

Der Versuch, obige Ätherfällung in einer Konzentration von 4% Jod entsprechend wieder als Katalysator zu benutzen, war erfolglos.

Es ergaben sich zwei Möglichkeiten den Katalysator kontinuierlich zu verwenden:

- 1.) Durch eine kontinuierliche Wasserdampfdestillation soll die Valeriansäure aus den Reaktionsausträgen entfernt werden. In der wässrigen Schicht befinden sich dann Adipinsäure und Nickeljodid gelöst. Erstere soll nach Kühlung abgenutscht oder geschleudert, die wässrige Nickeljodidlösung dann in den Reaktionskreis zurückgeführt werden.
- 2.) Nach dem Vorschlag von Dr. KRÜPER, soll das Jod durch Bindung an metallisches Kupfer aus der Reaktion genommen werden. Im Luftstrom ist es durch Zersetzung des entstehenden CuJ wieder zu erhalten und steht für die weiteren Umsetzungen zur Verfügung.

Beide Möglichkeiten wurden bearbeitet, doch sind hier Schwierigkeiten zu überwinden, die hauptsächlich auf den hohen Eisengehalt der Reaktionsausträge zurückzuführen sind.

Zusammenfassung:

Es wurde nachgewiesen, wie auch von Dr. GELBERT und Dr. PISTOR bestätigt werden konnte, dass die Anwesenheit von Wismut für die Erzielung brauchbarer Ausbeuten an Adipinsäure bei genügender Jodkonzentration nicht notwendig ist. Versuche unter verschiedenen Drucken zeigten, dass die Reaktionsfreudigkeit an bestimmte CO-Drucke gebunden war, sodass die Annahme eines bestimmten Nickel-carbonyl-Partialdruckes für den günstigen Verlauf der Reaktion berechtigt erscheint.

Noch nicht aufgeklärt ist der Einfluss der Autoklavenwandung, der als sicher angenommen werden muss, auf den Verlauf der Reaktion.

Bei der Aufklärung der Nebenreaktion wurde nachgewiesen, dass die Valeriansäure nicht allein auf Decarboxylierung der Adipinsäure zurückzuführen ist. In Nebenprodukten wurden isoliert die Säureanhydride, deren Konstitutionsbeweis von Dr. PISTOR geführt wurde, ferner das γ -Valerolacton. Mit Sicherheit kann das Vorhandensein isomerer Valeriansäuren angenommen werden.

900000436

Die Regenerierung des Katalysators ist noch nicht abgeschlossen.
Die hohen Anteile der Umsetzungsprodukte an Eisenseifen, welche
auf die Verwendung ungeeigneter Werkstoffe zurückzuführen sind,
erschweren die Aufarbeitung beträchtlich, sowohl bei der Methode
der direkten Rückführung des Nickeljodids als auch bei der Ge-
winnung des Jodes über CuJ .

W. S. Barth
Wien

Tabelle 1.

Vers.- Nr.	Datum	Katalysatoren:	Eingee- Tetra- hydro- furan	Eingee- Wasser	Temp- Bereich	Vere- Zeit	kalt- auf- ge- preest	Kessel- druck	Ausbeute an Vali- säure	Ausbeute an Säure- anhydrid	Ausbeute an Adipin- säure in % d.Th.	Boben- ort:	Übergg. a. Vaseer- bed	Kensi- stanz	Bemerkungen:
			g	g	°C	Std.	Atm. CO	Atm.	20mg 105 in 105 d.Th.	20mg 70- 1405 in 1405 d.Th.	% d.Th.		g		
27	8.9.	2 g Jod 7 com Ni (CO)4 0,05 g Bi J3 0,3%oBi	50	12,5	270	5	100	200	226	44	7	V4A	0	krist.	Akt. m. Spuren Bi wechsellösl. Jodkonzentration
36	10.9.	2 g Jod 7 com Ni (CO)4 0,05g Bi J3 0,3%oBi	50	12,5	270- 275	3 1/2	100	200	184	14	8	"	0	krist.	Es wurde alle 30 Min. nachgepreest
45	12.9.	0,5 g Jod 7 com Ni (CO)4 0,05 g Bi J3 0,3%oBi	50	12,5	270- 285	7 1/2	100	200	150	24	6	"	22?	krist.	
47	15.9.	0,5 g Jod 7 com Ni (CO)4 0,05g Bi J3 0,3%oBi	50	12,5	270- 285	45 Min.	80	190	135	12	2,5	"	12	krist.	Alle 5 - 10 Minuten nachgepreest
56	17.9.	0,25 g Jod 7 com Ni (CO)4 0,05 g Bi J3 0,3%oBi	50	12,5	270- 284	6	90	202	42	21	1,5	"	0	krist.	
57	24.9.	0,25g Jod 1 com Ni (CO)4 0,05 g Bi J3 0,3%oBi	50	12,5	270- 284	18	90	205	140			"		krist.	gute CO - Aufnahme
58	19.9.	0,1 g Jod 7 com Ni (CO)4 0,05 g Bi J3 0,3%o Bi	50	12,5	280- 285	6	90	213	0			"		fl.	keine CO - Aufnahme 900000457

Tabello 2.

Vers. Nr.	Datum	Katalysatoren:	Einges. Tetrahydrofuran g	Einges. Wasser g	Temp. Bereich °C	Vers.-Zeit Std.	kalt aufgepresst	Höchst-druck atm.	Höchst-Druckabnahme atm.	Ausbeute an Val. säure + Val. lacton 20mm 70-1050 in % d.Th.	Ausbeute an Säureanhydrid Val. lac-20mm 105-140° in % d.Th.	Ausbeute an Adipinsäure in % d.Th.	Bombenart:	Übergg. Wasserbad	Konstanz	Bemerkungen:
82	3.10.	7 ccm Ni(CO) 4 1 % Jod 6 % Ni 0,4% Bi	50	12,5	270	7	90	195	169	22	2,5	18,5	V4A Schüttelb.	0	Krist.	
83	3.10.	7 ccm Ni(CO) 4 0,5 % Jod 6 % Ni 0,4% Bi	50	12,5	270	7	90	200	100	13	2,8	11	"	5	krist.	
98	8.10.	37 ccm Ni(CO) 4 2 % Jod 5,5 % Ni 0,4% Bi	300	75	278	9	90	240	340				V4A Rollbombe ³⁷	0	gut krist.	gute CO - Aufnahme in der Rollbombe.
99	9.10.	37 ccm Ni(CO) 4 2 % Jod 5,5 % Ni 0,4% Bi	300	75	265	12	90	228	398				"	0	"	gute CO - Aufnahme in der Rollbombe.
100	10.10.	37 ccm Ni(CO) 4 1 % Jod 5,5 % Ni 0,4% Bi	300	75	278	8	90	222	340				"	0	"	gute CO - Aufnahme in der Rollbombe.

900000438

Tabelle 3.

Vers. Nr., 1941	Datum	Katalysatoren:	Einges. Tetrehydrofuran g	Einges. Wasser g	Temp. Bereich °C	Vers. Zeit Std.	Vers. kalt aufgedrückt	Höchstdruck atm.	Druckabnahme atm.	Ausbeute an Val. + Val. lacton 20mm 70-105° in 105° in % d.Th.	Ausbeute an Val. an Säureanhydrid + Val. lacton 20mm 105-140° in 140° in % d.Th.	Bombenart:	Übergg. & Wasserbad	Konsistenz	Bemerkungen:
5	23.8.	0,5 g Jod 7 ccml Ni(CO) ₄	50	12,5	270-275	8	100	200	6			V4A Schutteilb.		fl.	prakt. keine CO - Aufnahme
12	26.8.	0,5 g Jod 7 ccml Ni(CO) ₄	50	12,5	270	5	100	205	55			"	22	fl.	
18	30.8.	2 g Jod 7 ccml Ni(CO) ₄	50	12,5	265	8	100	200	177	12	3,7	"	8	krist.	
22	4.9.	2 g Jod 7 ccml Ni(CO) ₄	50	12,5	270	5	100	200	221	36	8	"	0	krist.	
25	5.9.	2 g Jod 7 ccml Ni(CO) ₄	50	12,5	270-280	6	100	200	199	26	8,3	"	0	krist.	
28	8.9.	2 g Jod 7 ccml Ni(CO) ₄	50	12,5	270	3	100	200	197	34	2,3	"	0	krist.	
30	8.9.	2 g Jod 7 ccml Ni(CO) ₄	50	12,5	270	3	100	200	191	47	8,7	"	0	krist.	
34	9.9.	2 g Jod 7 ccml Ni(CO) ₄	50	12,5	270	2	100	183	232	27	8,6	"	0	krist.	
35	9.9.	2 g Jod 7 ccml Ni(CO) ₄	50	12,5	270	1 1/2	100	192	195	25	3,3	"	0	krist.	
37	10.9.	2 g Jod 7 ccml Ni(CO) ₄	50	12,5	270-306	45 Min.	100	200	182	56	5,7	"	0	krist.	alle 15 Minuten nachgepresst
38	10.9.	1 g Jod 7 ccml Ni(CO) ₄	50	12,5	270	3 1/2	100	200	175	29	5,7	"	0	krist.	900000439

Tabelle 5

Vorb. Nr.	Datum 1947	Katalysatorant	Einges. Tetrahydrofuran g	Einges. Wasser g	Temp. Bereich °C	Verweiltzeit Std.	Verweiltzeit aufg. proest. Min. CO	Höchstdruck Atm.	Druckabnahme Atm.	Ausbeute an Val. Säure + Val. Lactonen 20 mm 70-105° in % d.Th.	Ausbeute an Säureanhydride Val. Lactonen 20 mm 105-140° in % d.Th.	Ausbeute an Adipinsäure in % d.Th.	Bestenwert	Übergr. Wasserbad	Konzent.	Bemerkungen
40	12.9.	2 g Jod 7 cem Ni(CO)4 6 % Ni	50	12,5	270-283	15 Min.	100	220	155	28	6,4	28	VAA Schüttelb.	0	krist.	Es wurde bis 270° aufgeheizt, dann die Heizung abgestellt und laufend mit CO nachgepresst.
44	15.9.	1 g Jod 7 cem Ni(CO)4 6 % Ni	50	12,5	270-282	30 Min.	80	200	150	17,5	4	18,5	"	25	krist.	Alle 5 - 10 Minuten nachgepresst.
45	15.9.	1 g Jod 7 cem Ni(CO)4 6 % Ni	50	12,5	270-280	472	80	200	50	7,9	0,9	15	"	22	fl.	
46	15.9.	1 g Jod 7 cem Ni(CO)4 6 % Ni	50	12,5	270-280	40 Min.	80	200	155	20	4,3	25,3	"	28	fl.	Alle 10 Minuten nachgepresst.
50	16.9.	0,5 g Jod 7 cem Ni(CO)4 6 % Ni	50	12,5	270-306	8	80	202	87				"	26	fl.	
52	17.9.	0,5 g Jod 7 cem Ni(CO)4 6 % Ni	50	12,5	270-292	6	90	202	0				"		fl.	keine CO - Aufnahme
54	17.9.	1 g Jod 7 cem Ni(CO)4 6 % Ni	50	12,5	270-280	1/4	90	200	196	19	4,3	22,7	"	12	krist.	alle 15 Min. nachgepresst
59	19.9.	2,5 g Ni J ₂ 1,2 g Carb. Ni	50	12,5	270-306	1	100	200	210	7,9	9,3	15,5	"	0	krist.	Adipinsäure mit Ni J ₂ in Subst.
60	19.9.	2 g Jod 7 cem Ni(CO)4 6 % Ni	50	12,5	270-296	20 Min.	100	200	170	17,8	6	8,8	"	0	krist.	Ni(CO)4 wurde z.T. mit Jod versetzt, vom CO abgelesen u. dann erst Versuch durchgeführt.
62	22.9.	1,3 g Ni J ₂ 1,4 g Carb. Ni	50	12,5	270-280	2	100	200	180			20,5	"	0	krist.	Alle 15 Minuten nachgepresst
63	22.9.	0,7 g Ni J ₂ 1,5 g Carb. Ni	50	12,5	270	6	100	200	14				"	34	fl.	keine CO - Aufnahme

900000410

Tabelle 3.

Vers. Nr.	Datum	Katalysatoren:	Einges. Tetrahydrofuran	Eingee. Wasser	Temp.-Bereich	Vers.-Zeit	Höchst-Druck	Druck-Abnahme	Ausbeute an Val. + Val.äol. in 20 mm 70-105° in % d.Th.	Ausbeute an Säureanhydrid + Val.äol. in 20 mm 105-140° in % d.Th.	Ausbeute an Adipinsäure in % d.Th.	Bombenart:	Übergangszustand	Bemerkungen:	
			g	g	OC	Std.	Atm.	Atm.							
85	3.10.	7 ccm Ni(CO) ₄	50	12,5	295	2	200	175	26	3,8	22,7	VAA Rollb. 37	0	krist.	Versuche mit einer Lösung von Jod in Tetrahydrofuran-Wasser.
117	20.10.	7 ccm Ni(CO) ₄	50	12,5	278-305	2 1/2	197	180	42	7,8	27,7	"	0	krist.	

Tabelle 4.

Vers. Nr.	Datum	Katalysatoren:	Einges. Tetrahydrofuran	Eingee. Wasser	Temp.-Bereich	Vers.-Zeit	Höchst-Druck	Druck-Abnahme	Ausbeute an Val. + Val.äol. in 20 mm 70-105° in % d.Th.	Ausbeute an Säureanhydrid + Val.äol. in 20 mm 105-140° in % d.Th.	Ausbeute an Adipinsäure in % d.Th.	Bombenart:	Übergangszustand	Bemerkungen:	
			g	g	OC	Std.	Atm.	Atm.							
114	20.10.	22 ccm Ni(CO) ₄	250	62,5	278-290	5	188	221	100			VAA Rollb. 37	6	krist.	Qual. Versuche mit einer Lösung Tetrahydrofuran-Wasser - Ni ₂ aus Ni(CO) ₄ + Jod. Bombe nicht BI - frei
119	21.10.	0,7 ccm Ni(CO) ₄	50	12,5	278	3	198	193	100			VAA Rollb. 37	0	krist.	
120	21.10.	2 ccm Ni(CO) ₄	50	12,5	278-292	3	200	197	100			"	0	krist.	
121	21.10.	3,2 ccm Ni(CO) ₄	50	12,5	278-285	3	195	217	100			"	0	krist.	
127	24.10.		50	12,5	278-292	2	200	217	100			"	6	krist.	gute CO - Aufnahme
128	24.10.	13,3g Ni-restat	200	100	278-284	3	300	0	150			VAA Rollb. 37		fl.	keine CO - Aufnahme
131	25.10.		250	62,5	296-306	5	210	0	50			"		fl.	keine CO - Aufnahme in der Rollbombe.
137	4.11.		200	50	270-278	12	125	0	30			"		fl.	"
157	17.10.		200	50	250	5	120	0	30			"		fl.	"

900000441

Tabella 5.

Vers. Nr.	Datum 1941	Katalysatoren	Einges. Tetrahydrofuran g	Eingee. Wasser g	Temp. Bereich °C	Vers. Zeit Std.	Kalt aufgesch. Atm. CO	Höchst. druck Atm.	Druckabn. ma.	Bombenart:	Konsistenz	Gasanalyse		Bemerkungen: Versuche mit einer Lösung von Ni J ₂ in Tetrahydrofuran-Wasser. Druckabhängigkeit
												CO ₂ %	H ₂ %	
132	28.10.	3 % Jod 0,5 % Ni	200	50	285-300	4	60	218	220	VVA 37	fl.			Überwiegend Val.-Säure, zu hohe Temperatur
133	29.10.	3 % Jod 0,5 % Ni	200	50	278-284	5	60	220	254	"	teilw. krist.			Bei 250° C, 170 Atm. bereits gute Aufnahme zu beobachten
135	1.11.	3 % Jod 0,5 % Ni	200	50	250	12	30	120	240	"	sehr gut krist.			sehr gute CO - Aufnahme bereits bei 250°
136	3.11.	1,5 % Jod 0,25 % Ni	400	100	250-260	7	30	120	0	"	fl.			keine CO - Aufnahme
138	4.11.	3 % Jod 0,5 % Ni	200	50	250	12	30	120	173	"	krist.			
139	6.11.	3 % Jod 0,5 % Ni	200	50	250	11	30	200	113	"	fl.			Nachdem der Vers. angesprungen war wurde auf 200 Atm. nachgepresst. Schlechter Umsatz, Messfehler 80 g
140	7.11.	3 % Jod 0,5 % Ni	100	25	250	13	30	120	0	"	fl.			Versuch bei halber Füllig. nicht angesprungen
146b	9.11.	3 % Jod 0,5 % Ni	200	50	250	10	30	120	142	"	krist.	48	0,5	
147	10.11.	3 % Jod 0,5 % Ni	200	50	250	16	100	240	63	"	fl.			Bei hohem Druck Austrag füllig; schlechte CO - Aufnahme.
153	12.11.	3 % Jod 0,5 % Ni	200	50	250	5	25	100	11	"	fl.			prakt. keine CO - Aufnahme bei 100 Atm. Gesamtdruck
154	12.11.	3 % Jod 0,5 % Ni	200	50	250	8	30	120/150	200	"	krist.	38	0	Ad.-Säure 50 % d. Th.
155	13.11.	3 % Jod 0,5 % Ni	200	50	250	9	50	170	13	"	fl.			Versuch bei höherem Anfangsdruck nicht angespr.
156	14.11.	3 % Jod 0,5 % Ni	200	50	250	19	50	150	40	"	fl.			"

900000442

Tabelle 6.

Vers.- Nr.	Datum 1941	Katalysatoren:	Einges. Tetra- hydro- furan g	Einges. Wasser g	Temp.- Bereich °C	Vers.- Zeit Std.	Zeit aufge- preßt Atm.	Höchst- druck Atm.	Druck- abnah- me Atm.	Begeg- ung Ausstr.	Dest.- fl.	Höchst- std. fest	Bom- art:	Überg- ang. Verbad	Konsi- stenz	Gasanalyse		Bemerkungen:	
																CO ₂ %	H ₂ %		
168	25.11.	3 % Jod als Ni J ₂	200	50	250	0	30	120	0		g	g	V2A Ry 31b.	g			keine CO - Aufnahme	Veruche mit Lösg. von Ni J ₂ in Tetrahydrofuran Wasser, Einfluss der Autoklavwand.	
169	26.11.	3 % Jod als Ni J ₂ 5 cem Ni(CO) ₄	200	50	250	15	30	130	0				"					"	
171	1.12.	3 % Jod als Ni J ₂	500	125	250	10	30	120 150	720	670	210	86	V4A 37	315	fl.	55,6 61,0	0,5	1:0,4	schlechter Umsatz, zu kleinem Gasvolumen.
172	2.12.	3 % Jod als Ni J ₂	200	50	250	4 1/2	30	120	31				V4A 32		fl.				Versuch in neuer Bombe nicht angesprungen
173	3.12.	3 % Jod als Ni J ₂	200	50	250	10	30	120 150	159	300	146	66	"	20	fl.			1:0,45	
174	4.12.	3 % Jod als Ni J ₂	200	50	250	9	30	120	98	302			"	23	fl.	16,0	0,5		
175	5.12.	3 % Jod als Ni J ₂	200	50	250	5	0	150	28				"		fl.				prakt. keine CO - Auf- nahme
176	9.12.	3 % Jod als Ni J ₂ 50 g Kieselgel m. 15,5% Ni bei 300° red.	200	50	250	6	30	120	9				V2A 35		fl.				keine CO - Aufnahme
177	10.12.	3 % Jod als Ni J ₂ 2 g Carb. Nickel	200	50	250	6	30	120	188	275			V4A 42	7	wenig krist.	55	< 0,5		sehr viel Val.-Säure
178	11.12.	3 % Jod als Ni J ₂ 1 g Carb. Nickel	200	50	250	15	30	120	192	245			"	0	"	2,4	0,5		sehr viel Val.-Säure
179	12.12.	1,5 % Jod als Ni J ₂ 1 g Carb.	200	500	250	12	30	120	116	294			"	11	fl.				sehr viel Val.-Säure
180	13.12.	1,5 % Jod als Ni J ₂ 30 g Kieselgel m. bei 300° red.	200	50	250	7	30	120	10				"		fl.				prakt. keine CO - Auf- nahme

900000443

Tabelle 6a

Vers. Nr.	Datum	Katalysatoren	Einges. Tetrahydrofuran g	Einges. Wasser g	Temp.-Bereich	Vers.-zeit Std.	kalt aufgeschaltet	Höhendruck Atm.	Druckabnahme mm	Gesamt-austr. g	Dest. fl. 70-140° 20 g mm	Rückstand fest g	Bohnen-art: VAA Reilb. 42	Übergangsa. Wasserstoff 9	Gasanalyse		Verh. fl. fest	Bemerkungen
															CO ₂ %	H ₂ %		
181	15.12.41	3 % Jod als Ni J ₂ 50 g Kieselg. 15,5 % Ni bei 3000 red.	200	50	250	11	50	120	0	300	176	97	VAA Reilb. 42	9				keine CO - Aufnahme
187	16.12.41	3 % Jod als Ni J ₂ 1 Carb. Ni	200	50	250	10	30	120/150	220	300	176	97	VAA Reilb. 42		48,2	2,0	1:0,55	
193	17.12.41	3 % Jod als Ni J ₂ 5 oom Ni (CO) 4	200	50	250	9	30	120	132	275	153	30	"	6			1:0,19	
224	6.1.42	3 % Jod als Ni J ₂ 100 g Kieselgel mit 4 % Ni bei 800 red.	200	50	250	9	30	120	45	291			"					prakt. keine CO - Aufnahme
226	7.1.42	3 % Ni als Ni J ₂ 100 g Kieselgel m. 4 % Ni b. 8000 red.	200	50	250	13	30	120	109	252	112	57	"	30	49,4	0,4	1:0,51	sehr schlechter Umsatz
227	10.1.42	3 % Ni als Ni J ₂ 4 g Ni - Griess	200	50	250	12	30	120/150	212	291	127	123	"	6	6,0	6,0	1:0,97	
228	10.1.42	3 % Jod als Ni J ₂ 4 g Ni - Griess 4 g Hg (DM) 2	200	50	250	7	30	120/150	54	295			" 43	180	19,8	0,5		praktisch keine CO - Aufnahme, zu viel Hg (DM) 2.
230	16.1.42	3 % Jod als Ni J ₂ 4 g Ni - Griess 4 g Hg (DM) 2	200	50	250	5	30	120	0				" 42					keine CO - Aufnahme
231	17.1.42	3 % Jod als Ni J ₂ 4 g Ni - Griess	200	50	250	15	30	120/150	163	320	212	100	"	2	22,0	0,5	1:0,47	
232	17.1.42	3 % Jod als Ni J ₂ 4 g Ni - Griess	200	50	250	15	30	120/150	193	320	217	88	" 43	0	52,8	0,5	1:0,4	
233	19.1.42	3 % Jod als Ni J ₂ 4 g Ni - Griess	200	50	250	10	30	120/150	207	350	200	140	" 42	3	42,0	0,5	1:0,7	
234	19.1.42	3 % Jod als Ni J ₂ 4 g Ni - Griess	200	50	250	5	30	120/150	73	310	122	112	" 43				1:0,92	
235	20.1.42	3 % Jod als Ni J ₂	200	50	250	11	30	120/150	164	325	165	105	" 42	5	35,0	0,5	1:0,57	

900000444

Tabelle 6.

Vers. Nr.	Datum	Katalysatoren:	Einges. Tetrahydrofuran g	Einges. Wasser g	Temp. Bereich °C	Vers. Zeit Std.	kalt aufges. presst. CO	Höchst. druck	Druck- abnah- me.	Gesamt- austr. g	Dest. Rückst. fl. fest	Bomben- art:	Übergeg. a. Was- serbad g	Konsi- stenz	Gasanalyse		Bemerkungen:
															CO ₂ %	H ₂ %	
236	21.1.42	3 % Jod als Ni J ₂	200	50	250	9	30	120/150	42		70-140	V4A Rohrb., 42		fl.			prakt. keine CO - Aufnahme
237	21.1.42	3 % Jod als Ni J ₂	200	50	250	9	30	120/150	229	285	155	H 43	1	z. Tl. krist.			1:0,74

Tabelle 10.

Vers. Nr.	Datum	Katalysatoren:	S Valerol- ängton g	Einges. Wasser g	Temp. Bereich °C	Vers. Zeit Std.	kalt aufge- presst. CO	Höchst- druck	Druck- abnah- me	Ausbeute an Val- Säure + Val. Lacton in % d. Th.	Ausbeute an Saurenhydrid + Val. Lacton säure in % d. Th.	Ausbeute an Adipin- säure in % d. Th.	Bombenart:	Konsistenz	Bemerkungen:
1	18.8.	1,5 g Ni ₂ J ₄ 12 cc Ni (CO) ₄ 3 g Bl J ₃	100	18	265	14	100	200	157	35	5	29	V4A Schüttelb.		Umsetzung von S-Valero- Lacten mit CO
10	23.8.	0,5 g Jod 7 cc Ni (CO) ₄ 0,05 g Bl J ₃	50	9	265	4	100	200	60	12,5	0	67	"	krist.	Bombe war schwach un- dicht
13	26.8.	0,5 g Jod 7 cc Ni (CO) ₄ 0,05 g Bl J ₃	50 polymer.	9	265	12	100	209	58	7	6	75	"	krist.	
2	18.8.	4 g Jod 4 g Carb. Nickel	100	18	265	18	100	200		37	7	13	"	krist.	Bombe war zuerst schwach undicht

900000445

Tabelle 7.

