in Berührung kam; dieser Zerfall trat auch bei Zimmertemperatur auf. Die Ursache hierfür liegt wohl darin, dass

das Acetylen stark am Kupferacetylen adsorbiert wird und die dabei auftretende Wärmeentwicklung das Kupferacetylen bis zur Entzündungstemperatur (etwas über 100°) erhitzt (vgl. hierzu auch unten und Vers. 12 - 15). Zur Zündung des Kupferacetylen bei den Versuchen diente ein Zn-Draht, bei dessen elektrischem Durchschmelzen (Stromquelle 6 Volt) zwar das Kupferacetylen, nicht aber das Mova gezündet wird.

Wie aus den Versuchen ersichtlich, kann Mova bei 1 ata und 20° bereits mit 50 mg Kupferacetylen gezündet werden. Ferner wirkt die Kupferacetylenzündung besonders bei Verwendung von mehr als 1 g Kupferacetylen intensiver als die Durchschmelzung (vgl. Vers. 7 u. 9, 10 und 11). Bei den im Reaktionsgefäß herrschenden Bedingungen (Volumenverhältnis $C_2H_2:C_4H_4 = 19:1$ bei 70° , s. Vers. 5 - 8) spielt die Gefäßgrösse (genauer gesagt, das Verhältnis von Gefäßgrösse zur Kupferacetylenmenge) eine wesentliche Rolle: Bei kleinen Gefässen wird ein Teil des Gasgemisches durch die von dem Zerfall des Kupferacetylen ausgehende Druckwelle auf den für den Acetylenzerfall ausreichenden Druck gebracht und daher vom Kupferacetylen gezündet, während die gleiche Wirkung bei grösseren Gefässen erst durch grössere Kupferacetylenmengen hervorgerufen werden kann.

Von der oben genannten Eigenschaft des Kupferacetylen, bei Berührung mit Acetylen verpuffen zu können, wird unter Bedingungen, wie sie z.B. beim Abstellen und Wiederanstellen der Mova-Apparatur vorliegen (s. § 8, 3), bei den Versuchen 12 - 15 Gebrauch gemacht. Bei Versuch 12 erfolgte keine Verpuffung, da die bei der Acetylenadsorption erfolgende Temperaturerhöhung wegen der wärmeableitenden Wirkung der Eisenwand geringer ist als die beim Aufbringen des Kupferacetylen auf ein Kartenblatt auftretende Temperaturerhöhung (Vers. 13 und 14); ebenso wirkt das bei Vers. 15 vorhandene Kupferacetylen wärmeableitend, verhindert also die Verpuffung. Mit Mova konnte weder bei 20° noch bei 80° eine Verpuffung hervorgerufen werden (Vers. 16 und 17).

Da bei der Movaherstellung in der Technikumsapparatur das Kupferacetylen bis jetzt noch nicht vermieden werden kann, bildet es, wie die Vers. 1 - 15 zeigen, eine Gefahrenquelle, die unbedingt beachtet werden muss; Näheres hierzu s. § 8.

Der Versuch 18 sollte untersuchen, ob von explodierendem Kupferacetylen etwa die Gefässwand zerstört werden kann; offenbar besteht in dieser Hinsicht keine Gefahr, falls sich nicht wesent-

lich grössere Mengen Kupferacetylen an einer Stelle ansammeln.

§ 2. Zündversuche an Mova mit peroxydhaltigem Divapolymerisat. (Versuche 18 - 24).

Ein durch Wasserdampfdestillation gewonnenes Divaprodukt (im folgenden als »Diva rein« bezeichnet, es enthält etwa 70-80% Divinylacetylen, 20-30% Butadienylacetylen und geringe Mengen von C_8H_8 -Verbindungen) wurde solange unter O_2 stehen lassen, bis es klebrig wurde. Das Polymerisat wurde dann auf einen Zn-Draht aufgetragen und an der Luft getrocknet. Beim elektrischen Durchschmelzen des Zn-Drahtes zerfällt das Polymerisat auch bei Luftausschluss momentan.