Vers.- Nr.	Datum	Katalysatoren:	Eingee- Tetra- furan g	Eingee- Wasser g	Temp.- Bereich °C	Vers.- Zeit Std.	Kalt- aufge- presst Atm. CO	Höchst- druck Atm.	Druck- abnahme Atm.	Ausbeute an Dest. flüssig 20 mm 70 g 140°	Ausbeute an Rück- std. fest g	Bonden- art:	Übergg. a. Waa- serbad g	Konsi- stenz	Verh. fl. : fest	Bemerkungen: Versuche mit B. Omver- bindungen als Halogen- spender.
238	22.1.	5 g Brombenzol, 1ccm Ni(CO) ₄ 0,1g Hg(CH) ₂	50	12,5	270	13	100	200	125			V4A Schlit- schl.		fl.		
240	22.1.	5 g Brombenzol, 5ccm Ni(CO) ₄ 0,1g Hg(CH) ₂	50	12,5	270	14	100	200	132	105	80	"		fl.	1 : 0,76	
241	22.1.	5 g Brombenzol, 4ccm Ni(CO) ₄ 0,1g Hg(CH) ₂	50	12,5	270	14	100	200	156			"		krist.		
242	22.1.	5 g Brombenzol, 5ccm Ni(CO) ₄ 0,1g Hg(CH) ₂	50	12,5	270	12	100	200	145			"		fl.		
245	23.1.	20 g Brombenzol 16ccm Ni(CO) ₄ 0,4g Hg(CH) ₂	200	50	280	12	100	250	115	142	90	V4A Rohrb. 37		fl.	1 : 0,63	
253	24.1.	5 g Brombenzol, 4ccm Ni(CO) ₄ 0,1g Hg(CH) ₂	50	12,5	270	10	100	200	107			V4A Schlit- schl.			1 : 0,89	
254	24.1.	5 g Brombenzol, 4ccm Ni(CO) ₄ 0,1g Hg(CH) ₂	50	12,5	270	7	100	200	137	76	68	"				
255	24.1.	5 g Brombenzol, 4ccm Ni(CO) ₄ 0,1g Hg(CH) ₂	50	12,5	270	8	100	200	81			"				
256	24.1.	5 g Brombenzol, 4ccm Ni(CO) ₄ 0,1g Hg(CH) ₂	50	12,5	270	8	100	200	65			"				
257	26.1.	5 g Brombenzol, 4ccm Ni(CO) ₄ 0,2g Hg(CH) ₂	50	12,5	270	12	100	200	66			"				
258	26.1.	5 g Brombenzol, 4ccm Ni(CO) ₄ 0,2g Hg(CH) ₂	50	12,5	270	13	100	200	91	127	72	"			1 : 0,57	
259	26.1.	5 g Brombenzol, 4ccm Ni(CO) ₄ 0,2g Hg(CH) ₂	50	12,5	270	13	100	200	93			"				9000000446
260	26.1.	5 g Brombenzol, 4ccm Ni(CO) ₄ 0,2g Hg(CH) ₂	50	12,5	270	8	100	200	86			"				

Tabella 7

Ver.- Nr.	Datum	Katalysatoren:	Einges. Tetra- hydro- furan g	Einges. Wasser g	Temp.- Bereich °C	Vers.- Zeit Std.	Kalt- aufge- presst Atm. cm ³	Höchst- druck Atm.	Druck- zunah- me Atm.	Ausbeute an Dest., an flüssig 70-140° g/20mm	Ausbeute an flück- st. fest g	Bomben- art:	Übergg. a. Wee- erbad g	Konco- stanz	Verh. fl. : fest	Bemerkungen
262	26.1.	20 g Brombenzol 4 g Ni Gele 0,8g Hg (OH) ₂	200	50	235	6	130	280	0			V4A Reilb. 43		fl.		
267	27.1.	20 g Brombenzol 16ccm Ni(CO) ₄ 2g Hg(OH) ₂	200	50	280	4	110	280	0			" 37		fl.		
263	26.1.	Ni Br ₂ entspr. 5% Brom 4ccm Ni(CO) ₄ 0,1g Hg Br ₂	50	12,5	270	5	100	200	11			V4A Schut- reib.		fl.		
264	26.1.	Ni Br ₂ entspr. 5% Brom 4ccm Ni(CO) ₄ 0,1g Hg Br ₂	50	12,5	270	12	100	200	132	0	22 (90° 20mm)	"		fl.		
266	26.1.	Ni Br ₂ entspr. 5% Brom 4ccm Ni(CO) ₄ 0,4g Hg Br ₂	50	12,5	270	6	100	200	22			"		fl.		
271	28.1.	Dibrombutan entspr. 5% Br. 4ccm Ni(CO) ₄ 1g Hg(CN) ₂	50	12,5	270	9	100	200	96			"		fl.		
278	30.1.	Dibrombutan entspr. 5% Br. 4ccm Ni(CO) ₄ 1g Hg(CN) ₂	50	12,5	270	14	100	200	80	23	5	"	5	fl.		
279	30.1.	5 g Brombenzol 4ccm Ni (CO) ₄ 0,1g Hg (CN) ₂	50	12,5	270	14	100	200	78	16	5	"	30	fl.		
280	30.1.	5 g Brombenzol 4ccm Ni (CO) ₄ 0,1g Hg (CN) ₂	50	12,5	270	14	100	200	108	15	3	"	20	fl.		

900000447

Tabelle B.

Vers.- Nr.	Datum	Katalysatoren:	Einges. Adipin- säure g	Einges. Wasser g	Temp.- Bereich °C	Verwe- Zeit Stde.	kalt aufge- presst Atm. CO	Höchst- druck Atm.	Druck- an- stieg Atm.	Auebeute an Val.- säure 20 mg 70 - 105° im d. Th.	Bemerk- art:	Gasanalyse		Bemerkungen: Decarboxylierung der Adipinsäure.
												CO ₂ %	N ₂ %	
148	10.11.41		50	12,5	260	15	50	98	15	-	V4A Schlit- telb.			
149	10.11.41	1,5 g Jod	50	12,5	260	14	50	104	24	15	"			
150	10.11.41	1,8 g Ni J ₂	50	0	260	18	50	108	38	9	"			
151	10.11.41	1,5 g Jod	50	0	260	18	50	92	13	24	"			
152	10.11.41	1,8 g Ni J ₂	50	12,5	260	18	50	106	18	10	"			
161	13.10.41		50	12,5	260	8	50	95	6	-	"	10,0	3,0	
162	13.10.41	1,5 g Jod	50	12,5	260	8	50	100	14	gering	"	11,0	7,0	
163	13.10.41	1,8 g Ni J ₂	50	0	260	8	50	100	21	"	"	34,0	4,0	
164	13.10.41	1,5 g Jod	50	0	260	8	50	100	22	15	"	29,0	4,0	
165	13.10.41	1,8 g Ni J ₂	50	12,5	260	8	50	100	14	9	"	26,0	9,0	
225	6. 1. 42	10,9 g Ni J ₂ entrepr. 8 % Jod	292	36	250	10	50	112	23		V4A Reitb.	28,0	10,0	
229	15. 1. 42	10,9 g Ni J ₂ entrepr. 5 % Jod	292	36	250	5	30	100	10	11	"	18,6	5,4	

900000448

Tabella 9.

Vers. Nr.	Datum	Katalysatoren:	Butandiol g	Einges. Wasser	Temp. Bereich °C	Vers. Zeit Std.	kalt aufgelegt CO	Hochdruck Atm.	Druckabnahme Atm.	Ausbeute an Dest. flüssig 70-140° 20 mm	Ausbeute an Rückst. fest g	Bomben-Übergg. art:	e. Wasserbad g	Konsistenz	Gasanalyse		Bemerkungen:
															% CO ₂	% O ₂	
283	6.2.	1,5 g Jod 1 ccm Ni(CO) ₄	72,5	0	270	1 1/2	100	200	156	26	22	VAA Schutz- teib.	6	krist.	18 31	0,5	Umsetzung von Butandiol 1 : 4
284	6.2.	1,5 g Jod 5 ccm Ni(CO) ₄	72,5	0	270	2 1/2	100	200	127	28	39	"	0	"	14,6 24,6	0,5 0,5	
285	6.2.	3,5 g Br ₂ 5 ccm Ni(CO) ₄	72,5	0	270	10	100	200	105				12	fl.	22,0 25,0	0,5 0,5	
286	6.2.	3,5 g Ni Br ₂ 1 ccm Ni(CO) ₄	72,5	0	270	7	100	200	0					fl.			keine CO - Aufnahme
287	6.2.	5 g Chlorbenzol 5 ccm Ni(CO) ₄	72,5	0	270	7	100	200	0								keine CO - Aufnahme
294	9.2.	6 g Jod 5 ccm Ni(CO) ₄	280	0	270	9	100	200	267	164	119	VAA Reib.		krist.	37,0 44,6	0,5 0,5	
296	10.2.	1,5 g Jod 1 ccm Ni(CO) ₄	72,5	0	270	7	100	200	295	55	32	VAA Schut- teib.	0	"			
297	10.2.	1,5 g Jod 5 ccm Ni(CO) ₄	72,5	0	270	7	100	200	198	40	19	"	7	"			
298	10.2.	1,5 g Jod 5 ccm Ni(CO) ₄	72,5	0	270	7	100	200	161	46	32	"	3	"			
299	10.2.	1,5 g Jod 0,5 ccm Ni(CO) ₄	72,5	0	270	11	100	200	195	49	14	"	8	"			
300	11.2.	1,5 g Jod 0,2 ccm Ni(CO) ₄	72,5	0	270	10	100	200	195	51	21	"	10	"			

900000449

2078-91

30/4.03

23 5/11

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN/RH.

910000450

"Synthese der Essigsäure durch Einwirkung von Kohlenmonoxid
auf Methanol."

Bericht der Herren Dr. KRÖPER, Dr. PISTOR und Dr. v. KUTEPOW
(Hauptlabor. Dr.).
(Sommer 1941 - Juni 1942).

2078

Herrn

Dr. Pistor

z. Vorbehalt.

30. 6. 42

Dr. v. KUTEPOW

Synthese der Essigsäure durch Einwirkung von Kohlen-
monoxyd auf Methanol. (Zusammenfassender Bericht.)

Die Synthese der Essigsäure aus Methanol und Kohlenmonoxyd ist Gegenstand zahlreicher Patente der Firmen Dupont de Nemours Co, Tennese Produkt Corp., Atmospherie Nitrogen Corp., Dreyfuss British Celanese Ltd und andere. (Vergl. Patentübersicht im Anhang zum Bericht über die Einwirkung von Kohlenmonoxyd auf Olefine und Alkohole Oktober 1940).

Als Katalysator werden in diesen Patenten vorwiegend Phosphorsäure und Phosphate, Aktivkohle, Schwermetallsalze wie $Zn Cl_2$, $Cu Cl_2$, Säuren des Chroms, Molybdäns, Woframs, Urans, sowie deren Silicooxyde, Oxyde des Thoriums, Zirkons, Titans, Aluminiums, Magnesiums, ferner Borfluorid und andere mehr vorgeschlagen.

Es war zu erwarten, dass die carbonylbildenden Metalle bzw. deren Verbindungen, wie sie zur Synthese der Fettsäureester und Fettsäuren als Katalysatoren Anwendung fanden, auch für die Essigsäuresynthese aus Methanol und Kohlenoxyd sich als brauchbar erwiesen.

Bei der Synthese der Fettsäureester aus Olefin, Kohlenoxyd und Äthyl- bzw. Methylalkohol wurden grosse Mengen Propionsäure, bzw. Essigsäure bei Verwendung von Nickel- und Kobaltjodid, sowie von Raney Nickel Kupferjodur als Katalysatoren festgestellt. Etwa 20-47% des Äthanolis bzw. 30-40% des Methanols waren in Propionsäure bzw. Essigsäure umgewandelt worden neben beträchtlichen Mengen Propionsäureäthyl bzw. Essigsäuremethylester¹⁾.

Die Synthese der Essigsäure wurde daraufhin mit diesen Katalysatoren in Angriff genommen. Die nachfolgende Übersicht bringt eine Zusammenstellung der angeführten Versuchsreihen.

A) Reaktionsbedingungen.

- 1.) Reaktionsdauer
- 2.) Reaktionstemperaturen
- 3.) Apparatur und Werkstoffe.

B) Diskontinuierliche Arbeitsweise.

I. Katalysatoren.

1.) Jodhaltige Katalysatoren

- a) Nickel als carbonylbildendes Metall.

1) Bericht 1940
Dr. Kröper, Tab. 6 u. 8.

- α) Nickeljodid
 β) Raney Nickel, Nickelgriess in Gegenwart von NiJ_2 , CuJ , PbJ_2
 γ) Nickelgriess und CuJ auf Träger
 δ) Ni und CuJ auf Träger
 ϵ) Nickel, Kupferlegierung und CuJ auf Träger.
- b) Beständigkeit der Katalysatoren.
 c) Kobalt als carbonylbildendes Metall, Raney-Co und Kobaltpulver mit CuJ .
 d) Eisen als carbonylbildendes Metall
 α) Eisen aus Carbonyl mit Jod
 β) Eisenacetat und Ni mit Jod
 γ) Eisen aus Carbonyl mit Eisencarbonyl und Jod.
 e) Wolfram als carbonylbildendes Metall
 α) Wolframmetall mit Jod
 β) Wolframmetall mit CuJ auf Träger mit Spuren Ni
 γ) W CuJ auf Träger und Spuren Ni.
 f) Elemente der 5. Gruppe mit Jod und Spuren Nickel
 α) Vanadin mit CuJ auf Träger
 β) Antimon mit CuJ auf Träger
 γ) Wismut mit CuJ auf Träger.

2.) Brom- und chlorhaltige Katalysatoren.

- a) Kupferchlorid in Gegenwart von Nickelmetall
 b) Kupferchlorid in Gegenwart von Eisenacetat und Ni
 c) Kupferbromid in Gegenwart von Eisenacetat und Ni.

3.) $CuCN$ in Gegenwart von Eisenacetat und Ni.

II. Nebenreaktionen.

- 1.) Bildung von Dimethyläther.
 2.) Bildung von Essigsäuremethylester

C.) Kontinuierliche Arbeitsweise.

1.) Apparatives.

2.) Katalysatoren.

- a) Ni- CuJ -Katalysatoren
 b) V- CuJ -
 c) W- CuJ -
 d) Fe- CuJ -
 e) V- CuJ -
 f) V- $NiBr_2$ -
 und NiJ_2

3.) Lebensdauer der Katalysatoren.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die Bildung der Essigsäure aus Methanol und CO ist eine exotherme Reaktion²⁾ die durch Anwendung hoher Drücke begünstigt wird.

2) Vergl. Bericht Dr.v.Kutepow S. 1-3. -/-

Die Reaktionstemperaturen liegen zwischen 260 bis 360° und sind am günstigsten zwischen 270 und 290⁰³⁾. Alle Versuche wurden bei einem Gesamtdruck von 200 bis 300 Atmosphären und einem Methanolpartialdruck von 80 - 120 Atmosphären durchgeführt. Die diskontinuierlichen Versuche wurden in Schüttel- und Rollenautoklaven aus Cu und V_4A ⁴⁾ durchgeführt. Die kontinuierlichen Versuche in einem Riesellofen aus V_4A . Am besten eignet sich als Werkstoff Kupfer und V_4A selbstverständlich auch Tantal⁵⁾. Die Korrosionsbeständigkeit ist abhängig von der Essigsäurekonzentration wobei eine 50%ige Essigsäure am wenigsten korrodiert⁵⁾.

Bei den diskontinuierlichen Versuchen erwiesen sich Nickeljodid sowie Raney Nickel oder Nickelgriess in Verbindung mit CuJ mit oder ohne Träger als beste Katalysatoren. Es wurden Umsätze zwischen 70 - 82% Gesamtessigsäure mit 50 - 77% freier Essigsäure erreicht.⁶⁾ Die Bildung von Essigsäuremethylester wurde insbesondere bei Verwendung von Kupfer als Werkstoff beobachtet⁶⁾. CuJ ist jedoch als Katalysator nicht beständig. Es gibt seinen Jodgehalt an das begleitende Nickel bzw. an das Bombenmaterial ab⁸⁾. Die Verwendung von $CuNi$ Legierung in Verbindung mit CuJ brachte keine Vorteile⁹⁾.

Kobaltmetall mit CuJ als Katalysator ergab bis zu 55% Gesamtessigsäure jedoch vorwiegend in Form von Methylester¹⁰⁾.

Auch metall. Eisen gibt bei Gegenwart von CuJ Umsätze bis zu 52%. Eisenacetat und Eisencarbonyl in Gegenwart von NiJ_2 oder CuJ erhöhen den Umsatz nicht¹¹⁾.

Wolframmetall mit Jod oder CuJ ergibt ohne Anwesenheit von Ni schlechte Umsätze. Sobald aber Spuren von Ni aus vorhergegangenen Versuchen mit Ni anwesend sind steigen die Umsätze bis auf 90%¹²⁾. (95% Essigsäure im Reaktionsprodukt). Davon sind ca. 5 - 50% meistens jedoch 10 - 15% als Essigsäuremethylester enthalten. V_4A Bomben ergaben dabei höhere Umsätze und längere Wirkungsdauer des Katalysators wie Kupferbomben was man auf den Nickelgehalt von V_4A Bomben zurückführen kann¹³⁾.

3)	Vergl. Bericht	Dr. Pistor S. 1 u. 4;	Dr. v. Kutepow S. 3
4)	"	"	" 8
5)	"	"	" 6 Tab. 4
6)	"	"	" 7 u. 8
7)	"	"	" 5-6 Tab. 3
8)	"	"	" 5-7
9)	"	"	" Tab. 3
10)	"	"	" 6
11)	"	"	" 10-11
13)	"	"	" Tab. 7

Überraschenderweise zeigten die Versuche mit den Metallen der 5. Gruppe des periodischen Systems das gleiche Verhalten wie Wolfram. Vanadium, Antimon, Wismut ergeben für Gegenwart von CuJ und Spuren Ni Umsätze bis etwa 75% mit wechselnden Mengen Essigsäuremethylester, dessen Bildung bei Verwendung von Kupferbomben erheblich, bei V_4A Bomben gering ist.

Verwendet man an Stelle von Jod oder Jodiden, Brom, Bromide oder Chloride, so geht der Essigsäureumsatz zurück ¹⁵⁾. Kupferoxyd ist unwirksam ¹⁵⁾.

Eine für die Essigsäuresynthese unerwünschte Nebenreaktion ist die Entstehung von Dimethyläther, dessen Bildung hauptsächlich in Silberbomben erfolgt, während in Kupfer und V_4A Bomben diese Nebenreaktion nur sehr gering hauptsächlich bei Verwendung von Chloriden auftritt ¹⁶⁾. Versuche über die Bildung von Essigsäure über die Dimethylätherstufe ergeben nur geringe Umsätze hauptsächlich Ester ¹⁷⁾. Phenole und aromatische Äther sind der Reaktion nicht zugänglich.

Die kontinuierlichen Versuche wurden mit den gleichen Katalysatoren in einem Rieselofen von 750 cm^3 durchgeführt. Mit Nickel und CuJ wurden Höchstumsätze bis zu 30-47% erzielt ¹⁸⁾. Mit Vanadinmetall, Wolframmetall und Eisenspänen wurde in Gegenwart von CuJ und Spuren Ni die in Form von $Ni(CO)_4$ oder NiJ_2 und $NiBr_2$ dem Ofen zugeführt werden etwas niedrigere Umsätze etwa zwischen 30 und 35% erzielt. Die längste Fahrperiode des kleinen Versuchsofens betrug 5 Wochen. Bei den kontinuierlichen Versuchen liegt der Anteil des Essigsäuremethylesters etwas höher etwa um 30-60% der Gesamtessigsäure. Die Versuche mit $NiBr_2$ an Stelle NiJ_2 werden fortgesetzt.

Krüger

15)	Bericht Dr. Pistor S. 4;	Dr. v. Kutepow S. 13	Tab. 11
16)	" " " 4;	" " " 4	" 2.
17)	" " " :	" " " 8	" 5
18)	" " " :	" " " 13-18"	13.

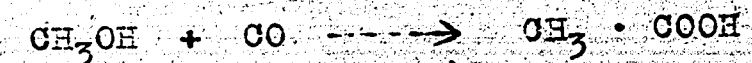
Über die Synthese der Essigsäure durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Methanol unter Druck.

Bericht des Herrn Dr. PISTOR (Hauptlabor. Lu)
vom 21. April 1942.

910000456

G. Ludwigshafen a/Rh.,
HAUPTLABORATORIUMLudwigshafen a/Rh., den 21. April 1942
Dr. F1/R1,Über die Synthese der Essigsäure durch Einwirkung von
Kohlenoxyd auf Methanol unter Druck.

Die Synthese der Essigsäure nach der Gleichung



ist Gegenstand vieler Patente.¹⁾ Bei der Synthese der Fettsäureester¹⁾ war beobachtet worden, dass bei Verwendung der carbonylbildenden Metalle als Nebenreaktion aus dem verwendeten Alkohol Essigsäure entstand.²⁾

Die Synthese der Essigsäure wurde nun mit diesen neuen Katalysatoren erneut in Angriff genommen.

Katalysatoren.

Als Katalysatoren eignen sich die carbonylbildenden Metalle, insbesondere Nickel, Eisen und Kobalt in Verbindung mit freien Halogenen oder Halogensalzen.

Die Aktivität der carbonylbildenden Metalle fällt vom Nickel über Eisen zum Kobalt ab, die der Halogene vom Jod über Brom zum Chlor.

Versuchsbedingungen.

Die Versuche wurden in 250 ccm Schüttelautoklaven oder Rollautoklaven zu 1 - 2 ltr. Inhalt ausgeführt. Auch bei der Synthese der Carbonsäuren machte sich eine Abhängigkeit der Ausbeute von der Art der Durchmischung im Autoklaven bemerkbar. In Rollautoklaven wurden durchweg bessere Ergebnisse als in Schüttel- oder Hofer Autoklaven erzielt.

Es wurde mit Kohlenoxyddrücken bis zu 300 Atü (meist bei 250 Atü) gearbeitet. Die Reaktionstemp. betragen 250 - 330°. Insbesondere wurde die Darstellung von Essigsäure aus Methylalkohol untersucht. Diese Ergebnisse lassen sich aber ohne weiteres auf die geradkettigen Alkohole von C₂ - C₅ übertragen, da beobachtet wurde, dass diese Alkohole durchwegs leichter durch die Einwirkung von Kohlenoxyd in die Carbonsäuren übergeführt werden, als Methanol.

- 2) Bericht "Einwirkung von CO auf Alkohole" Hauptlabor. Okt. 1940.
140. 1) Zusammenfassung über frühere Patente siehe: KRGZIL; Adsorptionsstoffe in der Kontaktkatalyse, Leipzig 1938, S. 534-538.

Die Korrosion durch Essigsäure.

Bei der Ausführung der Versuche lag eine grosse Schwierigkeit darin, ein Autoklavmaterial zu finden, welches gegen den Angriff der Essigsäure einigermaßen standhält. Die üblichen Bombenmaterialien, wie R 1, N 8, V₂A waren nach Ausführung einiger Versuche derart angegriffen, dass der Bombeninhalt nach dem Versuch infolge Acetatbildung schlammig - fest geworden war.

Als einigermaßen für die Ausführung der Versuche geeignet, erwies sich V₄A, dies besonders solange die Bombenwandung glatt poliert war. Bei längerem Gebrauch wurde aber auch hier die Autoklavwandung so rau, dass der korrodierende Einfluss der gebildeten Essigsäure stark bemerkbar wurde und die Versuchsausträge stark acetathaltig waren.

Bei weitem das korrosionsbeständigste Material war Kupfer. Hierin trat praktisch keine Bildung von Acetaten ein. Allerdings musste in Kupferautoklaven, um zu den gleichen Ausbeuten zu gelangen, bei etwas höheren Temperaturen gearbeitet werden, als in Stahlautoklaven.

Versuchsteil.Ausbeutebestimmung und Aufarbeitung der Versuchsausträge.

Bei der Aufarbeitung der bei der Synthese entstehenden Nebenprodukte zeigt sich, dass neben freier Essigsäure ständig mehr oder weniger Methylacetat entsteht. Ausserdem wurde unter gewissen Versuchsbedingungen Dimethyläther erhalten. Dieser wurde beim Entspannen der Autoklaven über eine mit fester Kohlensäure gekühlte Vorlage quantitativ in dieser gefunden und auf diese Weise bestimmt. In den Versuchsausträgen der Kupferautoklaven wurde die Ausbeute an Methylacetat und freier Essigsäure durch Bestimmung der Säure- und Esterzahl ermittelt. Da durch Kontrolldestillationen festgestellt wurde, dass ausser diesen beiden Produkten keine störenden Nebenprodukte anwesend sind, ist diese Methode zur Ausbeutebestimmung gut geeignet.

In Versuchsausträgen, welche infolge der korrodierenden Wirkung der Essigsäure stark mit Metallacetaten verunreinigt sind, ist die Methode zur Bestimmung der Ausbeute aus den Säure- und Esterzahlen der Austräge nicht statthaft. Hier wurde zur Bestimmung der Ausbeute

der Versuchsaustrag nach Abdestillation des entstandenen Methylacetats mit Schwefelsäure angesäuert, die freie Essigsäure mit Wasserdampf abgetrieben und im Destillat durch Titration bestimmt.

Einfluss der Jodkonzentration.

Versuche in V₄A-Schüttelautoklaven, Inhalt 250 ccm, Reaktionstemperatur 300°, Versuchsdauer 24 Std., CO-Druck 200 Atü, Ausbeutebestimmung der entstandenen Essigsäure durch Wasserdampfdestillation.

Methanol eingesetzt g	Katalysatoren	Halogen	freie Essigsäure in %	% Essigsäure in Form von Methylacetat	Ges. Essigsäure in %
30	2 g Ni Griess, 2 g Eisenacetat	0 g	0	0	0
30	2 g Ni Griess, 2 g Eisenacetat	0,1 g J = 0,33 %	4,6	14,5	19,1
30	"	0,5 g J = 1,67 %	27	14,5	41,5
30	"	1,0 g J = 3,3 %	45	4	49

Aus dieser Reihe geht hervor:

- 1.) Jod beschleunigt die Reaktion stark,
- 2.) mit steigendem Jodzusatz steigt die Ausbeute an freier Essigsäure und fällt die Menge Methylacetat.

Einfluss der Reaktionsdauer.

Versuche in V₄A-Schüttelbomben, Inhalt 250 ccm, Reaktionstemp. überall 260°, Kohlenoxyddruck 200 Atü.

Methanol eingesetzt	Katalysatoren	Halogen	Versuchsdauer in Std.	freie Essigsäure in %	% Essigsäure in Form von Methylacetat	Ges. Essigsäure in %
40 g	2 g Ni Griess, 2 g Eisenacetat	1 g J	6	4	7,4	11,4
40 g	"	"	12	6,1	6,9	13,0
40 g	"	"	24	26	11,5	37,5
40 g	"	"	48	45	17	62

Einfluss der Reaktionstemperatur.

In V₄A-Schüttelautoklaven, Versuchsdauer überall 24 Std., CO-Druck 200 Atü.

Methanol eingesetzt g	Katalysatoren	Halogen	Vers.Temp. °C	freie Essigsäure in %	% Essigsäure in Form von Methylacetat	Ges. Essigsäure in %
30	2 g Ni Griess 2 g Eisenacetat	1 g J	240	2,4	4,3	6,6
30	"	"	260	-	-	30
30	"	"	280	-	-	65
30	"	"	300	45	4	49
30	"	"	315	35	3,2	38,2

Für die hier angewandten Versuchsbedingungen liegt das Temperatur-Optimum bei 280°. Bei höheren Temperaturen fällt die Ausbeute an Essigsäure wieder.

Versuche in Kupferbomben mit Kupferhalogeniden und CuCN.

Versuche in Rollautoklaven zu 1 Ltr. Inhalt; Versuchsdauer überall 24 Std.; CO-Druck 240 - 260 Atü.

Methanol eingesetzt g	Katalysatoren	Halogenid resp. Cyanid	Temperatur °C	Dimethyläther ocm	% freie Essigsäure	% Essigsäure als Methylacetat	Ges. Essigsäure in %
100	4 g Ni Griess 4 g Eisenacetat	10 g CuCN	295	7	5	10,3	13,3
"	"	" CuCl	310	50	5	5,3	8,3
"	"	" CuBr	300	28	7,2	11,0	18,2
"	"	" CuJ	280	0	35,6	25,8	61,4

Mit CuJ als Katalysator werden die bei weitem besten Ausbeuten erzielt. Besonders mit CuCl werden sehr grosse Mengen an Dimethyläther erhalten, während mit Jod kein Dimethyläther erhalten wird.

Versuche mit Eisen, Kobalt und Nickel.

In Kupfer-Rollautoklaven zu 1 Ltr. Inhalt; Versuchsdauer je 24 Stunden..

Methanol eingesetzt g	Katalysatoren	Halogenid bzw. Cyanid	Temperatur °C	Dimethyläther ocm	% freie Essigsäure	% Essigsäure als Methylacetat	Ges. Essigsäure in %
200	10 g Ruhrkontakt	"	250	-	0,8	4,7	5,5
100	8 ccm Fe(CO) ₅ 3 g Fe aus Fe(CO) ₅	10 g CuJ	320	-	33	19	52
100	8 g Ni Griess	20 g CuJ	295	-	50	32	82

Versuche über die Beständigkeit von CuJ bei Dauerverwendung als Katalysator.

Mit diesen Versuchen sollte ermittelt werden, ob für eine kontinuierliche Ausarbeitung des Verfahrens fest auf einem Träger angeordnetes Kupferjodür bei einer Dauerbeanspruchung im Rieselfverfahren als Katalysator beständig ist. Hierbei wurde festgestellt, dass die reaktionsbeschleunigende Eigenschaft des Kupferjodids offenbar darin ihre Erklärung findet, dass dieses ständig kleine Mengen freies Jod abgibt, welches seinerseits die Reaktion katalysiert. Dieses Jod findet sich in der entstandenen Essigsäure zum Teil als NiJ₂, zum Teil wandert es (elementar oder als lösliche Jodverbindung) an die Kupferautoklavenwandung, wo es sich wieder als schwerlösliches Kupferjodid niederschlägt. Für eine Dauerbeanspruchung im Rieselfverfahren ist dem Kupferjodid somit nur eine begrenzte Haltbarkeit zuzusprechen. Die Menge des in löslicher Form abwandernden Jods beträgt auf 1000 kg eingesetztes Methanol etwa 1 kg. Diese Menge müsste in kontinuierlichen Verfahren durch Zuführung kleiner Jodmengen (elementar, in Form löslicher Jodsalze oder als Jodwasserstoffsäure) ständig erneuert werden.

Ob sich in einem kontinuierlichen Verfahren auf einem Träger fest angeordnetes Kupferjodür oder die Zuführung des gesamten Jods in löslicher Form (Nickeljodid) als Katalysator besser eignen wird, wird erst durch Rieselfversuche endgültig zu klären sein.

In den folgenden Versuchen wurde als Katalysator CuJ auf Kieselsträngen verwendet ¹⁾. Die Ausführung der Versuche geschah so, dass

1) Aus stark ammoniakalischer Lösung auf den Träger aufgebracht.

nach Beendigung der Reaktion die flüssigen Reaktionsprodukte vom Katalysator abgesaugt wurden und der isolierte Katalysator hierauf mit frischem Methanol und unter Erneuerung des Nickels bzw. Eisens wieder eingesetzt wurde. So wurde der Versuch dreimal wiederholt.

Durch quantitative Jodbestimmungen wurde das Jod auf dem Träger und in den Filtraten bestimmt.

Methanol eingesetzt g	Katalysatoren	Halogenid bzw. Cyanid	Temperatur °C	Vers.-Dauer Std.	% freie Essig-säure	% Essigsäure in Form von Methylacetat	Ges. Essigsäure in %
1. Vers. Reihe:							
100	40 g CuJ Katalysator	8 g Ni Gr.	295	24	-	-	60
100	"	"	"	"	54	17	71
100	"	"	"	"	48,5	30	78,5
2. Vers. Reihe:							
100	40 g CuJ Katalysator	8 cm Ni(CO) ₄	"	"	29	12,5	41,5
100	"	"	"	"	22	13	35
100	"	"	"	"	45	25	68,6

Die analytische Auswertung dieser Versuche ergab folgende Daten:

CuJ Katalysator	Cu %	Cu g	J %	J g	Ni %	Ni g
vor dem Versuch	6	2,4	5,6	2,24	0,08	0,03
nach Vers. Reihe 1	8,2	3,28	0,8	0,32	5,0	2,0
nach Vers. Reihe 2	6,2	2,48	0,5	0,2	7,5	3
Filtrate:						
nach Vers. Reihe 1		0,018		0,035		1,0
nach Vers. Reihe 2		0,017		0,027		0,98

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass im diskontinuierlichen Verfahren der CuJ-Katalysator mehrmals hintereinander mit sehr guten Ausbeuten verwendet werden kann. In den vom Träger abgesaugten Filtraten ist nur sehr wenig Jod vorhanden, ebensowenig Kupfer.

Die Analyse des Katalysators nach dem Einsatz ergibt hingegen einen enormen Abfall (etwa 90%) des ursprünglichen Jodgehaltes des Katalysators. Der Kupfergehalt ist gleich geblieben. Da bei

weitem der Jodverlust des Katalysators nicht durch das in den Filtraten gefundene Jod gedeckt wird, ist es wahrscheinlich, dass sich das restliche Jod in Form von CuJ an der Bombenwandung festsetzt.^{+) Dies}es wird in der folgenden Versuchsreihe gezeigt.

Methanol eingesetzt g	Katalysatoren:			Temperatur °C	Vers.-Dauer Std.	% freie Essig-säure	% Essigsäure in Form von Methylacetat	Ges. Essigsäure in %
	CuJ	Fe	Fe(CO) ₅					
3. Vers. Reihe:								
100	20 g	8 g	8 cm	340	24	22	20,5	42
"	-	-	"	"	24	30	23	53
"	-	8 g	"	"	24	11,5	26	37,5

Eingesetzt	Cu g	J g	Fe g	Ni
	6,69	13,3	26,0 g	-
Niederschlag nach der Versuchsreihe	9,55	8,51	23,7	-
Gesamtgehalt der Filtrate nach der Versuchsreihe	0,138	0,1395	0,731	-

In dieser Versuchsreihe, in welcher CuJ ohne irgendwelches Trägermaterial eingesetzt wurde und nach Beendigung der Reihe sehr sorgfältig der gesamte Kontaktschlamm auch von der Bombenwandung abgekratzt wurde, zeigt sich, dass nach dieser Methode wesentlich mehr Jod im Kontaktschlamm gefunden wurde als in Versuchsreihe 1.

Da auch in diesen Versuchen keine flüchtige Jodverbindungen isoliert werden konnten, ist bewiesen, dass tatsächlich nur sehr geringe Mengen Jod sich in löslicher Form aus dem als Katalysator CuJ herauslösen. Der Defizit in der Jodbilanz beruht auf Bildung von CuJ an der Bombenwandung, welches nicht mehr isoliert werden kann.

Zusammenfassung:

Als beste Katalysatoren für die Überführung von Alkoholen mit CO in Monocarbonsäuren erwiesen sich Nickel zusammen mit Jod bzw. Kupferjodid. Es gelingt hiermit Alkohole (insbesondere Methanol) bei 250-330° mit Kohlenoxyd unter 200-300 Atm. bis zu 90 % in die entsprechenden Carbonsäuren überzuführen.

^{+) flüchtige Jodverbindungen wurden nicht festgestellt.}

Das neue Verfahren bietet gegenüber den bisher bekannten (Katalysator im wesentlichen H_3PO_4 , CO-Druck 700-800 Atü, Ausbeuten etwa 30 % Carbonsäure) wesentliche Vorteile. Kupfer erwies sich infolge seiner Korrosionsbeständigkeit als das günstigste Autoklavenmaterial.

Bei Einsatz von CuJ als Katalysator werden in 1000 kg eingesetztem Methanol bei etwa 80%iger Ausbeute an Essigsäure etwa 1 kg Jod in löslicher Form in den flüssigen Reaktionsprodukten gefunden.

Weiterführung der Arbeiten durch Dr. v. KUTEPOW.

H. P. Müller.

H. Kasper.

"Über die diskontinuierliche und kontinuierliche Darstellung von Essigsäure aus Methanol u. Kohlenoxyd".

Bericht des Herrn Dr. von KUTEPOW (Hauptlabor. Lu)
vom 15. Mai 1942.

Dr. v. KUTEPOW

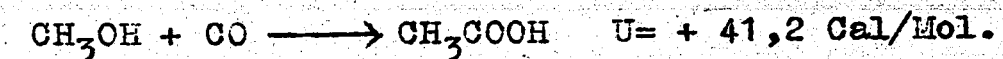
"Über die diskontinuierliche und kontinuierliche Darstellung
 von Essigsäure aus Methanol u. Kohlenoxyd".

Bei der beabsichtigten katalytischen Darstellung der Essigsäure aus Methanol und CO bei 270-350° und 190 - 350 at handelt es sich um eine heterogene Reaktion, deren Reaktionsteilnehmer vorwiegend gasförmig vorliegen. Wie die Versuche gezeigt haben, ist die Essigsäurebildung aus Methanol und CO unter den genannten Versuchsbedingungen stets mit Nebenreaktionen verbunden. Die dabei entstehenden Nebenprodukte sind der aus Essigsäure und Methanol unter Wasser- Austritt sekundär entstehende Essigsäuremethylester sowie bisweilen der aus zwei Molekülen Methanol unter Wasser-Abspaltung entstehende Dimethyläther. Tabelle Ia enthält die kritischen Verflüssigungstemperaturen aller möglichen Reaktionsteilnehmer der Essigsäurebildung mit ihren Nebenreaktionen und zeigt, dass bei den genannten Versuchsbedingungen die Essigsäurereaktion mit ihren Nebenreaktionen hauptsächlich in der Gasphase verlaufen muss.

Tabelle Ia:

Methanol = 240°;	CH ₃ COOCH ₃ = 233,7°;
CO = -139°;	H ₂ O = 372°;
CH ₃ COOH = 321,6°;	(CH ₃) ₂ O = 127,1°.

Die Wärmetönung der Essigsäurebildung aus Methanol und CO ist positiv und wurde auf Grund des Gesetzes von HESS aus den Bildungswärmen der Reaktionsteilnehmer = 41,2 Cal/Mol berechnet.



$$\text{Bildungswärmen: } \sqrt{48,6 + 29} \longrightarrow 118,3 \text{ Cal/Mol.}$$

$$U = 118,8 - 77,6 = 41,2 \text{ Cal/Mol.}$$

Wie die obige Reaktionsgleichung lehrt, wird nach dem Le CHATELIER Prinzip die Essigsäurebildung aus CH₃OH und CO durch Anwendung eines hohen Druckes begünstigt, da aus zwei Ausgangsstoffen - ein Endstoff entsteht; durch eine hohe Temperatur als exotherme Reaktion gehemmt. Man müsste also, theoretisch gesehen, um zu

guten Ergebnissen zu gelangen, bei möglichst hohen Drucken und nicht zu hohen Temperaturen arbeiten. Erfahrungsgemäss hat sich, wie schon erwähnt, als günstigster Druck bei einem kontinuierlich arbeitenden, sich nicht bewegenden Hochdruckkieselöfen (Zeichnung 2)

320 at; bei beweglichen Autoklaven (Drehbomben und Schüttelbomben) 200 at erwiesen; als günstigste Temperatur wurde 230-350° gefunden (310-350° nur bei dem unbeweglichen Hochdruckofen).

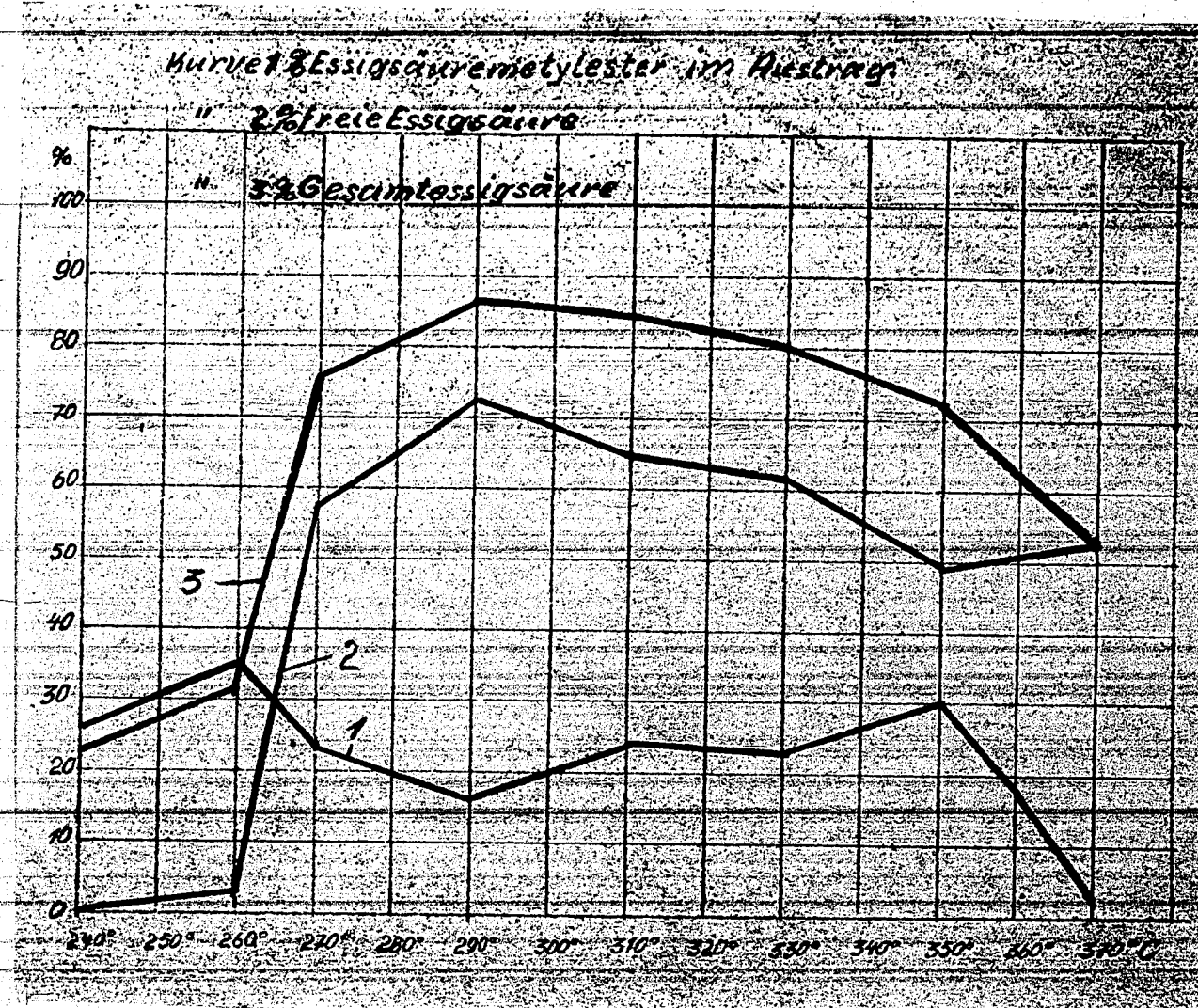
Die korrodierende Wirkung der Essigsäure, des Kohlenoxyds und der Katalysatoren sowie die momentane Schwierigkeit der Materialbeschaffung erschweren zur Zeit sehr eine systematische Erforschung des Druckeinflusses bis zu 1000 at auf die Darstellung von Essigsäure aus Methanol und CO.

Der Einfluss der Temperatur auf die Essigsäure- und die damit verbundene Esterbildung wurde in einer mit Cu ausgekleideten Drehbombe mit CuJ und Ni-Griess als Katalysatoren bei einem Gesamtdruck von 200 at und einem durchschnittlichen CO-Partialdruck von 80-120 at im Temperaturintervall von 240-370° untersucht und in Zeichnung 1 graphisch dargestellt. Die Kurve I in Zeichnung 1 gibt die Temperaturabhängigkeit des prozentualen Essigsäureanteils, die Kurve II des prozentualen Esteranteils in den Austrägen wieder. Die Kurve III stellt die Temperaturabhängigkeit des prozentualen Gesamtessigsäureanteils in den Austrägen dar, inclusive der im Ester gebundenen Essigsäure.

Die Versuche zur Ermittlung der genannten 3 Kurven wurden derart durchgeführt, dass die Cu-Bombe jeweils bei gleicher, jedoch immer frischer Beschickung bei immer zunehmender Temperatur gefahren wurde. Die Austräge wurden jeweils auf SZ und VZ bzw. EZ untersucht und ergaben die Unterlagen für Zeichnung 1. Nähere Angaben über die im Zusammenhang mit dem Temperatureinfluss auf die Essigsäure- und Esterbildung angestellten Versuche enthält

Tabelle 1.

Zeichnung 1 Seite 3.



Zeichnung 1.

Aus der Zeichnung 1 geht hervor, dass die Essigsäurebildung unter den in Tabelle 1 dargestellten Bedingungen mit 260° einsetzt, bis 270° spontan zunimmt und bei 290° ihren Höhepunkt erreicht. Über 290° beginnt ein allmähliches Nachlassen der Essigsäurebildung, doch wird dabei die Grenze von 50 % Essigsäure im Austrag kaum unterschritten. Die Esterbildung bleibt im Temperaturintervall von 240°-360°, abgesehen von wenigen Schwankungen im grossen u. ganzen gleich und fällt nur bei 370° stark ab. Die Kurve des Gesamtessigsäuregehaltes (die im Ester gebundene Essigsäure ist dabei eingerechnet) in den Austrägen zeigt gegenüber der Kurve, die den Gehalt an freier Essigsäure in den Austrägen wiedergibt, im gesamten Temperaturintervall einen besonders gleichmässigen Verlauf und hat ein Maximum ebenfalls bei 290° C.

Nach der Übernahme der Essigsäure-Aufgabe von Herrn Dr. PISTOR, der bereits eine grosse Anzahl von diskontinuierlichen Versuchen zur Darstellung von Essigsäure aus Methanol und Kohlenoxyd durchgeführt und mit Ni und J als Katalysatoren die besten Resultate erzielt hatte, führte ich meine ersten Versuche in einer 2 Ltr. Silberbombe durch. Ich verwandte dabei vorwiegend die gleichen Katalysatoren in Form von NiJ₂. Tabelle 2 zeigt, dass die dabei erhaltenen Bombenausträge, Essigsäure, Essigsäuremethylester und ganz besonders viel Dimethyläther enthielten. Die Bildung von Dimethyläther wurde insbesondere daran erkannt, dass der in der Silberbombe mit NiJ₂ gefahrene Versuch Nr. 1 (Tabelle 2) wesentlich mehr Wasser enthielt als der Esterbildung entsprach. Beim Versuch Nr. 2 (Tabelle 2) mit gleichem Kontakt und unter gleichen Bedingungen wurde beim Entspannen der Bombe ein auf -70° C gekühltes Dewar-Gefäss vorgeschaltet, in dem sich eine sehr leichtsiedende Flüssigkeit kondensierte und als (CH₃)₂O identifiziert wurde. Nach den Versuchen der Tabelle 2 ist der % Anteil Alkohol, der sich in Säure und Ester umsetzt, gegenüber dem in Äther übergehenden, verschwindend klein. Dies ist insofern interessant, als bei den vielen mit gleichem Kontakt, jedoch in Cu oder V₄A Bomben anschliessend gefahrenen Versuchen eine sehr geringe oder überhaupt keine Ätherbildung beobachtet wurde. Die Ätherbildung dürfte also durch den Werkstoff der Bombe, das Silber, bedingt sein. Bemerkenswert ist der Versuch Nr. 4 in Tabelle 2, aus dem geschlossen werden könnte, dass kleine Beimengen die Ätherbildung in einer Ag-Bombe unterbinden können.

Der Einfluss des Bombenwerkstoffes auf die Darstellung der Essigsäure aus CH₃OH und CO unter den beschriebenen Versuchsbedingungen ist also nicht von der Hand zu weisen. So liegen die in V₄A-Bomben ausgeführten Essigsäureversuche in ihren Ausbeuten durchschnittlich wesentlich höher wie die in Cu-Bomben ausprobierten (s. Tabelle 3, 2 a u. 3a) Tabellen 2a u. 3 a stellen eine statistische Zusammenstellung vieler mit CuJ + Ni als Katalysatoren, sowohl in V₄A-Bomben wie in Cu-Bomben ausgeführten Versuche dar und zeigen die absolute und prozentuale Verteilung dieser Versuche auf Grund ihres Gesamtessigsäure- und Esterprozentgehaltes über die einzelnen Prozentintervalle.

Tabelle 2a

Von den in V₄A-Bomben durchgeführten Versuchen liegen

mit ihrem Gesamtessigsäure-Prozentgehalt zwischen:	Anzahl absolut	in %	mit ihrem Esterprozentgehalt zwischen:	Anzahl absolut	in %
%			%		
0 - 10			0 - 10	4	50
10 - 20			10 - 20	2	25
20 - 30			20 - 30	1	12,5
30 - 40			30 - 40	1	12,5
40 - 50			40 - 50		
50 - 60			50 - 60		
60 - 70			60 - 70		
70 - 80			70 - 80		
80 - 90	5	56	80 - 90		
90 - 100	4	44	90 - 100		

Tabelle 3a

Von den in Cu-Bomben durchgeführten Versuchen liegen

mit ihrem Gesamtessigsäure-Prozentgehalt zwischen:	Anzahl absolut	in %	mit ihrem Esterprozentgehalt zwischen:	Anzahl absolut	in %
%			%		
0 - 10	1	2,5	0 - 10	1	2,5
10 - 20	-	-	10 - 20	7	17,5
20 - 30	2	5,0	20 - 30	8	20,0
30 - 40	8	20,0	30 - 40	14	35,0
40 - 50	4	10,0	40 - 50	4	10,0
50 - 60	6	15,0	50 - 60	6	15,0
60 - 70	9	22,5	60 - 70		
70 - 80	5	12,5	70 - 80		
80 - 90	5	12,5	80 - 90		
90 - 100	-	-	90 - 100		

Auch mit anderen metallischen Kontakten, wie V, Wo werden, genau wie bei Ni, in Gegenwart von J in V₄A-Bomben wesentlich höhere Essigsäure-Ausbeuten erzielt als in Kupfer-Bomben. Während in V₄A-Bomben mit den genannten Kontakten höhere Säureausbeuten erreicht werden, liegen in den Cu-Bomben die Esterausbeuten höher wie aus den Tabellen 2 a u. 3 a ersichtlich ist.

Die stark korrodierende Wirkung der Essigsäure bei den genannten Druck- und Temperaturbedingungen auf die Bombenwerkstoffe machte eine Untersuchung der Korrosionsfestigkeit gegenüber Essigsäure der zur Verfügung stehenden Werkstoffe unbedingt erforderlich.

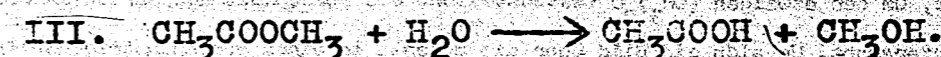
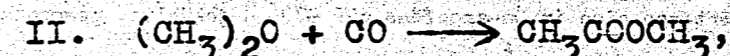
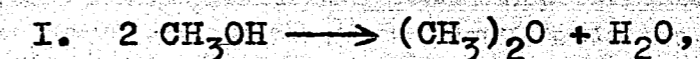
Die auf Korrosionsfestigkeit gegenüber Essigsäure zu untersuchenden Metalle sowie Legierungen wurden in Form von zylindrischen Proben mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Höhe von 3-4 mm verwendet. Durch Wahl der zylindrischen Form sollte die Erosion der Proben bei der Bewegung der Dreh- und Schüttelbomben möglichst vermieden werden, da sie bei den durchgeführten Korrosionsmessungen nicht gemessen werden konnte. Die Beschickung der Bomben bestand jeweils bei den Korrosionsversuchen entweder aus einem Gemisch von 70 g Eisessig, 20 g Methanol, 10 g H₂O + 20 g Kontakt (CuJ auf Kieselsträngen mit 4,8 % J und 5,4 % Cu) + 5 g Ni Griess oder aus 100 g CH₃OH mit gleichen Kontaktmengen sowie den Korrosionsproben. Im zweiten Fall stellte sich die Säurekonzentration erst während des Versuches durch Einwirkung von CO auf CH₃OH ein. In beiden Fällen wurden 80 at CO kalt aufgepresst und nach dem Erwärmen der Bombe auf 295^o der auf 200 at fehlende Druck mittels Nachpressen von CO ergänzt. Nähere Angaben über die einzelnen durchgeführten Korrosionsversuche sind in der Tabelle 4 enthalten.

Die in Tabelle 4 zusammengestellten Korrosionswerte sind nicht allein durch Einwirkung der Essigsäure auf die Proben, sondern auch durch Carbonylbildung sowie durch das stark korrodierende J zustande gekommen. Sie entsprechen jedoch durchaus den Darstellungsbedingungen der Essigsäure aus CH₃OH und CO wie sie in kontinuierlich arbeitenden Apparaturen später angewandt werden und sind somit massgebend.

Nach Tabelle 4 ist Tantal der geeignetste Werkstoff als Auskleidungsmaterial für die Essigsäure-Apparaturen, da es von einer 70 %igen Essigsäure bei den für die Darstellung der Essigsäure erforderlichen Versuchsbedingungen überhaupt nicht angegriffen wird. Dann folgt Handelskupfer, bei dem 1600-3200 Tage erforderlich sind, bis von einer 70%igen Essigsäure eine 1 mm Schicht der Probe abgelöst wird. Diese Korrosionsfestigkeit des Kupfers gegenüber Essigsäure lässt in dem Masse nach, wie der Gehalt des Cu an einem unedleren

Metall wie Mn zunimmt, z.B. bei Cu mit 20 % Mn bis zu 1 mm in 52 Tagen. Ein solches Verhalten der Cu-Mn-Legierungen lässt sich mit der Bildung eines Lokalelementes innerhalb der Legierung zwischen Cu und Mn leicht erklären. Das Tantal ist im Moment als Werkstoff schwer erhältlich. Von Kupfer wurde aber in Tabelle 3a gezeigt, dass die Essigsäuredarstellung in Bomben mit Cu-Auskleidung mit geringeren Ausbeuten verläuft als in VA-Bomben. Dazu kommt noch, dass das Cu als Bombenmaterial die Eigenschaft hat, dem Kontakt das J zu entreissen und zu binden. Es stehen also nur die VA-Stähle als geeigneter Werkstoff für Essigsäureapparaturen zur Verfügung. Von den VA- und anderen Stählen zeigt V₄A gegenüber einer 70-34%igen Essigsäure mit 41 (in Schüttelbomben) bis 181 Tagen (in Drehbomben) bis zur Abtragung einer 1 mm Schicht der Probe die beste Korrosionsfestigkeit, dann folgt RE 1710 S. Die übrigen Stähle mit einer Korrosionsfestigkeit von 6-25 Tagen bis zur Abtragung einer 1 mm Schicht der Probe sind als Werkstoffe für Essigsäure-Apparaturen zu verwerfen. Bei geringeren Essigsäurekonzentrationen von etwa 54 % wie sie wohl später in kontinuierlichen Verfahren anfallen werden, ist die Korrosionsfestigkeit von V₄A gegenüber Essigsäure sehr hoch. Die Frage, warum eine V₄A-Probe bei einer 54%igen Essigsäure 2110 Tage (siehe Tabelle 4), bei einer geringeren Essigsäurekonzentration von 40% nur 297 Tage bis zur Abtragung einer 1 mm Schicht benötigt, lässt sich damit erklären, dass der zweite Versuch in einer Cu-Bombe gefahren wurde. Zwischen Cu-Wand und V₄A-Probe entstand ein Potentialgefälle und die V₄A-Probe ging schneller in Lösung.

Die katalytischen Essigsäureversuche mit Ni und J in Ag-Bomben haben Austräge ergeben (Tabelle 2) die vorwiegend aus Dimethyläther bestanden. Die Feststellung des (CH₃)₂O in den Austrägen der Ag-Bombe ist interessant, da man sich die Entstehung der Essigsäure und des Essigsäuremethylesters aus CH₃OH und CO auch über den (CH₃)₂O als Zwischenprodukt nach folgendem Schema vorstellen könnte



x) noch mehr als V₄A.

Zur Bestätigung der Annahme, dass $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ bei der Darstellung von Essigsäure als Zwischenprodukt fungieren könnte, wurden einige Versuche angesetzt, bei denen bei gegenüber sonst gleichen Katalysatoren (Ni und J) $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ als Ausgangsstoff diente (Näheres Tabelle 5).

Die in der Tabelle 5 zusammengestellten Ergebnisse zeigen, dass $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ sich mit guten Ausbeuten (nach Reaktionsgleichungen I und II des obigen Schemas) zu Essigsäuremethylester umsetzen kann, jedoch kaum Essigsäure liefert, was die Reaktionsgleichung III des obigen Schemas ausschliesst.

Man kann also sagen, dass bei der beabsichtigten Essigsäuresynthese die Essigsäure durch direkte Anlagerung von CO an CH_3OH entsteht, während der Essigsäuremethylester zwei Entstehungsmöglichkeiten hat. Einmal durch Reaktion der aus $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$ entstandenen Essigsäure mit CH_3OH oder auch über den $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ als Zwischenprodukt wie im obigen Schema angedeutet ist.

Vor der Besprechung der für die Essigsäuresynthese aus $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$ ausprobierten Kontakte mögen hier zwecks besseren Verständnisses der in folgenden aufgestellten Tabellen einige allgemeine Hinweise und Erklärungen bezüglich der durchgeführten Essigsäureversuche gegeben werden.