Die Versuche 19, 20 und 22 zeigen, dass 1 g von diesem Peroxyd für gasförmiges und flüssiges Mova eine noch schwächere Zündung als die bereits sehr gelinde Durchschmelzzündung mit Al-Draht (vgl. Vers. 65) ist.

Dagegen lässt sich Mova bei 0,75 atü und 40° mit 1 g Peroxyd zünden (Vers. 21). Aus diesem Ergebnis ist - ähnlich wie aus den Versuchen 5-8 des vorigen § - in Verbindung mit der in Versuch 19 beobachteten Druckzunahme beim Peroxydzerfall zu schliessen, dass Mova durch den Zerfall grösserer Peroxydmengen auf den zur Zündung mit Peroxyd ausreichenden Druck gebracht und somit gezündet werden kann.

Ueber Zündversuche mit Peroxyd an Diva vgl. § 6 (Versuche 48 und 49).

Schliesslich wurde noch untersucht, welche Peroxydmengen ausreichen, um Papier und Kleiderstoff in Brand zu setzen. Die Versuche waren schlecht reproduzierbar, doch waren bei Papier 100 mg und bei Stoff 200 mg Peroxyd stets ausreichend, häufig aber auch kleinere Mengen bis zu 20 bzw. 50 mg herab (Vers. 23 und 24).

§ 3. Zündversuche an Mova mit elektrischen Funken (Versuche 25 bis 30).

Da mit der Möglichkeit zu rechnen ist, dass sich strömendes gasförmiges oder flüssiges Mova elektrostatisch auflädt, wurden folgende Versuche angestellt: An die Funkenstrecke (2 Drahtspitzen, die etwa 10 mm voneinander entfernt waren) wurde in Mova eine so hohe Gleichspannung (Hochspannungsgleichrichter, Typ

2100000 75

„Lurgi“) gelegt, dass Funken überspringen. Zur Erhöhung der Funkenintensität lag parallel zur Funkenstrecke noch ein Kondensator von 8000 cm Kapazität. Diese Bedingungen sind absichtlich weit schärfer gewählt, als sie in der Praxis vorkommen können. In keinem Falle konnte so ein fortschreitender Zerfall des Mova hervorgerufen werden, auch nicht bei 1,15 ata und 45° (Vers. 25-28). Nur bei Verwendung einer Stromquelle höherer Leistung war Zündung möglich, da hier der Funke in einen wesentlich heisseren Lichtbogen übergegangen war (Vers. 29). Die Gefahr einer Zündung von elektrostatisch aufgeladenen Mova ist also bei Abwesenheit von Luft sehr gering.

Bei Anwesenheit von Luft ist dagegen nach Vers. 30 eine elektrostatische Aufladung von Mova sehr gefährlich (ebenso wie bei allen anderen brennbaren Gasen und Dämpfen).

§ 4. Zündversuche an Mova mit mechanisch erzeugten Funken (Versuche 31-33).

Diesen Versuchen lag die Frage zugrunde, ob etwa durch eine beim Heisslaufen einer Stopfbüchse auftretende Funkenbildung oder durch einen sonstige mechanisch erzeugten Funken in movahaltigen luftfreien Gefässen ein Zerfall des Mova eingeleitet werden kann. Bei den Versuchen 32 und 33 waren die Zündmöglichkeiten besonders scharf, indem jedesmal von einem Eisenstab von 15 mm \varnothing ein Stück von 10 mm Länge abgeschmirgelt wurde. In jedem Falle war das Ergebnis jedoch negativ.

Daraus geht hervor, dass mechanisch erzeugte Funken weit schwächer wirken als die Durchschmelzfzündung. Da bei den in Reaktionsgefäss vorliegenden Bedingungen das Acetylen-Mova-Gemisch auch mit Pt-Draht nicht gezündet werden kann (Versuch 9) und da Acetylen in jedem Falle schwerer als Mova zu zünden ist, kann obiges Ergebnis auf alle in der Praxis vorkommenden Bedingungen (Druck bis zu 1,3 ata, 70°) übertragen werden.