Die angesetzten Essigsäureversuche wurden in Drehbomben (abgekürzt: DB), Schüttelbomben (abgek. SB) oder Autoklaven eines kontinuierlich arbeitenden Hochdruckofen durchgeführt. Die in Hofern angesetzten Versuche mussten infolge konstanter Undichtigkeit, bedingt durch die korrodierende Wirkung der Essigsäure an den Dichtungsstellen des Rührers, verworfen werden. Die Drehbomben lieferten durchweg mit allen Kontakten bessere Ausbeuten wie die Schüttelbomben; abgesehen davon, dass die Schüttelbomben sehr oft undicht wurden. Die in den Drehbomben erzielten besseren Ausbeuten dürften damit zusammenhängen, dass in einer Drehbombe durch das gleichmässige Röhren der flüssige und gasförmige Anteil des Bombeninhalts sowie der Kontakt dauernd durcheinandergemischt werden, während in einer Schüttelbombe der Kontakt vermöge seiner Schwere am Boden sitzen bleibt und der flüssige und gasförmige Anteil des Bombeninhalts in der Reihenfolge der Dichten übereinandersetzen und nur hin- und hergeworfen werden.

Die Essigsäureversuche wurden derart ausgeführt, dass man nach Beschickung der Bombe mit Katalysator und Methanol 80-100 at CO aufpresste, die Bombe auf 290° erwärmte und den auf 200 at fehlenden Druck mit CO ergänzte. Während desfahrens der Bombe wurde solange CO nachgepresst, bis die Bombe nichts mehr aufnahm. Beim Entspannen der Bombe wurde des Öfteren eine im Dewargefäss auf -70° C gekühlte, gewogene Vorlage der Bombe vorgeschaltet, um den etwaigen $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ festzustellen. Die Bombenausträge wurden in üblicher Weise auf SZ, VZ bzw. EZ untersucht. Um sich ein Bild über die gesamte in einem Bombenaustrag gebildete Essigsäure zu machen, wurde der Begriff "Gesamtesigsäure" eingeführt. Darunter verstehen wir nicht nur

die frei im Austrag befindliche Essigsäure, sondern auch die im $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ gebundene. In den folgenden Tabellen kommt bei vielen Versuchen in der Spalte für Bemerkungen der Ausdruck "die Bombe wurde mit Ni angeregt" vor, d.h. dass dem betrachteten Versuch ein anderer vorausgegangen ist, der mit Ni und J als Kontakt durchgeführt wurde.

Die mit Ni und J als Katalysatoren in Cu oder V_4A -Bomben durchgeführten Versuche zeigen im Vergleich zu anderen Kontakten die besten Essigsäureausbeuten, wobei, wie schon erwähnt (Tabelle 2a), die Essigsäureausbeuten in V_4A -Bomben (Tabelle 3) wesentlich besser als in Cu-Bomben ausfallen. Tabelle 3 zeigt weiter, dass es gleich ist, in welcher Form man Nickel und Jod als Kontakte anwendet, ob in getrennter Form auf Kieselsträngen das Ni als Metall und das J an Cu gebunden, oder in elementarer Form nebeneinander, oder in Verbindung miteinander als NiJ_2 . Die Essigsäureausbeuten bleiben bei gut arbeitenden Bomben im grossen Rahmen gleich. Im allgemeinen ist CuJ auf Strängen, CuJ in Pulverform vorzuziehen. In den meisten Fällen wurde das leicht flüchtige Jod nicht in freier Form, sondern in Form von CuJ auf Kieselsträngen verwendet und das Ni in Form von Griess zugesetzt; durch Bindung des J an Cu sollte besonders für kontinuierliche Versuche ein Trägerkontakt mit langer Lebensdauer geschaffen werden. Das Ni wurde bisweilen auch auf die mit CuJ getränkten und getrockneten Stränge entweder durch Zersetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in einem Autoklaven bei 200° oder aus Nickelformiat aufgezogen.

Zur Herstellung von CuJ haltigen Strängen wurden die Kieselstränge mit einer ammoniakalischen CuJ-Lösung getränkt und auf dem Wasserbad und anschliessend im Vakuum bei 150° 4-5 Std. getrocknet. Tabelle 6 enthält noch einige Beispiele, die mit Co und Jod als Katalysatoren durchgeführt wurden. Carbonylbildende Metalle ausser Ni, Co und Fe.

Die vielen mit Ni als Kontakt mit guter Ausbeute durchgeführten Essigsäureversuche und das dabei aus dem Ni-Kontakt entstehende $\text{Ni}(\text{CO})_4$ sprechen, wie auch aus der Literatur hervorgeht, dafür, dass das Ni die Bildung von Essigsäure aus Methanol und CO dadurch katalysiert, dass es über $\text{Ni}(\text{CO})_4$ das CO in eine besonders aktive Form überführt. Durch diese Erkenntnis lag der Gedanke nahe, dass auch andere carbonylbildende Metalle die gleiche Funktion wie Ni bei der Essigsäuresynthese aus $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$ erfüllen könnten und zwar ganz besonders diejenigen, deren Carbonyle sehr unbeständig sind; wie dies bei den Metallcarbonylen der 6. Gruppe des periodischen Systems der Fall ist (z.B. W, Mo).

Zur Bestätigung der Annahme, dass $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ bei der Darstellung von Essigsäure als Zwischenprodukt fungieren könnte, wurden einige Versuche angesetzt, bei denen bei gegenüber sonst gleichen Katalysatoren (Ni und J) $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ als Ausgangsstoffdiente (Nähres Tabelle 5).

Die in der Tabelle 5 zusammengestellten Ergebnisse zeigen, dass $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ sich mit guten Ausbeuten (nach Reaktionsgleichungen I und II des obigen Schemas) zu Essigsäuremethylester umsetzen kann, jedoch kaum Essigsäure liefert, was die Reaktionsgleichung III des obigen Schemas ausschliesst.

Man kann also sagen, dass bei der beabsichtigten Essigsäuresynthese die Essigsäure durch direkte Anlagerung von CO an CH_3OH entsteht, während der Essigsäuremethylester zwei Entstehungsmöglichkeiten hat. Einmal durch Reaktion der aus $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$ entstandenen Essigsäure mit CH_3OH oder auch über den $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ als Zwischenprodukt wie im obigen Schema angedeutet ist.

Vor der Besprechung der für die Essigsäuresynthese aus $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$ ausprobierten Kontakte mögen hier zwecks besseren Verständnisses der in folgenden aufgestellten Tabellen einige allgemeine Hinweise und Erklärungen bezüglich der durchgeführten Essigsäureversuche gegeben werden.

Die angesetzten Essigsäureversuche wurden in Drehbomben (abgekürzt: DB), Schüttelbomben (abgek. SB) oder einem kontinuierlich arbeitenden Hochdruckofen durchgeführt. Die in Hofern angesetzten Versuche mussten infolge konstanter Undichtigkeit, bedingt durch die korrodierende Wirkung der Essigsäure an den Dichtungsstellen des Rührers, verworfen werden. Die Drehbomben lieferten durchweg mit allen Kontakten bessere Ausbeuten wie die Schüttelbomben; abgesehen davon, dass die Schüttelbomben sehr oft undicht wurden. Die in den Drehbomben erzielten besseren Ausbeuten dürften damit zusammenhängen, dass in einer Drehbombe durch das gleichmässige Röhren der flüssige und gasförmige Anteil des Bombeninhalts sowie der Kontakt dauernd durcheinandergemischt werden, während in einer Schüttelbombe der Kontakt vermöge seiner Schwere am Boden sitzen bleibt und der flüssige und gasförmige Anteil des Bombeninhalts in der Reihenfolge der Dichten übereinandersitzen und nur hin- und hergeworfen werden.

Die Essigsäureversuche wurden derart ausgeführt, dass man nach Beschickung der Bombe mit Katalysator und Methanol 80-100 at CO aufpresste, die Bombe auf -29° erwärmte und den auf 200 at fehlenden Druck mit CO ergänzte. Während desfahrens der Bombe wurde solange CO nachgepresst, bis die Bombe nichts mehr aufnahm. Beim Entspannen der Bombe wurde des öfteren eine im Dewargefäss auf -70° C gekühlte, gewogene Vorlage der Bombe vorgeschaltet, um den etwaigen $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ festzustellen. Die Bombenausträge wurden in üblicher Weise auf SZ, VZ bzw. EZ untersucht. Um sich ein Bild über die gesamte in einem Bombenaustrag gebildete Essigsäure zu machen, wurde der Begriff "Gesamtesigsäure" eingeführt. Darunter verstehen wir nicht nur

die frei im Austrag befindliche Essigsäure, sondern auch die im CH_3COOH gebundene. In den folgenden Tabellen kommt bei vielen Versuchen in der Spalte für Bemerkungen der Ausdruck "die Bombe wurde mit Ni angeregt" vor, d.h. dass dem betrachteten Versuch ein anderer vorausgegangen ist, der mit Ni und J als Kontakt durchgeführt wurde.

Die mit Ni und J als Katalysatoren in Cu oder V₄A-Bomben durchgeführten Versuche zeigen im Vergleich zu anderen Kontakten die besten Essigsäureausbeuten, wobei, wie schon erwähnt (Tabelle 2a), die Essigsäureausbeuten in V₄A-Bomben (Tabelle 3) wesentlich besser als in Cu-Bomben ausfallen. Tabelle 3 zeigt weiter, dass es gleich ist, in welcher Form man Nickel und Jod als Kontakte anwendet, ob in getrennter Form auf Kieselsträngen das Ni als Metall und das J an Cu gebunden, oder in elementarer Form nebeneinander, oder in Verbindung miteinander als NiJ_2 . Die Essigsäureausbeuten bleiben bei gut arbeitenden Bomben im grossen Rahmen gleich. Im allgemeinen ist CuJ auf Strängen, CuJ in Pulverform vorzuziehen. In den meisten Fällen wurde das leicht flüchtige Jod nicht in freier Form, sondern in Form von CuJ auf Kieselsträngen verwendet und das Ni in Form von Griess zugesetzt; durch Bindung des J an Cu sollte besonders für kontinuierliche Versuche ein Trägerkontakt mit langer Lebensdauer geschaffen werden. Das Ni wurde bisweilen auch auf die mit CuJ getränkten und getrockneten Stränge entweder durch Zersetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in einem Autoklaven bei 200° oder aus Nickelformiat aufgezo-gen.

Zur Herstellung von CuJ-haltigen Strängen wurden die Kieselstränge mit einer ammoniakalischen CuJ-Lösung getränkt und auf dem Wasserbad und anschliessend im Vakuum bei 150° 4-5 Std. getrocknet. Tabelle 6 enthält noch einige Beispiele, die mit Co und Jod als Katalysatoren durchgeführt wurden. Carbonylbildende Metalle ausser Ni, Co und Fe.

Die vielen mit Ni als Kontakt mit guter Ausbeute durchgeführten Essigsäureversuche und das dabei aus dem Ni-Kontakt entstehende $\text{Ni}(\text{CO})_4$ sprechen, wie auch aus der Literatur hervorgeht, dafür, dass das Ni die Bildung von Essigsäure aus Methanol und CO dadurch katalysiert, dass es über $\text{Ni}(\text{CO})_4$ das CO in eine besonders aktive Form überführt. Durch diese Erkenntnis lag der Gedanke nahe, dass auch andere carbonylbildende Metalle die gleiche Funktion wie Ni bei der Essigsäuresynthese aus $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$ erfüllen könnten und zwar ganz besonders diejenigen, deren Carbonyle sehr unbeständig sind; wie dies bei den Metallcarbonylen der 6. Gruppe des periodischen Systems der Fall ist (z.B. Wo, Mo).

Die mit Wo + CuJ durchgeführten Essigsäureversuche sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Einige in der Tabelle 7 enthaltenen Serienversuche¹⁾ zeigen, dass eine mit Ni angeregte V₄A-Bombe bis zu 12-mal hintereinander mit frischem Wo + CuJ-Kontakt gefahren immer noch gute Essigsäureausbeuten von 56-72 % Gesamtessigsäure im Austrag gibt. Dabei ist jeweils auffallend, dass eine mit Ni frisch angeregte V₄A-Bombe bei ihren ersten Ansätzen mit Wo + CuJ-Kontakt höhere Essigsäureausbeuten liefert als bei der vorausgegangenen Anregungsfahrt mit Ni (vgl. Tabelle 7 Versuche 118, 125, 131, 136 sowie 451, 453, 455, 458 u.a.). Dies ist ein eindeutiger Beweis für die katalytische Wirkung von Wo-Metall. Doch spricht die Tatsache, dass eine mit Ni angeregte V₄A-Bombe nach 12-15 Versuchen mit Wo nur noch geringe Essigsäureausbeuten liefert, bis man sie wieder mit Ni anregt, dafür, dass der Wo-Kontakt immer wieder durch Spuren von Ni ange regt werden muss. Der Ausdruck "Spuren Ni" ist berechtigt, da die V₄A-Drehbombe nach jeder Ni-Anregung vollständig auseinandergeschraubt wurde und die Einzelteile, wie Boden, Deckel, Bombenrohr, in üblicher Weise gereinigt wurden.

Während die mit Ni angeregten V₄A-Bomben noch bei 12 hintereinanderfolgenden Versuchen mit Wo gute Essigsäureausbeuten zeigten, lässt die Ni-Anregung der Cu-Bomben bereits nach 4 Versuchen nach (vgl. Tabelle 7 Versuch 258, 261, 268, 271 sowie 259, 262, 269, 272 u.a.). Wie bei den V₄A-Bomben liefern die Cu-Bomben bei den ersten Versuchen nach ihrer Anregung mit Ni mit Wo höhere Essigsäureausbeuten wie bei dem vorausgegangenen Anregungsversuch mit Ni.

Die nicht mit Ni angeregten Cu-Bomben liefern mit Wo + CuJ Ausbeuten mit einem Gesamtessigsäure-Prozentgehalt von höchstens 9 % (vgl. Tabelle 7 Versuch 151, 158, 160, 303).

Zur weiteren Untersuchung der katalytischen Wirkung von Wo in Gegenwart von J auf die Essigsäuresynthese wurden 2 Arten von Serienversuchen durchgeführt.

1) vgl. Tabelle 7 Versuche: 118, 120, 125, 128, 131, 134, 135, 136, 137, 143, 144, 146 sowie 176, 179, 182, 188, 190, 194, 199, 201, 203, 205, 206, 207 u.a.).

I.) Eine Kupferbombe wurde mit NiJ₂ angeregt, dann zwecks Verbrauch des in der Bombe in Spuren noch sitzenden Ni ein- bis zweimal mit CH₃OH + CO ohne Kontakt und schliesslich mit Wo + CuJ-Kontakt gefahren. Der mit Wo + CuJ durchgeführte Versuch hatte jeweils in seinem Austrag einen höheren Gehalt an freier Essigsäure als der zuvor ohne Kontakt gefahrene, wenn auch sein Ester- und somit Gesamtessigsäure-Prozentgehalt gegenüber dem ohne Kontakt ausgeführten Versuch verständlicherweise etwas zurückging. Berücksichtigt man, dass der mit Wo ausgeführte Versuch, der 3te bzw. 4te nach der Anregung der Bombe mit Ni war, dann ist die katalytische Wirkung von Wo ausser Zweifel (vgl. in diesem Zusammenhang Tabelle 7 Serienversuche: 386, 389, 392, 399, 402 sowie 387, 390, 393; u. 409, 413, 422).

II.) Eine Cu-Bombe wurde mit NiJ₂ angeregt und zweimal hintereinander mit Wo + CuJ als Kontakt beschickt; anschliessend wurde die Bombe wieder mit NiJ₂ angeregt und zweimal hintereinander nur mit CuJ (ohne Wo) beschickt. Die Säure- und Esterausträge der mit Wo + CuJ durchgeführten Versuche liegen höher wie die der mit CuJ ohne Wo durchgeführten (vgl. Tabelle 7: Serienversuche 403, 407, 411, 444, 448, 450 sowie 452, 454, 456, 459, 462, 466; 438, 441, 447).

Bei den mit Wo als Kontakt durchgeführten Essigsäureversuchen wurde Wo sowohl als Metall neben CuJ als auch auf Trägern, wie Kieselstränge oder Tonscherben, neben CuJ aufgetragen verwendet. Die Wo-Trägerkontakte wurden auf zwei Arten hergestellt:

1.) Wolframsäure wurde in Ammoniak gelöst und auf den Träger aufgezogen. Die vom Trägerkontakt nicht aufgenommene Lösung wurde auf den Wasserbad zur Trockene eingedampft. Der erhaltene Wo-Trägerkontakt wurde 12 Std. lang bei 800-900° im H₂-Strom reduziert. Nach der Reduktion ist der Wo-Trägerkontakt schwarzblau gefärbt und an seiner Oberfläche mit flimmernden Wo-Kristallen behaftet.

Auf den fertigen Wo-Kontakt wurde in üblicher Weise, wie schon beschrieben, das CuJ aufgezo-gen.

2.) Wolframsäure wurde in einer Lösung aus gleichen Teilen Ammoniak und Ammoniumsulfid gelöst usw., wie bei 1.). Vier auf beschriebenen Wegen erhaltene Wo-, Cu-, J-Trägerkontakte hatten folgende Zusammensetzung:

Kontakt:	Jod:	Cu	Wo
17 a	7,8 %	3,9 %	11,2 %
22	7,8	4,0	26,3 x)
24	11,4	5,6	9,4
25	6,9	4,1	25,4 x)

x) Träger - gepulverte Kieselstränge

Mo wurde nur in einem Essigsäure-Versuch angewandt und ergab in einer noch nie mit Ni angeregten Cu-Bombe einen Austrag mit einem Gesamtessigsäure-Prozentgehalt 10 (siehe Tabelle 7 Vers. 344); dies lässt auf eine mindestens genau so gute katalytische Wirkung wie bei Wo schliessen.

Elemente der 5. Gruppe des periodischen Systems.

Aus den in Tabelle 8 zusammengestellten Essigsäure-Versuchen mit V + CuJ als Kontakt lassen sich bezüglich der katalytischen Eignung von V die gleichen Schlussfolgerungen ziehen wie bei Wo. Die Beweisführung für die katalytische Eignung von V ist in Tabelle 8 die gleiche wie in Tabelle 7 für Wo. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass V als Element der 5. Gruppe des periodischen Systems die Anlagerung von CO an CH_3OH fördert, besonders in dem Zusammenhang, dass eine solche Anlagerung nach dem bisher Gesagten, über ein Metallcarbonyl gehen muss. Danach müsste V auch ein Carbonyl besitzen, obwohl es noch nicht isoliert werden konnte und in der Literatur nirgends erwähnt ist.

Tabelle 9 enthält die Unterlagen über die mit Sb + CuJ durchgeführten Essigsäureversuche. Die katalytischen Eigenschaften von Sb sind denen von V ähnlich. Bi verhält sich wie V (siehe Tabelle 1c).

Katalytischer Einfluss der Halogene.

Wie von den Herren Dr. KRÖPER und Dr. PISTOR bereits anhand vieler Versuche festgestellt wurde, ist die Gegenwart eines Halogens neben einem Metall zur Darstellung von Essigsäure aus Methanol und Kohlenoxyd erforderlich. J hat sich bisher von allen Halogenen für diesen Zweck am besten bewährt. Aber die Kostbarkeit von J und die mit seiner Anschaffung verbundenen Schwierigkeiten zwingen uns das J durch ein anderes zugänglicheres Halogen Br oder Cl zu ersetzen. In diesem Zusammenhang wurden die Versuche in Tabelle 11 durchgeführt mit dem Ergebnis, dass die mit Cl-Verbindungen anstelle von Jodesetzten Versuche an Gesamtessigsäuregehalt den mit J ausgeführten wenig nachstehen, aber dafür die Essigsäure nicht in freier, sondern in Esterform enthalten. Dies ist der Hauptnachteil des Cl gegenüber J, und es ist nur noch die Frage zu lösen, ob mit Brom nicht eine Zwischenlösung gefunden werden könnte.

Anlagerung von CO an Aminoalkohole.

Die CO-Anlagerung wurde auch an Aminoalkoholen, wie Äthanolamin, ausprobiert in Gegenwart von FeCl_3 und J als Katalysatoren. Die dabei zu erwartende Aminosäure Alanin war zum grössten Teil polymerisiert. Die Austräge hatten ein harziges Aussehen und waren braun gefärbt. Die Säurezahlen der Austräge lagen meist zwischen 70-110, was 12-18 % Alanin entspricht (Näheres Tabelle 12).

Anlagerung von CO an aromatische Alkohole und Äther.

Die Anlagerung von CO an aromatischen Verbindungen, wie Phenol, Hydrochinon, Anisol, Phenetol, ist unter den beschriebenen physikalischen und katalytischen Bedingungen trotz vieler Versuche nicht gelungen.

Die kontinuierlichen Essigsäureversuche.

Neben den beschriebenen diskontinuierlichen Versuchen wurden unter Zugrundelegung der dabei gesammelten katalytischen Erfahrungen auch eine Reihe von kontinuierlichen Essigsäure-Versuchen in einer zu diesem Zweck besonders konstruierten Rieselapparatur (Zeichnung 2) durchgeführt.

Beschreibung der Rieselapparatur und ihrer Arbeitsweise.

Die Rieselapparatur setzt sich aus folgenden Bestandteilen zusammen:
 Zulaufbürette (Zb), Nockenpumpe (P), 2 Zwischenbehältern (Zw.) 1 u. 2, einem Kontaktofen (KO), 2 Abscheidern (A) 1 u. 2, die jeweils über eine Gaswaschflasche (GWF) mit der Überdachleitung (UD) in Verbindung stehen und einer gekühlten Vorlage (V), aus der der Austrag entnommen wird.

Zupumpen von Methanol.

Viele Versuche haben gelehrt, dass das Methanol wegen seines starken Lösungsvermögens die Pumpendichtungen aus sämtlichen verfügbaren Dichtungsmaterialien angreift, wodurch die Pumpen andauernd ausfallen. Durch Einschalten der Zwischenbehälter (Zw.₁ u. Zw.₂ Inhalt je 4 Ltr.) zwischen Nockenpumpe (P) und Kontaktofen (KO) wird eine Berührung von Methanol mit dem Dichtungsmaterial der Pumpe auf folgende Weise vermieden:

Die Pumpe wird mit Glykol aus einer Zulaufbürette (Zb) gespeist und drückt das Glykol in den Zwischenbehälter (Zw.₁); der zu Beginn des Pumpens voll mit Hg steht. Dadurch wird das Hg aus Zwischenbehälter (Zw.₁) in den mit Methanol gefüllten Zwischenbehälter (Zw.₂) gedrückt und vordrängt seinerseits eine entsprechende Menge CH_3OH aus Zw.₂ in den Kontaktofen. Sobald auf diese Weise ca. 4 Ltr. Methanol in den Kontaktofen vordrängt worden sind, muss das Pumpen eingestellt und Zw.₂ von neuem mit Methanol gefüllt werden. Dies geschieht wie folgt:

Man schließt Ventil 3 (Zeichnung 2), öffnet langsam die Ventile 1 und 2 und stellt unter Ventil 1 ein 4 Ltr. fassendes Gefäß auf. Während der Druck im Kontaktofen konstant bleibt, fließt das Hg aus dem höher stehenden Zw.₂ nach Zw.₁ und verdrängt dabei das ganze Glykol über Auslassventil 1 nach aussen. Nunmehr wird Ventil 1 geschlossen und man füllt durch einen Trichter (T) 4 Ltr. CH_3OH in Zw.₂ ein, schließt das Ventil 2, schaltet die Pumpe ein und öffnet Ventil 3, sobald das Manometer an der Pumpe den Druck im Ofen erreicht hat.

Kontakttofen.

Der Kontaktofen (KO) stellt ein auf 700 at und 350° berechnetes N_3 -Rohr mit V_4A -Auskleidung dar. Er hat einen äusseren Durchmesser von 70 mm, einen inneren Durchmesser von 28 mm und eine Länge von 1500 mm. Sein Inhalt beträgt ungefähr 900 cm^3 . Die V_4A -Auskleidung wurde aus einem Vollrohr gebohrt, in das N_3 -Rohr eingeschoben und oben und unten ungebördelt. Die Maße des äusseren und inneren Durchmessers sind beim N_3 -Rohr 70×34 , bei der V_4A -Auskleidung 34×28 . Der Ofen wird elektrisch beheizt und ist in gleichen Abständen mit 3 Thermoelementen versehen. Methanol und Kohlenoxyd (bzw. N_2 beim Ausspülen der Apparatur) werden in den Kontaktofen von oben eingepresst. Sowohl die CO -Zuleitung nach dem Ofen, als auch die Ableitung des Ofens nach dem Abscheider 1 sind mit je einem Manometer versehen. Sie dienen zur Kontrolle des Kontaktprozesses und zeigen evtl. Undichtigkeiten bzw. Verstopfungen in

Kontaktöfen an.

Abscheider.

An den Kontaktöfen schliessen sich die Abscheider A_1 und A_2 an. Beide haben einen Inhalt von je 300 cm^3 . Die Abscheider sind aus H_3 , haben eine innere Kupferauskleidung und sind für einen Druck von 700 Atm. berechnet. Sie stehen über je ein Ventil und eine Gaswaschflasche (GWF) mit der Überdachleitung in Verbindung. Abscheider 2 ist über Ventile an CO - und N_2 -Leitung angeschlossen und mit Manometer sowie Kühlmantel versehen. Der Kühlmantel kann sowohl mit Sole wie mit Wasser gespeist werden.

Vorlage.

An Abscheider 2 schliesst sich eine mit Wasser kühlbare, drucklose Vorlage (V) aus Kupferblech an, die an die Überdachleitung angeschlossen ist.

Arbeitsweise der beschriebenen Essigsäureapparatur.

Man füllt den Ofen mit Kontakt, Zwischenbehälter 1 mit Hg, Zwischenbehälter 2 mit Methanol, Zulaufbürette mit Glykol, schliesst die Apparaturventile 3, 7, 8, presst 100 Atm. N_2 in den abgesperrten Apparaturzweig ein und prüft ihn bei 350° auf Dichtigkeit. Ebenso werden die Ventile 9 und 12 geschlossen und Abscheider 2 mit 200 Atm. N_2 auf Dichtigkeit geprüft. Ist alles dicht, so wird der N_2 aus den beiden Apparaturzweigen über die Ventile 8 und 9 langsam entspannt. Man schliesst die Ventile 3, 7, 8, presst in den abgesperrten Apparaturzweig mit dem Kontaktöfen 100 Atm. CO ein, heizt auf 350° auf und erhöht durch Nachpressen von CO den dabei auf ~ 150 Atm. angestiegenen Druck auf etwa 280 - 290 Atm.. Nunmehr schaltet man die Pumpe ein und öffnet Ventil 3, sobald das Manometer an der Pumpe einen etwas höheren Druck anzeigt als im Kontaktöfen herrscht. Die durch die Pumpe in den Kontaktöfen geförderte Methanolvmenge darf $40 - 50 \text{ cm}^3$ nicht übersteigen. Durch die Methanolzufuhr wächst der Druck im Kontaktöfen und Abscheider 1 von 280 Atm. auf 310 - 320 Atm. an, übersteigt er

- / -

diesen Druck infolge ungleichmässiger Methanolzufuhr, so wird über Ventil 8 und Gaswaschflasche langsam Abgas gegeben. Als günstigste Arbeitsbedingungen ergaben sich bei der beschriebenen Rieselapparatur 300 Atm. und 350° bei einer Methanolzufuhr von 40 cm³ / Stä..