§ 5. Versuche zur Verhinderung des fortschreitenden Zerfalls von Acetylen und Mova (Versuche 34 bis 46).

Bereits in den beiden früheren Berichten wurden verschiedene Versuche beschrieben, die zeigen, dass der fortschreitende Zerfall von Mova durch wärmeableitende Mittel (enge Rohre, Siebe, Metallspäne) aufgehalten werden kann. Wegen der grundsätzlichen Bedeutung dieses Verhaltens für die zu treffenden Sicherheits-

massnahmen wurde eine Reihe weiterer ähnlicher Versuche ausgeführt.

Die Versuche 34 bis 39 bestätigen die früher erhaltenen Ergebnisse: Ein Eisenrohr bremst den Movazerfall stärker ab als ein Glasrohr von den gleichen Abmessungen, da die Wärmeleitfähigkeit von Eisen grösser als die von Glas ist; Metallspäne halten den Zerfall bei allen Versuchen gänzlich auf. Hiernach scheinen Metallsiebe, Sandfilter, Metallspäne, Glaswolle oder ähnliche Vorrichtungen genügend Sicherheit dafür zu bieten, dass der Movazerfall aufgehalten wird. Solange es sich um kleinere Movamengen handelt, wie sie bei Laboratoriumsarbeiten verwendet werden, ist diese Schlussfolgerung durchaus berechtigt. Es sei indes bereits hier darauf hingewiesen, dass eine Uebertragung solcher Vorrichtungen auf technische Masstäbe unzulässig ist. Es soll z.B. die Destillationsanlage für Mova gegen einen Movagasometer von 100 cbm Inhalt geschützt werden. Setzt im Gasometer aus irgendeinem Grunde der Zerfall ein, so entsteht im Gasometer sofort ein starker Ueberdruck, der die heissen Zerfallsprodukte (H_2 und Russ) von etwa $1500 - 2000^\circ$ durch die Rohrleitungen in die Destillationsanlage treibt. Nun wird beim Zerfall von 1 cbm Mova eine Wärmemenge frei, die ausreicht, um 30 kg Eisen von 20° auf 500° zu erwärmen, auf eine Temperatur also, bei der von einer Schutzwirkung der Eisenspäne sicher nicht mehr gesprochen werden kann. Es müssten im obigen Falle also mehr als 3000 kg Eisenspäne zwischen Gasometer und Destillation geschaltet werden, damit der Movazerfall nicht auf letztere übergreift; (zwar wird auch ein Teil der Zerfallswärme von den Rohrleitungen aufgenommen, doch ist dieser Anteil gering, da die heissen Gase mit grosser Geschwindigkeit an den glatten Rohrwandungen entlang strömen). Wie gross nun tatsächlich die Menge solcher Wärmeableiter sein müsste, um mit Sicherheit als Schutz zu wirken, lässt sich in keiner Weise vorhersagen; da auch das Anstellen entsprechender Versuche mit so grossen Gasmengen nicht möglich ist, muss auf diese Art der Schutzwirkung für technische Anlagen verzichtet werden. In § 9 wird daher eine andere, leicht ausführbare Sicherheitsvorrichtung für solche Zwecke vorgeschlagen.

Ähnliche „Eisenspänversuche“ wurden auch mit Acetylen angestellt, das über den zum fortschreitenden Zerfall notwendigen Druck (1,4 ata bei trockenem, 1,8 ata bei feuchtem Acetylen von 20°) gebracht war. Der Versuch 40 zeigt, dass die Eisenspäne eine ähnliche hemmende Wirkung wie beim Mova ausüben, doch liegen hier die Verhältnisse ungünstiger, da die beim Zerfall von 1 Volume Teil von 2 ata freiwerdende Wärmemenge fast 3 mal grösser als die vom glei-