Sind 240 - 300 cm³ Methanol in den Kontaktofen hineingepumpt, so presst man auf Abscheider 2 100 Atm. CO auf, stellt die Pumpe ab, öffnet vorsichtig Ventil 7 und lässt das Reaktionsgut langsam von Abscheider 1 nach Abscheider 2 übergehen. Durch Aufpressen von CO in Abscheider 2 wird ein zu grosses Druckgefälle zwischen Abscheider 1 und Abscheider 2 vermieden. Nunmehr wird Ventil 7 geschlossen, der CO-Druck im Kontaktofen und Abscheider 1 auf 310 Atm. gebracht und die Pumpe wieder eingeschaltet usw. Aus dem mit Sole gekühlten Abscheider 2 wird der Druck bis auf wenige Atmosphären über Ventil 9 abgelassen und das Reaktionsprodukt über Ventil 12 langsam nach der mit Berdachleitung in Verbindung stehenden Vorlage herübergedrückt. Das Reaktionsprodukt wird aus Ventil 13 entnommen und kommt zur Untersuchung.

Katalysatoren:

Als Kontakte bei der kontinuierlichen Darstellung von Essigsäure in der Rieselapparatur wurden in Gegenwart von Halogenen, insbesondere J oder auch Br verwendet:

- 1.) Metalle der 5. und 6. Gruppe des periodischen Systems (wie V, Mo, Sb) auf Trägern (Kieselstränge, Tonscherben) oder in Griessform, aktiviert durch geringe Mengen von Ni, die in Form von 0,5 - 1 % Ni(CO)₄ oder NiJ₂ auch NiBr₂ dem in den Kontaktofen gelangenden Methanol beigemischt wurden.
- 2.) Metalle der 8. Gruppe des periodischen Systems, wie Ni oder Fe.

Das für die Reaktion unbedingt erforderliche Halogen, wie J oder Br, wurde im Falle von J in Form von CuJ und bisweilen zusätzlich in Form von NiJ₂ (siehe weiter oben) verwendet. Das CuJ wurde entweder auf den fertigen Metall-Trägerkontakt nachträglich aufgezogen, oder wenn das Metall wie im Falle von V^x) jeweils in Griessform vorlag allein auf den Träger gebracht und nach

x) V wurde nur deshalb in Griessform verwendet, weil es sich nur im Lichtbogen mit H₂ zu Metall reduzieren lässt.

Umrechnung der Gewichtsverhältnisse CuJ-Trägerkontakt (mit durchschnittlich 3-7 % J): V₀₂ 1:1 in Volumenverhältnisse, was jeweils 87 Vol. % CuJ-Trägerkontakt und 13 Vol. % V ergab, im Ofen abwechselnd mit V geschichtet.

So wurde das Ofenvolumen von 900 cm³ in 9 Abschnitte à 100 cm³ unterteilt, von denen jeder 2 Schichten mit je 13 cm³ V und 87 cm³ CuJ auf Träger enthielt.

Die zusätzliche Verwendung von J in Form von 0,5 - 1 % NiJ₂ in Methanol wurde aus folgenden Gesichtspunkten eingeführt:

Das in CuJ gebundene J wird mit der Zeit von dem Träger, sowohl als freies J wie auch in Form von CuJ, allmählich weggespült und lässt sich im Kontaktschlamm wieder finden. Da nun bei Verwendung der Metalle der 5. und 6. Gruppe des periodischen Systems dem Methanol, zwecks deren Aktivierung, laufend 1 % Ni(CO)₄ zugegeben werden, das J sich aber mit Ni(CO)₄ zu reinstem NiJ₂ umsetzt, lag der Gedanke nahe, den für die Reaktion erforderlichen J- und Ni-Spiegel im Methanol dadurch zu erhalten, dass man dem zur Katalyse verwendeten Methanol soviel Ni(CO)₄ und J zugab, dass eine 0,5 - 1 %ige NiJ₂ Methanollösung entstand; nach dem Vorbild der NiJ₂- wurde auch die NiBr₂-Methanollösung bereitet. Tabelle 13 enthält einige Beispiele aus der Reihe der in der beschriebenen Rieselapparatur durchgeführten kontinuierlichen Essigsäureversuche mit näheren Angaben über Versuchsbedingungen, Ausbeuten und Kontakte. Die Diagramme 1 - 6 stellen die Ergebnisse dieser kontinuierlichen Essigsäureversuche graphisch dar und charakterisieren durch je 3 Kurven den Gehalt der alle 6 Stunden aus der kontinuierlich arbeitenden Apparatur entnommenen Austräge an freier Essigsäure, Ester und Gesamtessigsäure.

Vergleicht man nun die Ausbeuten der kontinuierlichen Essigsäureversuche (Tabelle 13) mit denjenigen der bereits geschilderten diskontinuierlichen Versuche, so ergibt sich, dass die kontinuierlichen Versuche im Durchschnitt nur die Hälfte der Ausbeute der diskontinuierlichen Versuche erreichen. Wenn man aber berücksichtigt:

- 1.) dass die in den Kontaktöfen eingefüllten Kontakte eine Lebensdauer von 14 Tagen und, wie neue Versuche zeigten, viel länger (bis zu 5 Wochen) haben, das den Methanol in geringen Mengen zugesetzte $Ni(CO)_4$ bzw. NiJ_2 aber laufend wiedergewonnen und dem Prozess wieder zugeführt werden kann;
- 2.) dass der Gehalt an freier Essigsäure in den Austrägen aus korrosionstechnischen Gründen 30-40 % bei Verwendung der zur Verfügung stehenden Stähle gar nicht übersteigen darf.
- Dann sind die niedrigeren Ausbeuten der kontinuierlichen Versuche kein Nachteil, sondern erwünscht.

Es wäre wünschenswert, dass die Austräge bei den kontinuierlichen Essigsäureversuchen laufend 20-30 % freie Essigsäure enthielten.

Zusammenfassung:

Es werden Angaben gemacht über die günstigsten Temperatur- und Druckbedingungen, über Korrosion und Einfluss des Autoklavenwerkstoffs bei der Essigsäuresynthese aus Methanol und Kohlenoxyd.

Weiter wurde festgestellt, dass Metalle der 5. und 6. Gruppe des periodischen Systems bei Spuren von Ni und in Gegenwart von kleinen Mengen von Halogenen die beschriebene Essigsäuresynthese ebenso gut katalysieren können wie ein ausgesprochener Ni-Katalysator mit einem Halogen.

Es wird anhand von Diagrammen und Tabellen gezeigt, dass die kontinuierliche Essigsäuresynthese aus Methanol + CO mit Metallen der 5., 6., 7. Gruppe des periodischen Systems als Katalysatoren und in Gegenwart von Halogenen Austräge liefert, die 10-30 % freie Essigsäure, 10-50 % Gesamtesigsäure (darin ist auch die in Ester gebundene Essigsäure eingeschlossen) und 10-40 % Ester enthalten.

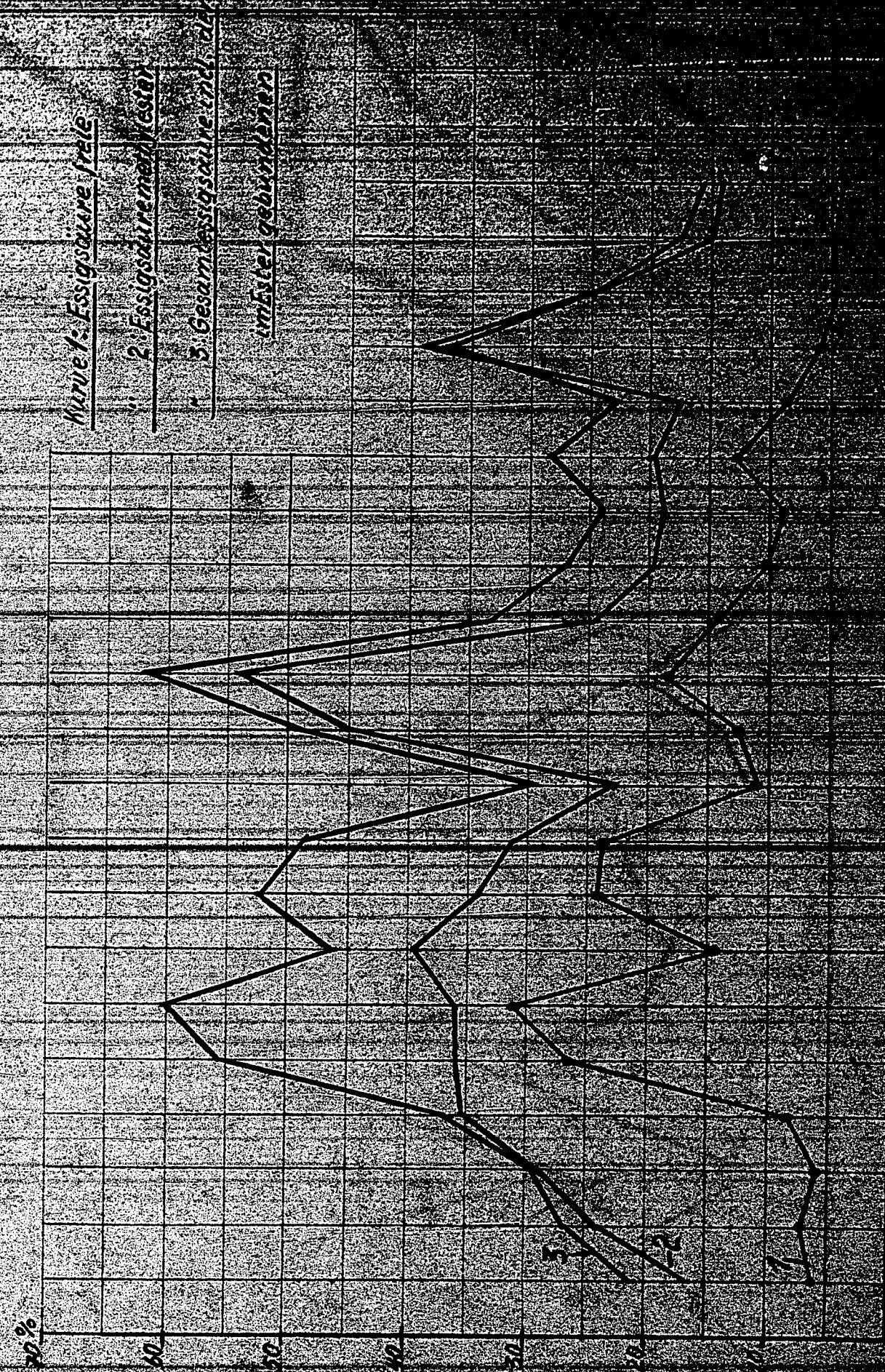
Die Metallkontakte der 5. u. 6. Gruppe zeigten eine Lebensdauer bis zu 5 Wochen (z.B. V) und länger, wurden jedoch durch geringe Mengen von NiJ_2 bzw. $NiBr_2$ angeregt.

Zur Zeit wird an der Frage gearbeitet, das als Anregungsmittel dem Methanol in geringen Mengen zugesetzte NiJ_2 durch $NiBr_2$ zu ersetzen.

M. J. J. J. *K. Köpfer*

Verf. Nr. 1 in der kontinuierlich arbeitenden Essigsäureapparatur

Diagramm 1



L. O. Farnebach und A. Köpfer
14.6.12

W. Weber

W. Weber

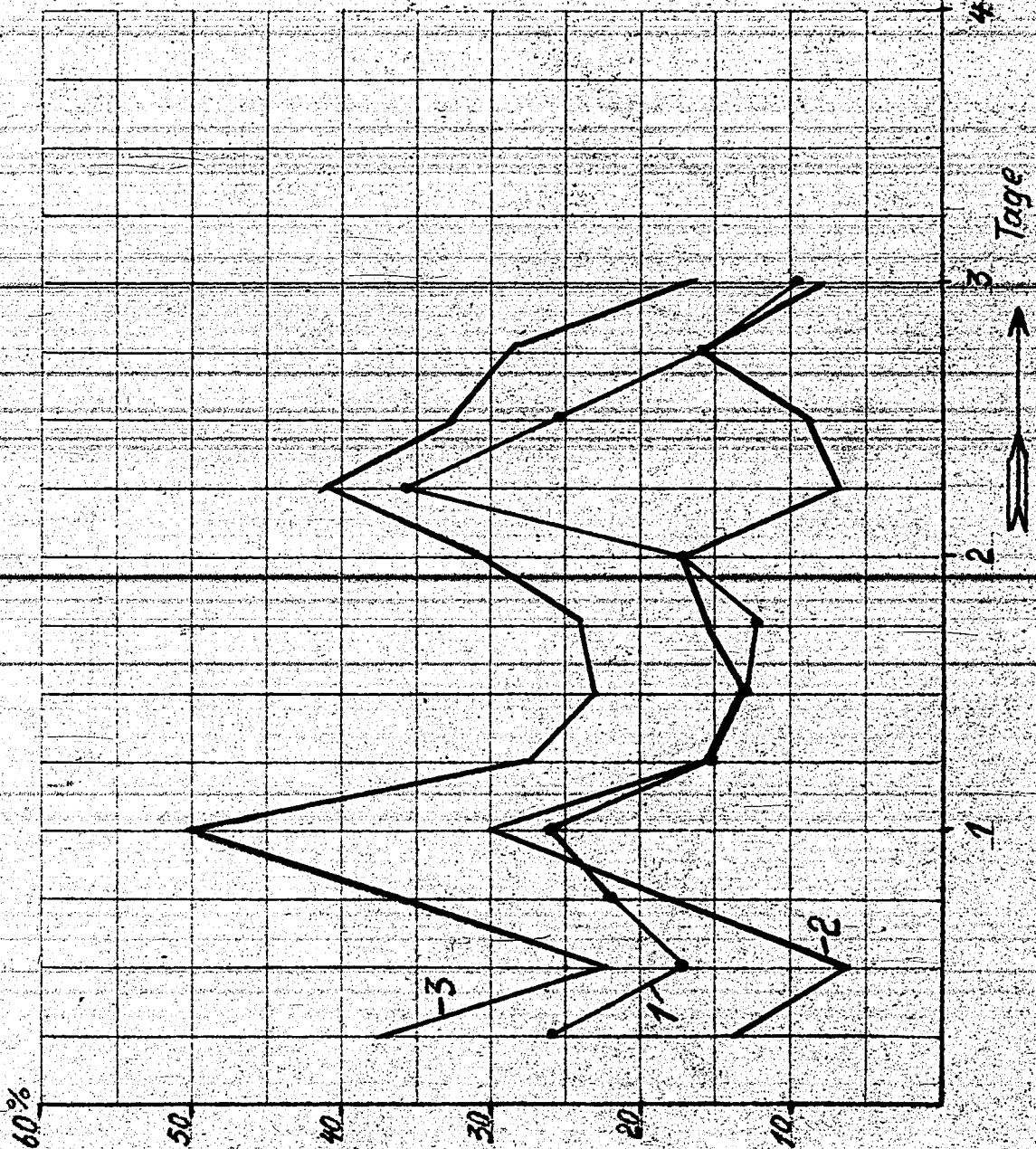
W. Weber

Ves. Nr. 15 in der kontinuierlich arbeitenden Essigsäureapparatur

910000485

Diagramm Nr. 2

Kurve 1: Essigsäure freie.
" 2: Essigsäuremethylester
" 3: Gesamte Essigsäure incl.
der im Ester gebundenen.



I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen am Rhein
Tag 2. 6. 42. Name P. Weber

Meßst.

Dr. v. Kutschera
Urheberrechtsschutz nach D.N. 34

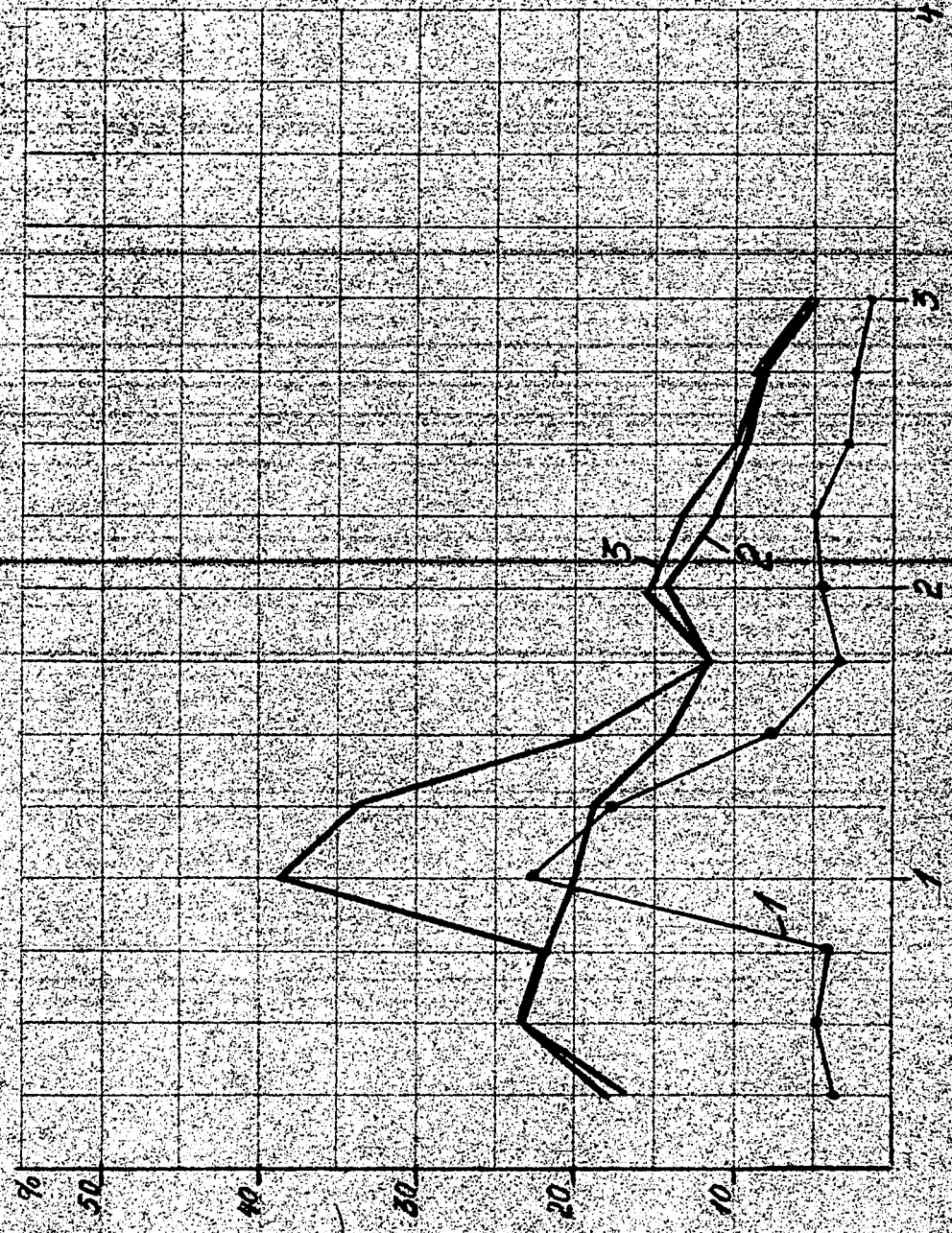
HL 2824-sk

910000486

Versuch Nr 19 in der kontin. arbeitenden Essigsäureapparatur.

Diagramm Nr 3.

Kurve 1: freie Essigsäure
" 2: Essigsäuremethylester
" 3: Gesamtes Essigsäure
incl. der im Ester gebundenen



I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen am Rhein
Tag 2. 6. 42 Name P. Waber

Meßt. —
Dr. v. Kuteponz
Urheberrechtsschutz nach DIN 34

HL 2825 sk

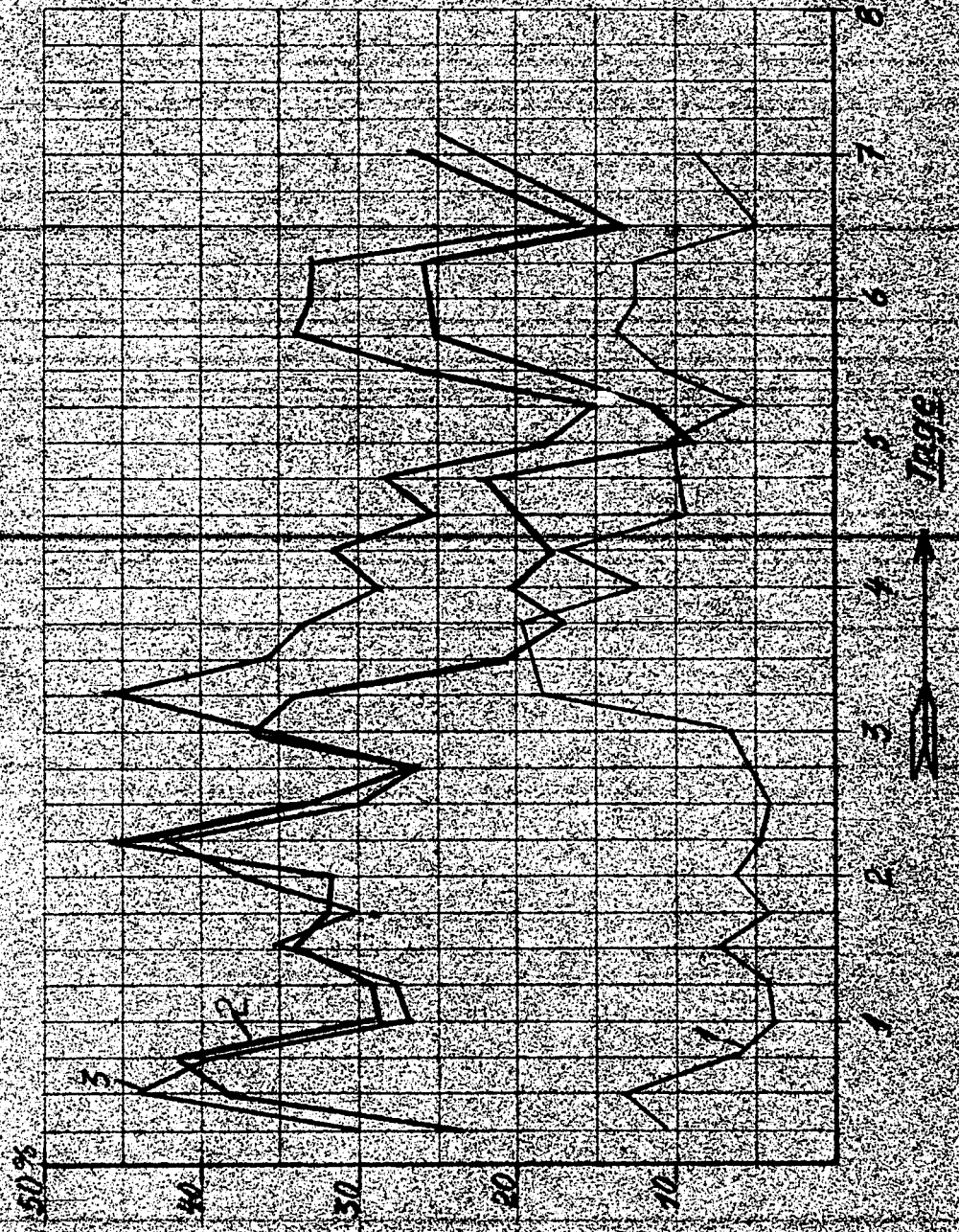
-5k

910000487

Verf. Nr. 25 in der kontinuierlich arbeitenden Essigsäureapparatur

Diagramm M4

Kurve 1: freie Essigsäure
" 2: Essigsäuremethylester
" 3: Gesamtesäure
incl. der im Ester gebundenen



I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen am Rhein
Verf. Nr. 25
Name: P. Leber

M.H.

Dr. v. Hutepan
Verfahrensbüro, Post 211 9

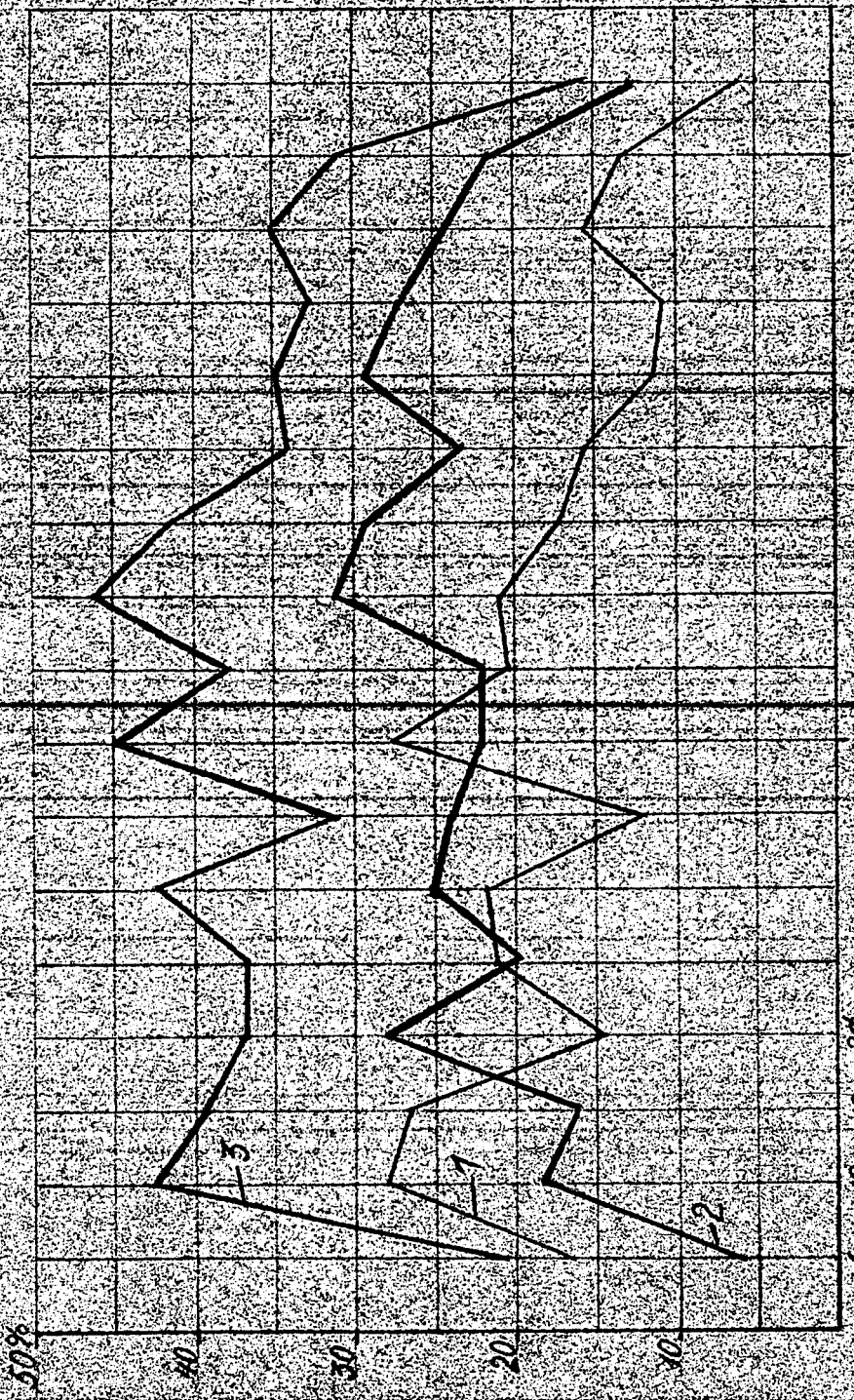
H. 2826-54

1299

Vers. Nr. 26 in der kontinuierlich arbeitenden Essigsäureapparatur

Diagramm Nr. 5

Kurve 1: freie Essigsäure
2: Essigsäuremethylester
3: Gesamtsäurestärke
und Methylestergehalt



6 12 18 24
1
2
3
4
5 Totalgehalt

910000488

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen am Rhein
19. 2. 42 Hans F. Weber

Name

Dr. v. Hartmann

H-2827-54

Vers. Nr. 29 in der Kammer mit ein arbeitsendem Essigsäureapparat

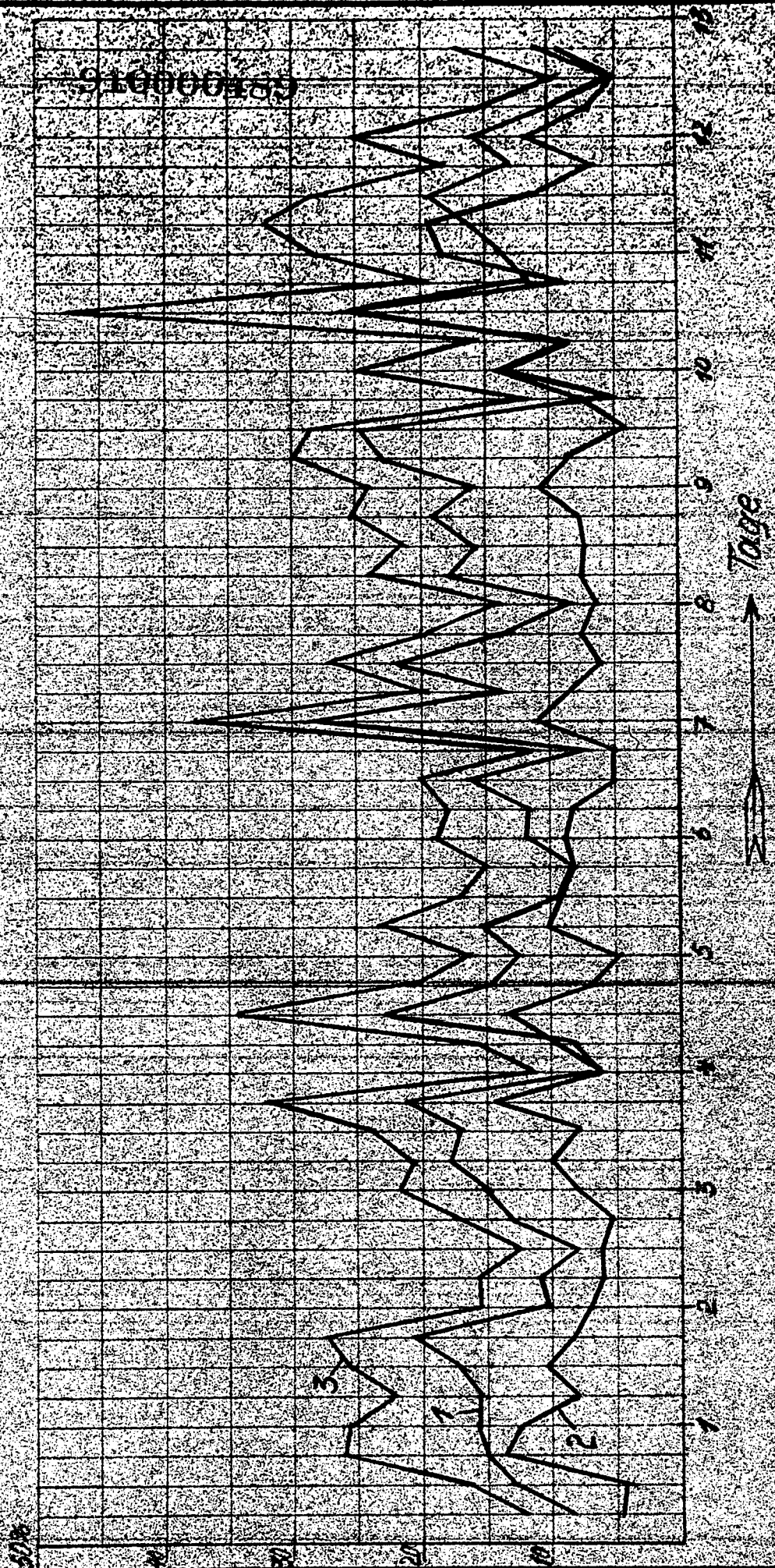
kurze 1. freie Essigsäure

" 2. Essigsäuremethylester

" 3. Gesamtes Essigsäure

und der im Ester gebundene

Diagramm Nr. 6



I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen am Rhein
Tag 2.6.42 Name Pflücker

Maßstab

Dr. v. Huttenloper
Lehrstuhl für Analytische Chemie

HL 2628-SK

Einfluss der Temperatur auf die Essigsäure- und Essigsäuremethyl esterausbeute.

Vers.Nr.:	Werkstoff d. Bombe	Katalysator in g	Methanol in g	Temperatur °C	Druck in Atm.	Vers. Dauer in Std.	Austrag in g	SZ	% CH ₃ COOH im Austrag	EZ	% CH ₃ COCH ₃ im Austrag	Gesamt -CH ₃ COOH % Gehalt im Austrag incl. der im Ester gebundenen Säure.
326	Cu-Bombe Nr. 15	10 g Ni PIV. 3 g Cu J	100	240	200	24	90	5	0,5	200	26,3	22
329	"	"	"	260	"	"	100	27	3,0	260	35	31,3
335	"	"	"	270	"	"	120	533	57	177	23	76
343	"	"	"	290	150	"	110	680	73	125	16,5	86
346	"	"	"	310	200	"	110	608	65	182	24	84,4
352	"	"	"	330	"	"	122	575	62	171	22,6	80,0
357	"	"	"	350	"	"	100	453	48,5	218	30,0	72,7
361	"	"	"	370	"	"	"	485	51,6	2	0	51,6

Die erhaltenen Werte unter "Gesamtesäure im Austrag" angeführten Werte lassen sich mit Hilfe folgender Formel in die effektiven Essigsäuremethyl ester umrechnen:

$$\frac{\text{Gesamtesäure im Austrag} \cdot 100}{\text{Gesamtesäure} + (\% \text{ Gesamtesäure} \cdot 0,533)}$$

(100-% Gesamtesäure) + (% Gesamtesäure) 0,533

C. 533 ist der bei Umrechnung von Essigsäure in Methanol erforderliche Faktor. Man erhält die effektive Essigsäuremethyl ester annähernd, wenn man bei einem Gesamtesäuremethyl ester von 35-77% bei einem von 10-35% und 77-95% bei einem von 0-10% und 95-100% rund 0-8 Prozente in Abzug bringt.

910000430

Tabelle 2

Essigsäureversuche in der -Ag - Senbe.

Vers. Nbr.	Merkmale d. Bombe	Katalysator in g	CH ₃ OH in g	Temp. °C	Druck in Atm	Dauer in Std.	Fülls. ger. brenn. in g	In d. Ver- lagte kopf- sierte (CH ₃) ₂ O - Menge	SZ	%-Gehalt CH ₃ COOH im Aus- trag	EZ	%-Gehalt CH ₃ COOH im Aus- trag	Ges. CH ₃ COOH %-Geh. im Aus- trag, d. in Ester geb.	% H ₂ O 1. Aus- trag	% CH ₃ OH umgesetzt in CH ₃ COOH (inol. d. i. Ester geb.)	% CH ₃ OH umgesetzt in freie CH ₃ COOH	% CH ₃ OH umgesetzt in Ester	% CH ₃ OH umgesetzt in (CH ₃) ₂ O	Bemerkungen:
1	Silber	7 g Ni ₂	500	200	200	72	300	nicht bestimmt	142	15,2	250	33	42	31	13,5	4,9	17,2	-	
2	"	"	"	"	"	"	133	140	109	11,7	82	11	21	31	3,0	1,7	2,5	41	
3	"	25 g Ni ₂ 50 g Raney-Ni	"	"	"	28	80	250	40	4,2	45	6	5,2	nicht bestimmt	1,0	0,4	0,9	50	
4	"	10 g Pb ₂ 50 g Raney-Ni	"	"	"	72	430	gering	10	1,1	166	25	21	7,5	9,6	0,5	15,0	gering	

910000491

Darstellung von Essigsäure aus $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$ in Gegenwart von CuJ und Ni als Katalysatoren.

Verf. Nr.	Verkeimstoff der Bombe	Katalysator in g	CH_3OH in g	Temp. ratur $^{\circ}\text{C}$	Druck Atm.	Verwe. dauer 1 Std. in g	Beben- ausstrag in g	SZ CH_3COOH % Geh. in 1. Aus- trag	EZ CH_3COOH % Geh. in 1. Aus- trag	CH_3COOH % Geh. in Ausstrag	Gesamt CH_3COOH % Geh. in 1. Aus- trag (incl. d. in Ester ge- bundenen)	Bemerkungen
30	V ₄ A-D-8.13	50 g Kont. CuJ auf Strängen (5,4% Cu, 4,8% J) + 10 g Ni Grisee	100	295	200	41	100	500	257	34	82	
37	" " " " " " " " " " " "	40 g CuJ auf Strängen (4,8% J, 5,4% Cu) + 10 g Ni Grisee	100	295	200	50	125	765	60	6	90,5	61 % Alkohol wurden in Essigsäure umgesetzt (die im Ester gebundene mitberkeimlicht)
58	RA ₂ SB	30 g Kontakt Nr. 7949 (Dr. KRÖPER)	100	296	200	20	100	6,3	186	25	20,6	
62	RA ₂ Schüttel- bombe	30 g CuJ auf Strängen (5,4% Cu, 4,8% Jod) + 10 g Ni Grisee	100	295	200	45	100	37	213	26	27	
65	" " " " " " " " " " " "	30 g CuJ auf Strängen (4,8% Cu, 4% Jod) + 10 g Ni Grisee	100	295	200	52	geringe Mengen (undicht)	5	164	22	18	
116	V ₄ A-D-8.35	30 g CuJ auf Strängen (6,3% Cu, 6,3% J) + 10 g Ni Grisee	100	296	185	24	65	675	160	21,2	90	
169	" " " " " " " " " " " "	30 g CuJ auf Strängen (6,3% Cu, 6,3% J) + 10 g Ni	100	295	195	"	80	540	145	19	84	
174	" " " " " " " " " " " "	30 g CuJ auf Strängen (6,33% Cu, 6,5% J) + 10 g Ni Grisee	100	296	190	"	100	797	50	7	91	
176.41	" " " " " " " " " " " "	dto.	100	296	185	"	100	627	140	16,5	82	
210	" " " " " " " " " " " "		100	296	200	"	70	762	52	7	67	
18.7.41	" " " " " " " " " " " "		100	296	200	"	70	762	52	7	67	
257	" " " " " " " " " " " "		100	296	200	"	70	762	52	7	67	
6.8.41	" " " " " " " " " " " "		100	296	200	"	70	762	52	7	67	

910000492

Vers. Nr.	Merkestoff der Bombe	Katalysator in g	CH ₃ OH in g	Temperatur °C	Druck Atm	Vers. dauer i. Std.	Bomben- austrag in g	SZ	CH ₃ COOH % Geh. i. Aus- trag	EZ	CH ₃ COOCH ₃ % Geh. im Austrag	Gesamt CH ₃ COOH % Geh. i. Aus- trag (incl. d. im Ester ge- bundenen)	Bemerkungen!
254	V ₄ A-D-B-36	30 g CuJ auf Strängen (5,8% Cu, 6,9% J) + 5 g H ₂ O + 10 g Ni Gr.	100	234	200	24	50	510	87	58	7,0	95	
20.8.41	"	ito.	100	295	200	"	90	755	82	-	-	92	
276	"	ito.	100	295	200	63	100	373	40	202	27	62	Vorlage etwas Ni(CO) ₄
4.9.41	"	ito.	100	295	200	63	100	373	40	202	27	62	% Alk. umgesetzt in Essigsäure 33%
27	Cu D-B	20 g CuJ Ni-Kontakt auf Strängen	100	295	200	63	100	373	40	202	27	62	" " "freie "
31	"	50 g Kont. CuJ auf Strängen (4,5% Cu, 4,8% J) + 10 g Ni Griess	"	"	"	41	103	320	35	225	30	59	" " "Este "
36	"	40 g CuJ auf Strängen (4,8% J, 4,5% Cu) + 10 g Ni Griess	"	"	"	46	100	241	20	296	39	57	% Alk. umgesetzt in Essigsäure 30%
38	" 10 a	10 g CuJ 5 g Ni Griess	"	"	"	50	"	355	38	241	32	64	Vorlage 15 gJ dabei viel Ni(CO) ₄
39	"	Kontakt wieder verwendet 7. Vers. 38 + 5 g Ni Gr.	"	"	"	85	"	137	15	208	28	37,7	% Alk. umgesetzt in Essigsäure 34%
40	Cu D-B 13	50 g Cu ₇ Ni, J auf Strängen (5,1% Cu, 11,6% Ni, 0,8% J)	"	"	"	28	90	82	9	205	34	36	Vorlage nichts
43	Cu D-B 10	10 g CuJ 5 g Ni Griess	"	"	"	100	120	154	15	220	30	39	Vorlage geringe Mengen
57	2 Ltr. CuD-B-50 g Cu, J, Ni, Cd-Kontakt auf Strängen 6% Cu, 4% J, 10,6% Ni, 3,5% Cd, 10 g Ni Griess	"	"	"	"	28	Geringe Mengen (undicht)	275	30	407	54	74	

910000493

3

Vers. Nr.	Verkstoff der Bombe	Katalysator in g	CH ₃ OH in g	Temp. für C	Druck in Atm.	Vers. dauer in Std.	Bomben- ausstrag in g	SZ	CH ₃ COOH %-Geh. i. Aus-trag	EZ	CH ₃ COOCH ₃ %-Geh. im Ausstrag	Gesamt CH ₃ COOH %-Geh. i. Aus-trag (incl. d. im Ester ge-bundenen)	Bemerkungen:
195 2.7.41	1 Ltr. Cu D-8 14	30 g CuJ auf Strängen (6,35% Cu; 6,5% J) + 10 g Ni	100	290	200	24	50	445	47	245	33	73	Vorlage nichts.
200 7.7.41	"	dto.	"	"	"	15	50	108	14	250	33	41	"
202 8.7.41	"	dto.	"	"	"	20	20	244	26	386	51	67	Anstrag von Kontakt aufgegeben.
209 15.7.41	1 Ltr. Cu D-8 12	dto.	"	"	210	24	60	77	8	261	34,5	36	
211 17.7.41	1 Ltr. Cu D-8 14	30 g CuJ auf Strängen (6,3% Cu; 5,3% J) + 10 g Ni Gries	"	"	195	24	70	115	12	350	46	50	
213 18.7.41	1 Ltr. Cu D-8 19	dto.	"	289	200	24	100	380	41	245	33	67	
238 9.8.41	1 Ltr. Cu D-8 14	30 g CuJ auf Strängen (5,8% Cu; 6,9% J) 10 g Ni Gries; 5 g H ₂ O	"	"	"	24	80	590	63	140	18	78	Durch Wasserzusatz Esterbildung gegenüber Vers. 241 zurückgeführt.
241 11.8.41	1 Ltr. Cu D-8 19	dto. ohne H ₂ O	"	"	"	24	50	164	16	282	37	46	
255 20.8.41	1 Ltr. Cu D-8 14	30 g CuJ auf Kieselsträngen (5,8% Cu; 6,9% J) + 10 g Ni Gries	"	"	"	24	100	575	40	250	33	67	
256 20.8.41	1 Ltr. Cu D-8 19	dto.	"	"	"	"	"	210	22	332	44	58	

910000495

zu Tabelle 3

Vers. Nr.	Verkeff der Bombe	Katalysator in g	CH ₃ OH in g	Temp. natur °C	Druck atm	Vers.-dauer i. Std.	Bomben-austrag in g	SZ	CH ₃ COOH X-Beh. i. Aus-trag	CH ₃ COOCH ₃ X-Beh. in Austrag	Gesamt CH ₃ COOH X-Beh. (inkl. d. im Ester gebundenen)	Bemerkungen:
277	Ltr. Cu D-8 14	30 g CuJ auf Kieselsträngen (5,6% Cu; 6,9% J) + 10 g Ni Griceo	100	202	190	24	80	362	39	278	69	
4.9.41	"											
304	"	30 g CuJ auf Strängen (5,9% Cu; 6,9% J) + 10 g Ni	"	290	200	24	75	457	47	255	74	
15.9.41	"											
305	"	19 dte.	"	"	"	24	100	697	75	110	86	
15.9.41	"											
317	"	14 0,05 g Ni PIV.	"	"	260	24	"	56	6	320	40	ohne Jod I.
24.9.41	"											
318	"	19 dte.	"	289	"	24	"	4	0,4	85	9,6	" "
24.9.41	"											
328	"	14 10 g Ni PIV.; 5 g CuJ	"	260	210	24	110	116	15	250	39	CuJ in Pulverform, gegenüber CuJ auf Strängen, schlechtere Ausbeute
1.10.41	"											
329	"	19 dte.	"	"	200	24	100	27	2,9	966	51	" "
1.10.41	"											
340	"	19 dte.	"	291	180	24	110	690	75	125	86	
6.10.41	"											
374	"	14 7 g Ni Jodid	"	299	200	24	120	640	68	140	83	
18.11.41	"											
379	"	14 dte.	80	282	195	24	"	385	41	260	70	
29.11.41	"											
380	"	38 dte.	"	295	225	24	110	161	17	405	61	
29.11.41	"											
381	"	14 Kontakt wurde nicht eingefüllt, nur CH ₃ OH/vorhergehender Vers. 379	"	292	195	24	100	144	15,5	443	63	beide Vers. zeigen das selbste Nachlassen der Bombenausbeute beim Fehlen des NiJ ₂ -Kontaktes
1.12.41	"											
382	"	38 Kontakt wurde nicht eingefüllt, nur CH ₃ OH/vorhergehender V. 380	"	295	220	24	80	6	0,7	42	5,2	
1.12.41	"											

910000496

zu Tabelle 3

Vers. Nr.	Verkeff der Bombe	Katalysator in g	CH ₃ OH in g	Temp. in °C	Druck in Atm	Vers.-dauer in Std.	Bomben-austrag in g	SZ	CH ₃ COOH % Geh. i. Aus-trag	EZ	CH ₃ COOCH ₃ % Geh. im Austrag	Gesamt CH ₃ COOH % Geh. (inkl. d. im Ester gebunden)	Bemerkungen:
277	1 Ltr. Cu D-B	14	100	292	190	24	50	362	39	278	57	69	
4.9.41		30 g CuJ auf Kieselsträngen (5,8% Cu; 6,9% J) + 10 g Ni Grisee											
304	"	19	"	290	200	24	75	457	47	255	34	74	
15.9.41		30 g CuJ auf Strängen (5,8% Cu; 6,9% J) + 10 g Ni											
305	"	19	"	"	"	24	100	697	75	110	14	86	
15.9.41		dto.											
317	"	14	"	"	260	24	"	56	6	320	42	40	ohne Jod I
24.9.41		0,05 g Ni Piv.											
318	"	19	"	289	"	24	"	4	0,4	85	11	9,6	" "
24.9.41		dto.											
328	"	14	"	260	210	24	110	116	13	250	33	39	CuJ in Pulverform, gegenüber CuJ auf Strängen, schlechterer Ausbeute
1.10.41		10 g Ni Piv.; 5 g CuJ											
329	"	19	"	"	200	24	100	27	2,9	966	35	31	" "
1.10.41		dto.											
340	"	19	"	291	190	24	110	690	73	125	17	86	" "
6.10.41		dto.											
374	"	14	"	269	200	24	120	640	68	140	18	83	
18.11.41		7 g Ni Jodid											
379	"	14	80	292	195	24	"	385	41	260	34	70	
29.11.41		dto.											
380	"	38	"	295	225	24	110	161	17	405	33	61	
29.11.41		dto.											
381	"	14	"	292	195	24	100	144	15,5	443	59	63	beide Vers. zeigen das schnelle Nachlassen der Bombenausbeute beim Fehlen des Ni ₂ Kontaktes
1.12.41		Kontakt wurde nicht eingefüllt, nur CH ₃ OH/vorhergehender Vers. 379											
382	"	38	"	295	220	24	80	6	0,7	42	5,5	5,2	
1.12.41		Kontakt wurde nicht eingefüllt, nur CH ₃ OH/vorhergehender V. 380											

91000496

Tabelle 4

Untersuchung der Korrosionsfestigkeit verschiedener Metalle u. Legierungen gegenüber Essigsäure unter deren Darstellungsbedingungen.

auf Korrosion untersuchte Legierungen	Autoklavmaterial	Gew. der Probe in g	Oberfl. der Probe in cm ²	Str.	Einwirkungs-dauer der Korrosion in Tage	SZ des Bomben-inhalts	% CH ₃ COOH i. Bomben-inhalt	VZ	Temp. °C	Druck Atm.	Absolute Abnahme der korrod. Probe in g	Gewichtsabnahme umgerechnet auf 1 dm ² / Tag	Tage bis zur Auflösung einer Bohrung von 1 mm-
V ₂ A	V ₂ A.S.B.	10,03	8,92	96	4	90	56	199	200	200	0,115	0,517	240
V ₄ A	V ₄ A.S.B.	7,78	8,33	15	0,62	653	70	-	255	200	0,08	1,55	40
V ₄ A	D.B. mit Cu-Auskleidung	7,57	8,28	63	2,6	573	40	573	"	"	0,055	0,256	297
V ₄ A	V ₄ A. D.B.	7,41	8,23	41	1,7	500	54	757	"	"	0,005	0,036	2110
V ₄ A	D.B. mit Cu-Auskleidung	7,358	8,22	41	1,7	328	35	553	"	"	0,006	0,05	1520
V ₄ A	V ₄ A. S.B.	7,618	8,30	94	3,9	653	70	-	"	"	0,6	1,85	41
V ₄ A	D.B. mit Cu-Auskleidung	12,21	9,5	46	1,9	241	26	527	"	"	0,015	0,083	515
V ₄ A	V ₄ A. D.B.	12,41	9,55	46	2,0	785	24	845	"	"	0,08	0,42	187
V ₄ A	D.B. mit Cu-Auskleidung	12,06	9,5	28	1,17	12	8,8	337	"	"	0	0	∞
RM 1	V ₄ A. S.B.	7,85	8,32	72	3	653	70	-	"	"	2,00	8	96
RM 2	V ₄ A. S.B.	8,329	8,44	9	0,37	"	70	-	"	"	0,165	5,3	14
Cu (Handelelektrode)	D.B. mit Cu-Auskleidung	8,614	8,2	72	3	"	70	-	"	"	0,014	0,057	1580
Cu + 15% Mn	dto.	9,07	8,4	"	"	"	"	-	"	"	0,041	0,165	527
Cu + 20% Mn	dto.	9,65	8,5	"	"	"	"	-	"	"	0,414	1,62	52
Cu 50 (Handelelektrode)	dto.	10,02	8,5	30	1,25	"	"	-	"	"	0,003	0,082	3200
Cu + 3% Mn	dto.	8,26	8,2	"	"	"	"	-	"	"	0,0115	0,1123	780

910000497

zu Tabelle 4

II.

auf Korrosion untersuchte Legierungen	Autoklavmaterial	Gew. der Probe in g	Oberfl. der Probe in cm ²	Einwirkungszeit für Korrosion in Tage	SZ des Bombeninhalts	% CH ₃ COOH l. Bombeninhalt	VZ	Temp. °C	Druck atm	Absolute Gew. Abnahme der korrod. Probe in g	Gewichtsabnahme umgerechnet auf 1 dm ² / Tag	Tage bis zur Auflösung einer Schicht von 1 mm
Cu + 15 Mn	D.B. mit Cu-Auskleidung	8,61	6,28	30	653	70	-	295	200	0,02	0,193	50
Cu + 20% Mn	"	8,78	6,35	"	"	"	-	"	"	0,152	1,45	58
RE 1610 71	RA 2 S.B.	9,62	6,78	72	"	"	-	"	"	3,1	11,75	6,5
V 17 FE "	"	7,2	6,16	"	"	"	-	"	"	2,63	10,75	7,1
F F 30 "	"	7,24	6,16	"	"	"	-	"	"	3,11	12,68	6,0
R E 2810	V A S.B.	7,135	6,2	12	"	"	-	"	80	0,12	2,92	25
R E 1710 S	"	7,285	6,17	12	"	"	-	"	"	0,04	0,08	78
FF 128	"	7,12	6,13	12	"	"	-	"	"	0,15	3,72	21
Tantal	"	1,574	1,571	44	"	"	-	"	200	0	0	50

910000498

Tabelle Nr. 5

Versuche mit Dimethyläther.

Versuch Nr.	Bomben-Werkstoff	Katalysator in g	(CH ₃) ₂ O in g	Temperatur in °C	Druck Atm	Dauer Std.	Austrag in g	SZ	% CH ₃ COOH i. Austrag	EZ	% CH ₃ COOCH ₃ im Austrag
17	Ag - S.B.	35 g Raney Ni, 18 g NiJ ₂	322	200	200	72	50	39	4,2	118	15,6
27	V ₄ S.B.	10 g Ni-Späne 10 g V ₂ A-Späne 4 g J	80	"	"	61	20	4	0,4	130	17,2
28	"	10 g Ni-Späne 10 g V ₂ A-Späne 1 g J	"	"	"	45	20	71	7,6	379	50
29	RA 2 S.B.	dto.	"	"	"	47	15	15	1,6	286	38
30	V ₄ S.B.	dto.	"	"	"	-	20	2,7	0,3	217	28,7

910000499

Tabelle 6

Darstellung von CH_3COOH aus $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$ in Gegenwart von CuJ + Co als Katalysatoren.

Vers. Nr.	Markenart der Bombe	Katalysator in g	Angesetztes CH_3OH in g	Temp. in $^{\circ}\text{C}$	Druck Atm	Vers. Dauer Std.	Bombenlasttrag in g	SZ im Ausstrag	CH_3COOH % Geh. im Ausstrag, berechnet aus der SZ	EZ	H_3COOCH_3 % Geh. im Ausstrag, berechnet aus der EZ	Ges. CH_3COOH % Geh. i. Ausstrag (inkl. d. im Estor gebundenen)	Bemerkungen
81	RA 2 S.B.	20 g CuJ auf Strängen (4,5% Cu; 2,9 g J) 10 g Raney-Co.	60	260	200	18	12	5	0,5	50	7	6,5	
86	RA 2 "	8 g CuJ + 10 g Co Plv.	50	290	210	42	20	60	6,4	135	18	21	
83	2 Ltr. Cu D. B.	30 g CuJ auf Strängen (4,5% Cu; 2,5% J) 10 g Co Plv.	100	295	200	33	30	222	24	350	47	62	
87	1/4 Ltr. Cu D. B.	8 g CuJ 10 g Co Plv.	50	232	210	34	15	116	11,7	236	32	38	
88	2 Ltr. Cu D. B.	30 g CuJ auf Strängen (4,5% Cu; 4,8% J) 10 g Co Plv.	100	300	205	27	geringe Mengen	246	15,6	496	66	69,6	Bombe undicht

910000500

7
Tabelle

Darstellung von CH_3COOH aus $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$ in Gegenwart v. Cu u. Mo als Katalysatoren.

Vers.Nr.:	Werkstoff d. Bombe	Katalysator in g	Ansatz- tes CH_3OH in g	Temp. °C	Druck Atm	Vers.- Dauer Std.	Bomben Aus- trag	CH_3COOH % Geh. im Austrag, ber. aus d. SZ	EZ	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ % Geh. im Austrag, ber. aus d. EZ	Ges. CH_3COOH % Geh. im Aus- trag (incl. d. Ester gebund.)	Bemerkungen:
115 30.4.1941	V.A. S.B.	10 g Mo PIV. 2 g J	60	282	210	24	15	53	30	4	9	91000501 Bombe wurde durch vorausgegan- nen Vers. mit Ni angeregt und hatte dabei 50% Gesamtessigsäure, in der Vorlage: 2 g. Im Austrag 0,19% CO als Carboxyl-
118 3.5.1941	V.A. D.B.	30 g CuJ auf Strängen (6,3% Cu; 6,3% J) + 10 g Mo PIV.	100	296	195	24	70	575	515	42	74	
120 5.5.1941	"	30 g CuJ auf Strängen (6,3% Cu; 6,3% J) + 10 g Mo PIV.	100	297	180	24	65	422	180	24	65	Bombe wurde bei dem zweitletzten Vers. mit Ni angeregt; in der gekühlten Vorlage: 2 g.
125 7.5.1941	"	dto.	"	300	105	24	95	700	160	21	92	Bombe wurde bei dem dritteletzten Vers. mit Ni angeregt; gekühlte Vorlage: ./.
128 9.5.1941	"	dto.	"	296	191	15	60	240	384	51	66	Bombe wurde bei dem vierletztten Vers. mit Ni angeregt; Vorlage: ./.
131 12.5.1941	"	dto.	"	295	185	24	80	735	152	20	95	Bombe bei dem fünfletztten Vers., mit Ni angeregt; Vorlage: ./.
134 14.5.1941	"	dto. + 5 g H_2O	"	296	196	24	53	476	224	30	75	Bombe bei dem 6.-letztten Vers. mit Ni angeregt; Vorlage: ./.
135 15.5.1941	"	dto.	"	"	"	24	50	520	176	16	69	B. b. d. 7. letzten Vers. mit Ni angeregt; Vorlage: ./.
136 19.5.1941	"	30 g CuJ auf Strängen (6,3% Cu; 6,3% J) + 10 g Mo PIV.	"	"	"	24	70	794	43	6	90	B. b. d. 8. letzten Vers. mit Ni er- angeregt; Vorlage: ./.

zu Tabelle 7:

III.

Vers.Nr.:	Werkstoff d. Bezbe:	Katalysator in g	Anges. CH_3OH in g	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Druck, atm.	Verweilzeit, min.	Bombenaustrag, g	CH_3COOH %-Geh. in Austrag, bez. auf d. SZ	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ %-Geh. in Austrag, bez. auf d. EZ	$\text{Gee. CH}_3\text{COOH}$ %-Geh. in Austrag (incl. d. i. Ester gebundenen)	Bemerkungen:	
194 2.7.1941	V. A. D. B.	30 g CuJ auf Strängen (8,5% J; 6,5% Cu) + 10 g Mo Plv.	100	295	200	24	90	60	292	39	92	Bombe wurde bei dem letzten Vers. mit Ni angeregt (ungefähr 0,9% NiO ₂ im Austrag).
199 4.7.1941	"	dto.	"	"	"	24	00	53	260	35	81	B. w. b. d. 7. letzten Vers. mit Ni angeregt.
201 7.7.1941	"	30 g CuJ auf Strängen (6,35% Cu; 8,5% J) + 10 g Mo Plv.	"	"	"	15	70	48	280	37	78	B. w. b. d. 8. letzten Vers. mit Ni angeregt.
203 8.7.1941	"	dto.	"	"	"	7	70	10	380	50	51	" 9. "
205 9.7.1941	"	dto.	"	297	"	20	100	70	22	2,9	73	" 10. " Gehalt an CO im Austrag = 0,7%. Der Niederschlag im f. Austrag hatte folgende Zus.: Mo: 20%, Cu: 3,2%, Fe: 3,1%, Ni: 1,5% (J 6,5%).
206 11.7.1941	"	dto.	"	295	190	24	90	51	225	30	75	B. w. b. d. 11. letzten Vers. mit Ni angeregt.
207 14.7.1941	"	dto.	"	"	200	24	80	35	200	26	56	" 12. "
239 11.6.1941	"	30 g Mo, Cu, J-Kontakt auf Strängen + 5 g H ₂ O	"	"	190	24	100	31	273	37	61	Bombe wurde b. d. vorhergehenden Vers. mit Ni angeregt.
243 13.8.1941	"	dto.	"	"	190	24	90	51	208	58	72	" " 2. letzten Vers.
246 15.8.1941	"	dto.	"	293	220	24	80	17	193	26	23	" " 3. "
250 18.8.1941	"	30 g Mo, Cu, J-Kontakt auf Kieselsträngen (11,2 Mo, 3,9 Cu, 7,6 J)	"	294	250	24	60	6	-	-	0,7	" " 4. "

910000500

zu Tabelle 7

Vers.Nr.:	Werkstoff d. Bombe	Analysator in g	Angee. CH_3OH in g	Temp. $^{\circ}C$	Druck Atm.	Vers.-dauer Std.	Bombenaus- trag in g	SZ	CH_3COOH X-Geh. im Ausstrag, ber.aus d. SZ	EZ	CH_3COOCH_3 X-Geh. im Ausstrag, ber.aus d. EZ	Ges. CH_3COOH X-Geh. im Ausstrag (incl. der im Ester gebundenen)	Bemerkungen:
257 22.8.1941	V ₄ D.B.	30 g Mo-, Cu-, J-Kontakt auf Kieselsträngen (11,2% Mo, 3,9% Cu, 7,8% J)	100	296	200	24	90	726	76	96	13	89	Bombe wurde bei einem vorhergehenden Vers. mit Ni angeregt u. ergab dabei einen Ausstrag mit 92% Gesamtessigsäure.
260 25.8.1941	"	Kontakt von Vers. 257 wiederverwendet	"	295	"	24	110	825	89	30	4	92	B.w.b.d. 2.letzten Vers. mit Ni angeregt
267 27.8.1941	"	dto.	"	296	"	24	100	822	88	-	-	88	" 3. "
270 29.8.1941	"	dto.	"	241	210	24	90	48	5	270	38	36	" 4. "
7.2.1942 451	"	7 g Ni ₂ S ₃	"	"	220	24	60	620	66,5	65	8,6	73,2	Bombe wurde durch Vers. 451 mit Ni angeregt u. dann laufend mit immer frischen CuJ Kontakt unter allmählicher Abnahme der Essigsäureausbeute beschickt.
453	"	10 g MoJ 5 g CuJ	"	"	210	24	70	736	79,0	44	5,8	85,7	
455	"	dto.	"	"	190	24	70	756	79,0	109	14,4	90,7	
458	"	dto.	"	"	"	24	72	476	51,0	294	38,8	82,4	
461	"	dto.	"	"	"	24	60	295	32,0	305	40,3	64,3	
465	"	dto.	"	"	"	24	72	252	27	264	35	55,4	
467	"	dto.	"	"	210	24	76	113	12	212	28	35	Vorlage: 5 9
469	"	dto.	"	"	"	24	70	55	5,7	200	26,5	27,2	" 4 9
470	"	dto.	"	"	"	24	70	26	2,8	112	15	14,5	" 7 9
472	"	dto.	"	"	220	24	50	44	4,8	56	7,4	10,7	
474	"	dto.	"	"	230	24	50	19	2,0	47	6,2	7	

91000504

zu Tabelle 7

Vers.Nr.	Werkstoff d. Bombe	Katalysator in g	Angeg. CH_3OH in g	Temp. $^{\circ}C$	Druck Atm	Verdauerdauer Std.	Flüssiger Bogen benauertrag in g	SZ CH_3COOH Geh. im Ausstrag, ber. aus d. SZ	EZ CH_3COOH Geh. im Ausstrag, ber. aus d. EZ	CH_3COOCH_3 Geh. im Ausstrag, ber. aus d. EZ	Eas. CH_3COOH Geh. inol. der im Ester gebundenen)	Bemerkungen:
98 15.4.41	2 Ltr. Cu-D-8.	40 g CuJ auf Strängen (5,4% Cu, 4% J) + 10 g Wo-Plv.	100	300	210	30	32	650	135	18	84	Bombe wurde zuvor mit Ni angeragt u. ergab dabei einen Ausstrag mit 4,5% freier CH_3COOH , 30% Ester u. 28,5% Gesamtesäure. Vorlage: nichts.
127 8.5.41	"	30 g CuJ auf Strängen (5,3% Cu, 6,3% J) + 10 g Wo Plv.	120	300	235	24	60	15	97	13	12	Vorlage: nichts.
148 28.5.41	Cu D-8.14	30 g CuJ auf Strängen (6,2% Cu, 7,9% J) + 10 g Wo Plv.	100	282	230	24	40	5	2	0,2	0,7	
151 30.5.41	"	" + 3 g Jod	"	294	270	24	20	0	23	3,6	9	
158 5.6.41	"	" + 3 g Jod	"	252	210	24	60	7	35	4,6	3,7	
160 7.6.41	"	" ohne Jod	"	254	210	24	70	5	28	3,6	5,5	
165 11.6.41	"	"	"	292	200	24	60	191	316	42	55	Vorlage: 5 g. Bombe wurde zuvor mit Ni angeragt u. ergab dabei einen Ausstrag mit 4,7% freier CH_3COOH , 29% Ester und 28,2% Gesamtesäure.
170 14.6.41	"	30 g CuJ auf Strängen (6,3% Cu, 8,5% J) + 10 g Wo Plv.	"	290	210	24	40	114	437	58	59	Bombe wurde b. d. 2. letzten Vers. mit Ni angeragt.
181 23.6.41	2 Ltr. Cu. D. B. 5	dto.	"	295	200	16.	50	609	179	24	85	Vorlage: 1/2 B. u. zuvor mit Ni angeragt u. ergab dabei einen Ausstrag mit 85% Gesamtesäure.
240 11.8.41	"	14 30 g Kontakt Cu, Wo, J auf Strängen + 5 g H_2O	95	289	200	24	100	61	360	47	46	dto. Ausstrag mit 78% Gesamtesäure, 18% Ester, 63% freier CH_3COOH
244 13.8.41	"	Wo aus Wo-sulfid	100	290	200	24	80	250	282	57	57	B. v. b. d. 2. letzten Vers. mit Ni angeragt

910000505

Vers.Nr.	Werkstoff d. Bombe	Katalysator in g	Angebr. CH_3OH in g	Temp. $^{\circ}C$	Druck Atm	Vers.-dauer Std.	Füllleistung Benzol-trag l/g	SZ	CH_3COOH % Geh. im Austrag, ber. aus d. SZ	EZ	CH_3COOCH_3 % Geh. im Austrag, ber. aus d. EZ	Ges. CH_3COOH % Geh. i. Austrag (incl. der im Ester gebundenen)	Bemerkungen:
245 13.8.1941	Cu D.B. 19	30 g Kontakt Cu, J, Wc- auf Strängen + 5 g H_2O	100	290	190	24	110	280	30	338	45	66	Bombe wurde zuvor mit Ni angeregt u. ergab das bei einem Austrag mit 46% Gesamtessigsäure, 16,5% freie Essigsäure u. 37,3% Ester.
247 15.8.1941	" 14	30 g Kontakt Wc auf Tonscherben. ca. 10% Wc	100	289	210	24	80	10	1	170	22	19	Bombe wurde bei dem 3. letzten Vers. mit Ni angeregt
248 15.8.1941	" 19	30 g Wc-Kontakt auf Strängen. ca. 10% Wc Wc aus Wolframsulfid	"	290	200	24	50	64	7	371	60	47	" " 2. " " " " " "
251 18.8.1941	" 14	30 g Wc, Cu, J-Kontakt auf Kieselsträngen (7,5% J, 3,9% Cu, 11,2% Wc)	"	"	230	24	70	47	5	240	32	31	" " 4. " " " " " "
252 16.8.1941	" 19	Kontakt von Vers. 248	"	"	250	24	100	6	0,6	160	21	18	" " 3. " " " " " "
258 22.8.41	" 14	30 g Cu, J, Wc-Kontakt auf Kieselsträngen (7,5% J, 3,9% Cu, 11,2% Wc)	"	289	200	24	110	600	64	150	20	81	Bombe wurde zuvor mit Ni angeregt u. ergab das bei einem Austrag mit 67% Ges.-Essigsäure, 25,7% Ester, 40% freie Essigsäure.
259 22.8.1941	" 19	dto.	"	"	"	24	90	363	33	280	37	62	dto. mit 58% Ges.-Essigsäure, 22% freier Essigsäure, 35,5% Ester.
261 25.8.1941	" 14	Kontakt von Vers. 258 wieder verwendet	"	292	"	24	130	653	71	147	20	87	B.w.b.d. 2. letzten Vers. mit Ni angeregt.
262 25.8.1941	" 19	Kontakt von Vers. 259 wieder verwendet	"	290	"	24	100	415	44	250	33	71	910000506
268 27.8.1941	" 14	Kontakt von Vers. 258 wieder verwendet	"	288	"	24	"	427	46	276	35	75	" " 3. " " " " " "
269 27.8.1941	" 19	Kontakt von Vers. 259 wieder verwendet	"	"	"	24	50	280	30	322	45	65	" " 3. " " " " " "
271 29.8.1941	" 14	Kontakt von Vers. 258 wieder verwendet	"	242	212	24	-	20	2	210	27,5	24	" " 4. " " " " " "
272 28.8.1941	" 19	Kontakt v. Vers. 259 wieder verwendet	"	240	190	24	-	17	2	212	28	25	" " 4. " " " " " "

Vers.Nr.	Werkstoff d. Bombe	Katalysator in g	Anges. CH ₃ OH in g	Temp. °C	Druck in atm	Verweildauer in Std.	Füllst. ger. Bomb. heraus- trag 1.0 g	SZ	CH ₃ COOH % Geh. in Austrag, ber. aus d. SZ	EZ	CH ₃ COOH ₂ % Geh. in Austrag, ber. aus d. EZ	Ges. CH ₃ COOH % Geh. in Austrag (incl. der im Ester gebundenen)	Bemerkungen:
303 15.9.41	Cu D.B.13	30 g CuJ-Kontakt auf Strängen (6,9% J, 5,9% Cu) + 10 g Wc	100	298	260	24	25	3,6	0,4	33	4,4	4	Vorlage: 12 g Bombe wurde noch nie mit Ni gefahren
386	"	14 7 g NiJ ₂	"	"	200	24	110	225	24	395	52,3	66,5	Serien-Versuche
389	"	"	"	"	"	24	100	66	7	388	51,5	49	
392	"	7 g Wc	"	290	200	24	60	123	13,2	292	39	44,5	
399	"	"	"	"	220	24	50	59	9,5	194	25	30,5	
402	"	"	"	"	"	24	93	42	4,5	242	32	31	
387	"	38 7 g NiJ ₂	"	"	190	24	100	18	20	395	52	62	
393	"	"	"	"	"	24	80	0	0	1	0,5	0,4	Serien-Versuche
395	"	7 g Wc	"	"	220	24	50	4	0,5	23	5	5	
409	"	13 7 g NiJ ₂	"	"	215	24	90	4	0,4	104	13,8	11,6	Serien-Versuche
413	"	5 g CuJ kein Ni	"	"	225	24	80	2,5	0,25	50	6,6	5,6	
422	"	10 g Wc	"	"	230	24	60	12	1,3	72	9,5	9,0	
444	"	38 7 g NiJ ₂	80	"	"	24	-	279	30	242	32,1	56	Serien-Versuche
448	"	10 g Wc + 5 g CuJ	"	"	"	24	70	222	24	375	50	64	
450	"	dto.	"	"	"	24	60	16	1,7	40	5,3	6,0	
403	"	7 g NiJ ₂	"	"	"	24	70	170	18	305	41	32	
407	"	5 g CuJ	"	"	240	24	75	2	6,2	67	9,0	7,4	
411	"	dto.	"	"	200	24	-	0	0	20	2,6	2,1	

910000507

zu Tabelle 7

VIII.

Vers.Nr.	Werkstoff d. Bombe	Katalysator in g	Angeb. CH_3OH in g	Temp. $^{\circ}C$	Druck (Atm)	Vere. dauer Std.	Flüssiger Bismutgehalt in g	SZ	CH_3COOH X-Geh. in Austrag, ber. aus d. SZ	EZ	CH_3COOCH_3 X-Geh. in Austrag, ber. aus d. EZ	Ges. CH_3COOH X-Geh. in Austrag (1 Mol, der im Ester gebunden)	Bemerkungen
452	Cu D.B. 14	7 g NiJ_2	80	290	180	24	-	405	45	300	40	75	
454	"	10 g W_2 , 5 g CuJ	"	"	225	24	80	22	2,4	187	25	23	
456	"	dto.	"	"	250	24	70	10	1,1	53	4,5	5,0	
459	"	7 g NiJ_2	"	"	200	24	90	300	82	347	46	70	
462	"	nichts	"	"	"	24	80	4,2	0,46	119	15,7	13,2	Serien-Versuche
466	"	"	"	"	"	24	80	4,7	0,5	43	5,6	5,0	
438	"	7 g NiJ_2	"	"	"	24	80	600	64,5	204	27	86,3	
441	"	10 g W_2 , 5 g CuJ	"	"	"	24	-	25	2,4	163	22,0	20	
447	"	dto.	"	"	240	24	50	36	3,9	77	10,2	12,2	

910000508

Table 12. B

Darstellung von CH_3COOH aus $\text{CH}_3\text{CH} + \text{CO}$ in Gegenwart von CuJ bzw. J und V als Katalysatoren.

Vers.Nr.	Werkstoff d. Bombe	Katalysatoren in g	Angeu. CH_3CH in g	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Druck Atm	Vers. Dauer Std.	Flüssiger Bombenauszug in g	SZ	CH_3COOH X-Geh. in Ausstrag, ber. aus d. SZ	EZ	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ Y-Geh. in Ausstrag, ber. aus d. EZ	Ges. CH_3COOH A-Geh. in Ausstrag (incl. d. i. Ester gebundenen)	Bemerkungen.
215 21.7.41	Cu D.B. 14	30 g CuJ auf Strängen (5,3% Cu; 5,3% J) + 10 g V	100	290	200	24	100	435	47	230	30	71	
216 21.7.41	" 19	dto.	"	286	195	24	80	270	29	300	40	61	Bombe durch einen vorausgegangenen Vers. mit Ni angeragt u. hatte im Ausstrag 50% Gesamtessigsäure
219 23.7.41	" 14	dto. + 5 g H_2O	95	"	200	24	50	234	25	287	36	56	Bombe durch einen vorausgegangenen Versuch mit Ni angeragt u. hatte im Ausstrag 67% Gesamtessigsäure gekühlte Vorlage 4 g.
220 23.7.41	" 19	dto. + "	100	289	200	24	50	171	18	284	38	48	"
222 27.7.41	" 14	30 g CuJ auf Strängen (5,8% Cu; 6,9% J) 10 g V; 5 g H_2O	"	289	205	24	60	170	18	341	45	55	Bombe b. 3. Letzt. Vers. mit Ni angeragt
224 28.7.1941	"	Kontakt v. Vers. 222	"	286	200	24	110	362	40	240	32	65	" 4. "
225 28.7.1941	" 19	Kontakt v. Vers. 220	"	"	"	24	100	240	26	175	23	44	" 3. "
227 30.7.1941	" 14	Kontakt v. Vers. 222	"	289	"	24	105	310	33	170	22	52	" 5. "
228 30.7.1941	" 19	Kontakt v. Vers. 220	"	"	"	24	70	98	10	238	31	36	" 4. "
230 1.8.1941	" 14	Kontakt v. Vers. 222	"	290	"	24	90	212	23	228	30	47	" 6. "
231 1.8.1941	" 19	Kontakt v. Vers. 220	"	289	230	24	50	64	7	245	33	33	" 5. "
233 4.8.1941	" 14	30 g CuJ auf Strängen (5,3% Cu; 6,9% J) + 10 g V	"	291	200	24	60	194	21	309	41	55	" 7. "

910000509

zu Tabelle B

Vers. Nr.	Verkstoff d. Bombe	Katalysator in g	Ange. CH ₃ OH in g	Temp. °C	Druck /Atm	Vers.-dauer Std.	Flüssiger Bombenabzug in g	SZ	CH ₃ COOH % Geh. i. Auszug, ber. aus d. SZ	EZ	CH ₃ COOCH ₃ % Geh. i. Auszug, ber. aus d. EZ	Ges. CH ₃ COOH % Geh. i. Auszug (incl. d. in Ester gebundenen)	Bemerkungen
236 6.8.1941	Cu D.B. 14	Kontakt v. Vers. 233	100	288	230	24	60	174	19	296	40	50	Bombe beim 8. letzten Vers. mit Ni angeregt
279 3.9.1941	"	30 g CuJ auf Kieselstragen (5,8% Cu; 6,9% J) + 10 g V	"	289	280	24	30	10	1	163	22	18	Vorlage: 10 g. Die Bombe wurde noch nie mit Ni angeregt.
280 5.9.1941	"	dto.	"	290	260	24	50	151	16	385	51	58	Vorlage: 11 g. Der Auszug enthält unter 0,01 % Ni (CO) ₄
286 6.9.1941	"	dto.	"	241	200	24	50	19	2	252	34	30	Bei einem vorausgegangenen Vers. wurde die Bombe mit Ni angeregt, der Auszug hatte 39% freie CH ₃ COOH, 37% Ester; 69% Gesamt-essigsäure.
288 8.9.1941	"	30 g CuJ auf Strängen (6,9% J; 5,9% Cu) + 10 g V	"	290	300	24	30	4,4	0,5	70	10	8	gekühlte Vorlage 10 g
289 6.9.1941	"	dto.	"	239	240	24	40	3,0	0,3	82	11	9	Bei 2. letzten Vers. Bombe mit Ni angeregt
295 10.9.1941	"	dto.	"	240	240	24	30	2	0,2	102	13,4	11	gekühlte Vorlage 21 cm ³
297 10.9.1941	"	dto.	"	260	280	24	50	6	0,6	52	7	6,3	Vorlage 8 g. Bombe beim 8. letzten Vers. mit Ni angeregt.
301 12.9.1941	"	dto.	"	270	270	24	25	3	0,3	47	6	5,4	Vorlage 18 g. Bei 9. letzten Vers. mit Ni angeregt.
307 17.9.1941	"	0,2 g CuJ, 10 g V	"	281	200	24	60	710	76	75	10	84	Bei einem vorausgegangenen Vers. Bombe mit Ni angeregt. Der Auszug hatte 47% freie CH ₃ COOH; 33,5% Ester; 74% Gesamt-essigsäure.
308 17.9.41	"	dto.	"	290	"	24	100	104	11	324	43	46	Bei einem vorausgegangenen Vers. Bombe mit Ni angeregt. Der Auszug hatte 74,7% fr. CH ₃ COOH; 14% Ester; 86,5% Gesamt-essigsäure.

91000510

zu Tabelle 8

Vers.Nr.	Werkstoff der Bombe	Katalysator in g	Angebr. CH_3OH in g	Temp. $^{\circ}C$	Druck Atm.	Vers.-dauer Std.	Flüssiger Bonaus-trag in g	SZ	CH_3COOH % Geh. in Austrag, ber. aus d. SZ	EZ	CH_3COOCH_3 % Geh. in Austrag, ber. aus d. EZ	Ges. CH_3COOH % Geh. in Austrag (incl. d. i. Ester gebundenen)	Bemerkungen:
311 22.9.1941	Cu D.B.14	1 g CuJ; 10 g V	100	289	200	24	100	577	41	-	-	41	Bei einem vorausgegangenen Vers. Bombe mit Ni angelegt. Der Austrag hatte 18,3% freie CH_3COOH , 32% Ester, 46% Gesamtessigsäure
322 26.9.1941	"	14 10 g V, 5 g CuJ	"	291	"	24	110	403	43	240	32	69	gegenüber Vers.317, der ohne Jod aber mit Ni gefahren wurde, durch CuJ viel bessere Ausbeute. Vers.317 hatte 6% freie CH_3COOH und 42% Ester.
333 3.10.1941	"	13 10 g V, 1 g CuJ	"	290	215	24	60	23	27,5	64	8,5	9,3	Bombe noch nie mit Ni angelegt.
379	"	14 7 g NiJ ₂	80	292	195	24	120	395	41,3	260	34,4	69,5	91000511 Ges.-Säure um ca. 4% zugenommen Freie Säure um 10%; Ester um 8% abgenommen Serienversuche
381	"	nichte	"	"	"	24	100	144	15,5	443	58,7	63,1	
383	"	7 g V	"	290	210	24	102	239	25,6	383	50,7	66,7	
468	"	7 g NiJ ₂	"	"	"	24	113	224	24	411	54,3	68	Serienversuche vgl. mit Versuchen 459,462, 466 Tabelle 6 Die Bombe wurde durch einen vorausgegangenen Versuch mit Ni angelegt und ergab dabei einen Austrag mit 81,5% Ges.-Essigsäure 67% freie CH_3COOH und 18 % Ester. Bombe wurde durch d. 2. letzten Vers. mit Ni angelegt
471	"	10 g V, 5 g CuJ	"	"	220	24	66	13	1,4	145	20,0	17	
473	"	dto.	"	"	230	24	76	11,5	1,2	58	7,7	7,43	
214 21.7.1941	V A D.B.	30 g Kontakt CuJ auf Kieselsträngen (6,3% Cu; 5,3% J) + 10 g V PIV.	100	296	200	24	80	807	87	18	2,4	89	
218 23.7.1941	"	dto. + 5 g H ₂ O	95	294	"	24	50	725	77,7	-	-	77,7	
221 25.7.1941	"	dto.	100	"	"	24	70	750	80	47	6,2	85,4	

IV.

zu Tabelle 8

Vers.Nr.	Werkstoff der Bombe	Katalysator in g	Ange- CH ₃ OH in g	Temp. °C	Druck Atm	Ver- dauer Std.	Füllsi- ger Bom- benaus- trag 1. g	SZ X-Geh. 1. Ausfrag, ber. aus d. SZ	CH ₃ COOH X-Geh. 1. Ausfrag, ber. aus d. EZ	CH ₃ COOCH ₃ X-Geh. im Ausfrag, ber. aus d. EZ	Ges. CH ₃ COOH X-Geh. 1. Aus- trag (incl. d. 1. Ester gebundenen)	Bemerkungen	
223 28.7.41	V A D. B.	Kontakt von Vers. 221	100	297	200	24	110	770	83	28	3,7	86	Bombe wurde durch d. 4. letzten Vers. mit NI eingeregelt
226 30.7.1941	"	dto.	"	268	250	24	90	55	6	284	38	36,5	"
229 1.8.1941	"	dto.	"	296	250	24	50	18	2	208	28	24	"
232 4.8.1941	"	30 g CuJ auf Strängen (5,83% Cu, 6,9% J) + 10 g V-Plv.	"	294	250	24	50	89	10	360	48	48	"
235 6.8.1941	"	Kontakt von Vers. 232	"	296	260	24	50	53	6	270	36	35	"
238 10.9.1941	"	30 g CuJ auf Strängen (6,9% J, 5,9% Cu) + 10 g V-Plv.	"	240	200	24	50	7	0,8	25	3	3,2	"
302 12.9.1941	"	dto.	"	260	230	24	25	2,5	0,3	18	2,3	2,2	Vorlage 6 g Vorlage: 15 g

910000512

Tabelle 5

Darstellung von CH_3COOH aus CH_3OH + CO in Gegenwart von CuJ bzw. J + Sb als Katalysatoren.

Vers.Nr.	Werkstoff der Bombe	Katalysator in g	Angez. CH_3OH in g	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Druck Atm	Vers. dauer in Std	Flüssiger Bismuttrag	CH_3COOH % Geh. in Austrag, ber. aus d. Z	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ % Geh. in Austrag, ber. aus d. EZ	$\text{Ges. CH}_3\text{COOH}$ % Geh. in Austrag (incl. d. i. Ester gebundenen)	Bemerkungen:		
369 20.10.41	V. A. D. B. 36	10 g Sb v. Merok (98,8% Sb unter 0,1% Ni) + 10 g CuJ	100	291	200	24	100	230	25	220	30	48	Bombe wurde bei den 2. letzten Vers. mit Ni ange-regt
371 22.10.41	"	dto.	"	290	260	24	60	14	2	86	11	11	" " 3. " " "
360	Cu D. B. 13	10 g Sb PIV, v. Merok 5 g CuJ	100	290	190	24	120	678	75	105	14	85	Sb-Gehalt im Sb-PIV: 98,8%; Ni-Geh. unter 0,1% Die Cu-Bombe 13 wurde bisher noch nie mit Ni angeregt
364 16.10.41	"	10 g Antimon in Form von gepulv. reinst. Elektronenmaterial; 10 g CuJ .	"	280	240	24	100	4	0,4	7	1	1,2	Die Bombe wurde zuerst nicht mit Ni angeregt.
375 27.11.1941	" 14	20 g Antimon; CuJ ; J; Kontakt auf Strängen + 5 g Cu-Jc ddr	"	295	190	24	60	385	4	283	38	72	Die Bombe wurde bei einer vorausgegangen Vers. mit Ni angeregt u. hatte dabei im Aus- trag 82% Gesamtsäure, 58% freie CH_3COOH , 18% Ester.
376 27.11.1941	" 38	dto.	"	290	260	24	"	4	0,4	51	7	6	Die Bombe 38 ist bisher noch nie mit Ni ange- regt worden.

910000513

Tabelle 10

Darstellung von CH_3COOH aus $\text{CH}_3\text{CH} + \text{CO}$ in Gegenwart von Cu bzw. J + Wismut als Katalysatoren

Vers.Nr.	Werkstoff d. Bombe	Katalysator in g	Angeg. CH_3CH in g	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Druck Atm.	Verweilzeit in Std.	Füllst. ger Bombe aus d. trag i. g	SZ	CH_3COOH Geh. i. Ausstrag, ber. aus d. SZ	EZ	CH_3COOH Geh. i. Ausstrag, ber. aus d. EZ	$\text{Ess. CH}_3\text{COOH}$ Geh. i. Ausstrag (incl. d. in Ester gebundenen.	Bemerkungen
391	Cu D.B. 13	10 g Bi PIV., 5 g CuJ	80	200	240	24	70	-	-	24	3,1	2,6	Bombe wurde nicht mit Ni angesetzt
395	V.A. 36	10 g Bi PIV., 5 g CuJ	"	"	190	24	80	358	38,4	346	45,6	75,3	"
397	"	dto.	"	"	205	24	80	3	0,3	69	9,1	7,7	"
13.12.1941	"	10 g Bi; 5 g Cu_2Cl_2	"	"	"	24	73	8	0,9	65	8,6	7,8	"

910000514

Tabelle 11

Darstellung von Essigsäure aus $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$ in Gegenwart von Cl -Verbindungen u. Metallen als Katalysatoren.

Vers.Nr.	Werkstoff der Bombe	Katalysator in g	Angs. CH_3OH in g	Temp. °C	Druck Atm.	Vers.- dauer Std.	Flüssi- ger Bim- benaus- trag in g	SZ % Geh. i. Austrag, ber. aus d. SZ	CH_3COOH % Geh. i. Austrag, ber. aus d. SZ	EZ % Geh. im Austrag, trag (inol. ber. aus d. d. in Ester gebundenen)	CF_3COOH Ges. CH_3COOH % Geh. im % Geh. i. Aus- Austrag, trag (inol. ber. aus d. d. in Ester gebundenen)	Bemerkungen:
92 9.4.1941	V A D.B.36	15 g CuCl_2 + 10 g NiCl_2	100	290	230	31	50	56	6	180	27	28
96 12.4.1941	"	dto.	"	"	239	30	45	52	5,5	101	13,3	16,5
341 6.10.1941	"	10 g NH_4Cl 10 g V	"	"	230	24	70	44	5	406	54	48
93 9.4.1941	2 Ltr. Cu D.B.	15 g CuCl_2 10 g NiCl_2	120	300	205	31	100	335	36	295	39	68
95 12.4.1941	"	dto.	"	"	"	"	68	42	4,5	225	30	30

Bei einem vorausgegangenen Vers. mit Ni ange-
regt.

% Alk. umgesetzt in Säure 30 %.

910000315

Anlagerung von CO an Äthanolamin.

Vers.Nr.	Werkstoff der Bombe	Katalysator in g	Äthanolamin in g	Temp. e C	Druck Atm.	Dauer Std.	Wasser- trag in g	SZ	% Geh.-Ammoniakuren auf Alanin umge- rechnet	Bemerkungen:
308	RA 2 S.B.	7 g FeCl ₃ 3 g J	63	280	200	24	56	111	17,9	
394 6.12.1941	"	7 g FeCl ₃ 3 g J	65	290	200	24	60	100	11,6	
430 9.1.1942	Cu	14 g FeCl ₃ 6 g J	120	"	210	24	200	81	12,6	
434 12.1.1942	Cu	14 g FeCl ₃ 6 g J	"	"	"	24	"	78	12,1	
443	V _A	36 14 g FeCl ₃	"	"	"	24	80	87	13,5	

910000518

Table 1.13

Vers. Nr.	Druck Atm.	Temp °C	Zufuhr cm ³ /Std.	Vers.-Dauer Std.	In Auszug erhaltener Höchst-Gehalte			Kontakt	Bemerkungen
					freier CH ₃ COOH	CH ₃ COOH 3	Gesamt CH ₃ COOH		
1	300	300	50	106	31	54	62	Die Füllung des Ofens bestand aus 87 Vol.-% CuJ auf Kieselsträngen (4,8% J; 5,4% Cu) 13 Vol.-% Ni-Grisee, dies entspricht 49,5 Gew.-% Ni u. 50,5 Gew.-% CuJ-Trägerkontakt (spez. Gew. 1,0 Ni-Grisee war 2,32; v. CuJ-Träger-Kontakt 0,35).	Das Ofenvolumen von 700 cm ³ wurde so unterteilt, dass abwechselnd 7 Schichten Ni-Grisee und 7 Schichten CuJ-Trägerkontakt übereinander geschichtet wurden.
15	"	"	"	72	35,5	30	50,0	Die Füllung des Ofens bestand aus 87 Vol.-% CuJ auf Kieselsträngen (6,9% J; 5,8% Cu) 13 Vol.-% V-Grisee; in Gew.-% aus 42% Trägerkontakt und 58% V-Grisee	Ofenfüllung wie Vers. 1
19	"	"	"	78	22	23	38	Mo-Cu-J Kieselstränge-Trägerkontakt 11,2% Mo, 3,9% Cu, 7,8% J. Ausserdem wurden im Methanol 1 Vol.-% Ni(CO) gelöst.	Es wurden 700 cm ³ Kontakt eingefüllt.
25	"	"	30	180	3	45,6	46	Ofenfüllung setzte sich aus 84 Vol.-% CuJ auf Kieselsträngen (3,63% J; 6,1% Cu) u. 16 Vol.-% Fe-Späne zusammen. Ausserdem enthielt das Methanol 1% NiJ ₂ , das durch Zugabe von J u. Ni(CO) ₄ zum Methanol in stöchiometrischen Verhältnissen erhalten wurde.	Ofenfüllung wie Vers. 1
26	"	350	30	102	27,7	30,7	45,7	Ofenfüllung 87 Vol.-% CuJ auf Kieselsträngen als Träger (3,6% J; 6,1% Cu) u. 13 Vol.-% V, dies entspricht in Gew.-%: 42% CuJ-Kontakt auf 58% V. Ausserdem wurden dem Methanol bis zur 168. Vers. Stunde 1% NiJ ₂ dann bis zur 234. Vers. Stunde 0,5% NiJ ₂ und bis zum Schluss des Versuchs 1% J ₂ NiBr ₂ beigemischt.	"
29	"	340	30	324	29	26	47	Ofenfüllung 87 Vol.-% CuJ auf Kieselsträngen (3,6% J; 6,1% Cu) u. 13 Vol.-% V, dies entspricht in Gew.-%: 42% CuJ-Kontakt auf 58% V. Ausserdem wurden dem Methanol bis zur 168. Vers. Stunde 1% NiJ ₂ dann bis zur 234. Vers. Stunde 0,5% NiJ ₂ und bis zum Schluss des Versuchs 1% J ₂ NiBr ₂ beigemischt.	"

910600517

07 12820

07 12692

91000518

920000519

2078-92

Jellinek

30/4.03

Betr.: Einwirkung von Kohlenoxyd auf Olefine und Alkohole.
(1. Bericht).

Bericht der Herren Dr. KRÖPER,
Dr. BRETSCHNEIDER,
Dr. PISTOR und
Dr. SCHLENK

vom 9. Oktober 1940.



2078

920000520

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN AM RHEIN.

Einwirkung von Kohlenoxyd auf Olefine und Alkohole.

(1. Bericht)

Bericht Dr. KRÖPER, Dr. BRETSCHNEIDER, Dr. PISTOR und Dr. SCHLENK.

(Ende Januar bis Anfang August 1940)

Inhaltsverzeichnis.

<u>Zusammenfassender Bericht</u>	<u>Seite</u>
I. Einleitung _____	1
II. Umfang der Untersuchung. _____	3
III. Zusammenfassung der Ergebnisse _____	4
A) Katalytisches Verfahren _____	4
a) Metalle _____	4
b) Verbindungen der Metalle _____	5
1.) Verbindungen carbonylbildender Metalle _____	5
α) Halogenide des Ni und Co _____	5
β) Andere Verbindungen _____	6
2.) Verbindungen nichtcarbonylbilden- der Metalle _____	6
α) Halogenide _____	6
β) Nicht halogenhaltige Verbindungen _____	7
3.) Nickel- und Kobaltsalze mit Zusatz von Jodiden nichtcarbonylbildender Metalle _____	7
c) Metalle mit Metallverbindungen _____	7
B) Stöchiometrischer Umsatz von Ni(CO) ₄ mit Alkohol und Olefin _____	8
C) Zusammenfassung der Eigenschaften der Katalysatoren _____	9
D) Verwendung verschiedener Alkohole und Ammoniak _____	11
E) Verhalten der Olefine _____	11
F) Eigenschaften der erhaltenen Fettsäuren _____	11
G) Eigenschaften der Seifen aus den synthe- tischen Fettsäuren _____	12
H) Verlauf der Reaktion _____	12
J) Ausdehnung des Verfahrens auf andere olefinische Verbindungen _____	14
K) Weitere Arbeitsrichtung _____	14
L) Vergleich des Verfahrens mit dem Oxo- verfahren und der Paraffinoxydation _____	15

Bericht Dr. KRÖPER

Seite 1 - 7

Tabellen I - X

Anhang

-/-

Bericht Dr. BRETSCHNEIDER

Seite 1 - 6
Tabellen I - VI

Bericht Dr. SCHLENK

Seite 1 - 5
Tabellen I - VIII

Bericht Dr. PISTOR

Seite 1 - 5
Tabellen 1 - 10

Anhang

Patentübersicht _____	Seite 1 - 7
Patentanmeldungen _____	" 8

920000523

Einwirkung von Kohlenoxyd auf Olefine und Alkohole.

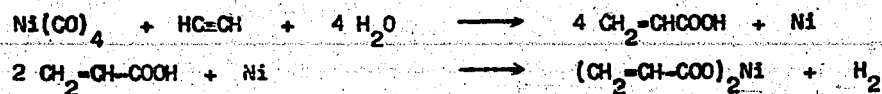
(1. Zusammenfassung der Berichte
von Dr. KROPER, Dr. BRETSCHNEIDER, Dr. PISTOR und Dr. SCHLENK.
(Ende Januar bis Anfang August 1940)

I. Einleitung.

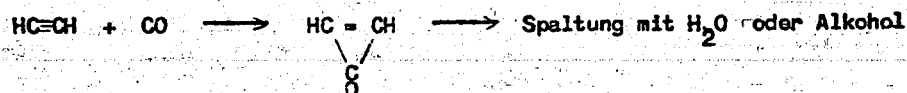
Über die Anlagerung von Kohlenoxyd an Olefine bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol sowie von Kohlenoxyd an Alkohol bestehen zahlreiche Patente von Dupont und anderen Firmen, die im Anhang dieses Berichtes zusammengestellt sind.

Unabhängig davon wurden in Ludwigshafen systematische Versuche von Dr. REPPE durchgeführt, die auf breiter Basis die Einwirkung von Kohlenoxyd auf ungesättigte Verbindungen zum Ziel hatten. Es gelang zunächst, durch Einwirkung von $Ni(CO)_4$ oder von Kohlenmonoxyd bei Gegenwart von Ni-Katalysatoren auf Acetylen und Alkohol Acrylester zu erhalten; anschliessend wurde dann die Einwirkung von $Ni(CO)_4$ und CO auf Olefine und Alkohol zur Darstellung von Carbonsäureestern mit Erfolg durchgeführt. Die beim Arbeiten mit Acetylen entwickelte Arbeitstheorie, die der Vollständigkeit halber hier wiedergegeben wird, lässt sich auch auf die Olefine anwenden.

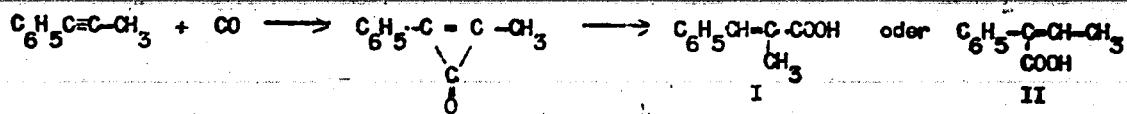
Der Umsatz mit Acetylen geht wie folgt vor sich:



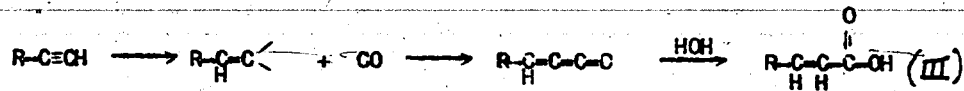
Als Zwischenstufe wurde die Bildung eines Dreiringes angenommen.



Gestützt wurde diese Theorie durch Anwendung der Reaktion auf substituierte Acetylene. Die zu erwartenden Isomeren α - und β -Substitutionsprodukte von Acrylsäure bzw. deren Ester konnten tatsächlich nachgewiesen werden.

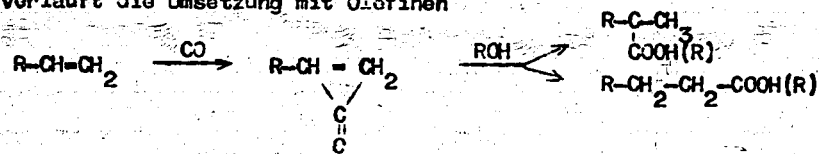


Nach der Kotentheorie

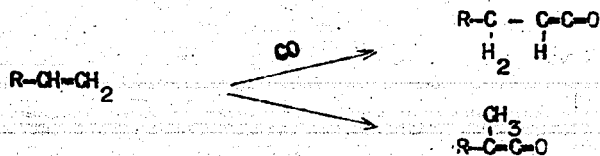


ist nur die Entstehung des Substitutionsproduktes III erklärlich.

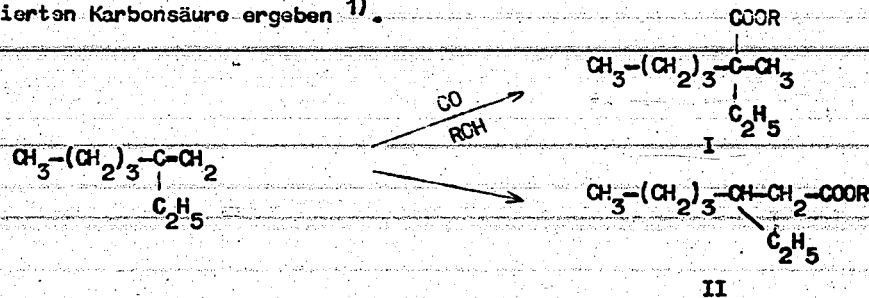
Ganz analog verläuft die Umsetzung mit Olefinen



Hier würde jedoch auch die Ketonbildung beide Isomere erklären



Ob eine Ketonbildung als Zwischenstufe anzunehmen ist, wird die Konstitution der aus 2-Äthylhexan (1) synthetisierten Karbonsäure ergeben ¹⁾.



Besitzt die erhaltene Säure die Konstitution I, so ist die Ketonbildung widerlegt, da 2-Äthylhexan (1) über die Ketonstufe nur die Säure der Konstitution II angeben würde.

Die bei den ersten Versuchen erreichten Ausbeuten an Estern und die Versuchsbedingungen lagen wesentlich günstiger, als sie in den veröffentlichten Patenten beschrieben sind. Sie berechtigten zur Annahme, dass bei einem gründlichen Studium der Reaktion die bisherigen Ergebnisse von Dupont übertroffen und zu brauchbaren Verfahren entwickelt werden konnten. Sowohl die stöchiometrische Reaktion mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ als auch die katalytische CO - und Alkoholanlagerung an Olefin wurden zum Patent angemeldet in den Patentanmeldungen J 66 592 IVd/12 o (O.Z. 12 034) und J 66 689 IVd/12o (O.Z. 12 060). Dem katalytischen Verfahren steht das A.P. 1 979 717 entgegen (siehe Anhang, Seite 2, Zeile 7), das jedoch mit anderen Katalysa-

1) Bericht Dr. SCHLENK, Seite 4.

toren wesentlich schlechtere Ausbeuten und ungünstigeren Versuchsbedingungen (Druck 700 Atm., 300°C) arbeitet.

II. Umfang der Untersuchung.

Die Arbeiten wurden seit Anfang 1940 von den Herren Dr. KRÖPER, Dr. BRETSCHNEIDER, Dr. PISTOR und Dr. SCHLENK durchgeführt und sollten folgendes Programm umfassen:

A) Stöchiometrische Reaktion von Olefinen mit Metallcarbonylen in Gegenwart von Alkoholen.

- 1.) Arbeitsbedingungen (Zusätze, Temperatur, Druck).
- 2.) Verwendung von H₂O, Aminen, Säuren, Mercaptoverbindungen anstelle von Alkohol.
- 3.) Verwendung anderer Carbonyle (Fe(CO)₅, Cr(CO)₆ etc.).

B) Katalytische Anlagerung von CO und Alkohol an Olefine

a) Diskontinuierlich

- 1.) Studium der Katalysatoren
- 2.) Variation der Olefine (C₂H₄, C₄H₈, C₈H₁₆, C₁₈H₃₆)
- 3.) Variation der Alkohole (aliphatische, aromatische, mehrwertige)
- 4.) Aufklärung der Reaktion und der Reaktionsprodukte
- 5.) Ausdehnung des Verfahrens auf

Vinylchlorid → Chlorpropionsäure (α oder β)

Vinyläther → Äthersäuren (α oder β)

Vinylester → Oxypropionsäureester (α oder β)

Acrylester → Methylmalonester, Bernsteinsäureester

ungesättigte Alkohole → Oxysäuren

ungesättigte Säuren → Dicarbonsäuren

ungesättigtes Halogenalkyl → Halogensäuren

b) Kontinuierlich im Druckturm mit Kreislauf des CO und Olefins.

Von diesem Arbeitsprogramm liegt über den Teil A ein einigermaßen abschliessendes Bild vor.

Von Teil B wurden bearbeitet in diskontinuierlicher Arbeitsweise:

- 1.) Das Studium der Katalysatoren

920000526

- 2.) Verschiedene Olefine (C_3H_6 , C_4H_8 , C_8H_{16} , $C_{12}H_{24}$, $C_{16}H_{32}$, $C_{18}H_{36}$).
- 3.) Verschiedene Alkohole, Methanol, Äthanol, Propanol, Butanol, Oktanol und Phenol.
- 4.) Teile des Reaktionsverlaufes.
- 5.) Die Einwirkung von CO und Alkohol auf ungesättigte Säuren.

Da für eine technische Durchführung des Verfahrens die stöchiometrische Umsetzung erst in zweiter Linie in Frage kam, wurde die Bearbeitung des katalytischen Verfahrens in den Vordergrund gestellt. Als man erkannte, dass auch beim katalytischen Verfahren stets Nickelcarbonyl entsteht, wurde die Umsetzung von Nickelcarbonyl in stöchiometrischen und katalytischen Mengen näher untersucht.

Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind in Einzelberichten der Bearbeiter im Anschluss an diese Zusammenfassung niedergelegt.

III. Zusammenfassung der Ergebnisse.

a) Katalytisches Verfahren.

a) Metalle.

Zu Beginn der Untersuchung wurden die carbonylbildenden Metalle auf ihre Eignung als Katalysatoren zur Anlagerung von CO und Alkohol an Olefine geprüft.

Nickel in Form von RANEY-Nickel sowie durch Reduktion aus Nickelverbindungen und Zersetzung von $Ni(CO)_4$ dargestellt, zeigte bei Temperaturen bis zu 280° trotz Bildung von $Ni(CO)_4$ nur spurenweisen Umsatz ²⁾.

Reaktionsfähiger erwies sich Kobalt mit Aktivatoren (Cr, Mn, Mo, Th, U, Cu, Ag, S) als Katalysator. Es wurden Esterausbeuten bis zu 20% erreicht ³⁾, die nur geringe Mengen freie Fettsäure enthielten

2) Vgl. Bericht Dr. KRÖGER, Tabelle I.

3) Vgl. Bericht Dr. BRESCHNEIDER, S. 2.

im Vergleich zu den Ergebnissen mit Salzen ⁴⁾. Kobalt eignet sich ganz besonders für die Oxoreaktion. Auch die Bildung von Aldehyd (mit durch Metallauflösung entstandenem H_2) und sehr viel hochsiedendem Keton sowie das Eintreten der Oxoreaktion mit Salzen (CoJ_2) bei Verwendung von $CO-H_2$ -Mischgas sprechen dafür. Das bei der Reaktion entstehende, in den Fetteestern gelöste $Co(CO)_4 - Ni$ -Carbonyl ist unter gleichen Bedingungen nicht zerstörbar - kann bei der Destillation im H_2 -Strom zersetzt werden. Versuche der Reduktion von Co aus Oxyden mit CO schlugen fehl, da CO von Co unter Russabscheidung zersetzt wird. Mit NH_3 oder H_2O , anstelle von Alkohol, wurde weder Amid noch freie Säure erhalten.

Andere Metalle wie Cu ⁵⁾, Mo ⁶⁾ und Pt ⁷⁾ ergeben keinerlei Bildung von Fettsäure oder deren Ester.

b) Verbindungen der Metalle.

1.) Verbindungen carbonylbildender Metalle:

α) Halogenide des Ni und Co.

Nickelchlorid gibt schlechte Ausbeuten (bis 30%) und erfordert hohe Temperaturen ⁸⁾.

Nickelbromid ist gleichfalls wenig wirksam; besser erwies sich Nickelmetall mit elementarem Brom ⁹⁾. Am besten erwies sich Nickeljodid als Katalysator, das bereits in Mengen von 0,2% = 0,16 Mol-% eine Ausbeute von 58% ergab ¹⁰⁾ grössere Zusätze von Nickeljodid ergaben Ausbeuten bis 73%. Nickeljodid, das aus metallischem Nickel mit Jodiden, z.B. BeJ_2 , entsteht, gibt höhere Ausbeuten (vgl. S. 8).

Kobaltjodid ergibt gleichfalls gute Ausbeuten (67%) ¹¹⁾. Das Gemisch von Nickelchlorid

4) Vgl. Bericht Dr. KRÜPER, Dr. PISTOR und Dr. SCHLENK.

5) Bericht Dr. KRÜPER, Tabelle IV, Vers. 856.

6) Bericht Dr. PISTOR, Tabelle I.

7) Bericht Dr. PISTOR, Tabelle VII.

8) Bericht Dr. KRÜPER, Tabelle I.

9) Bericht Dr. PISTOR, Tabelle VII.

10) Bericht Dr. KRÜPER, Tabelle VI, Bericht Dr. PISTOR, Tabelle VIII und IX.

11) Bericht Dr. KRÜPER, Tabelle VIII.

rid und NiJ_2 ergibt eine Ausbeute von 58%¹²⁾; $CoCl_2$ mit CoJ_2 gibt Ausbeuten bis zu 30%¹³⁾.

Die Fluoride des Nickels ^{und Kobalts} ergeben keinerlei Umsätze ¹⁴⁾ und sind kohlenoxydfest.

Die Halogenide anderer carbonylbildender Metalle $MoCl_5$, MoJ_2 , $CrCl_3$, WCl_4 , WO_2Cl_2 ¹⁵⁾ ergeben keine oder sehr schlechte Ausbeuten.

β) Andere Verbindungen, wie das Phosphat, Chromit, Sulfid des Ni¹⁶⁾, Rhodanid, Cyanid des Ni und Co ^{23a)} sowie Carbid und Phthalocyanin des Ni ¹⁷⁾ sind unwirksam.

2.) Verbindungen nichtcarbonylbildender Metalle.

α) Halogenide

MgJ_2 , CuJ_2 , NH_4J , NH_4Cl , $CuCl$, AgJ , $AgBr$, PbJ , CuJ , $AlCl_3$, $BiOJ$ ¹⁸⁾ - PdJ_2 ergibt nur geringe Ausbeuten ¹⁹⁾ - ergeben keine oder nur sehr schlechte Ausbeuten ²⁰⁾. Diese Versuche lassen vermuten, dass die geringen Ausbeuten in den Dupont-Patenten, in denen ^{ohne} carbonylbildende Metalle ^{ge-}arbeitet ^{wird}, wahrscheinlich auf Umsetzung des angewandten Katalysators mit dem Nickel ^{des Autoklaven-}metalls zu Nickelhalogenid und dessen katalytische Wirkung zurückzuführen ist. Sehr interessant ist die Versuchsreihe von Dr. PISTOR mit BeJ_2 , das in V2A-Autoklaven oder mit Ni in Eisenbomben ²¹⁾ sehr gute, in nikkelfreien Eisen-Bomben keine Umsätze ergibt ²²⁾. Die Halogenide des Antimons mit $SbBr_3$ und SbJ_3 ergeben Ausbeuten von 10 bzw. 40% ²³⁾. Auch hier wird der Umsatz auf die Wirkung des Jods mit dem Nickel des Autoklaven zurückzuführen sein.

- 12) Bericht Dr. KRÜPER, Tabelle VII.
- 13) " Dr. KRÜPER, Tabelle IV.
- 14) " Dr. SCHLENK.
- 15) " Dr. PISTOR, Tabelle I und II.
- 16) " Dr. KRÜPER, Tabelle III.
- 17) " Dr. BRETSCHNEIDER, Tabelle I, 4.
- 18) " Dr. SCHLENK, Tabelle III.
- 19) " Dr. BRETSCHNEIDER, Tabelle I, 2.
- 20) " Dr. PISTOR, Tabelle III, V und VI.
- 21) " Dr. PISTOR, Tabelle IV, VIII und IX.
- 22) " Dr. PISTOR, Tabelle IX, Vers. 144, 151, 166, 172.
- 23) " Dr. PISTOR, Tabelle II und III.
- 23a) " Dr. SCHLENK

β) Nicht halogenhaltige Verbindungen.

PdS, CoS waren völlig wirkungslos, MoS₂ bewirkte Polymerisation²⁴⁾, UO₃, TeO₃, SeO₂ waren gleichfalls wirkungslos²⁵⁾.

3.) Nickel- und Kobaltsalze mit Zusatz von Jodiden nichtcarbonylbildender Metalle.

Die gute Wirkung des Nickeljodids bzw. Kobaltjodids erreicht man auch durch Zusatz von Jodiden zu den weniger aktiven Chloriden, z.B. NaJ, HgJ₂²⁶⁾. Mit 0,4 Mol-% NiJ₂ und 0,5 Mol-% AgJ zum NiCl₂²⁷⁾ wurden 58 bzw. 69% Olefinumsatz erreicht. Auch Bleijodid mit NiCl₂ ergibt etwa 60% Umsatz²⁸⁾; SnJ₂ und MnJ₂ sind schlechter geeignet²⁹⁾. Thalliumjodid ist im Gegensatz zu HgJ₂ völlig wirkungslos³⁰⁾. Ausser den Halogeniden wurde noch das Methylstearat des Ni mit NiJ₂ und AgJ aktiviert und Olefinumsätze bis 66% erhalten³¹⁾.

c) Metalle mit Metallverbindungen

Aktives Ni mit NiJ₂ und Jodiden nichtcarbonylbildender Metalle.

Bei den unter b) 1.) und b) 3.) erwähnten Katalysatoren war die Fettesterbildung stets von starker Nebenreaktion (Propionsäurebildung) begleitet, auf die S. 13 und 14 näher eingegangen wird. Da die Vermutung nahe lag, dass es sich hierbei um die Wirkung des aus den Verbindungen abgeschiedenen freien Jods handelte, wurden Versuche durch Zusätze von aktivem Ni gemacht, diese Wirkung zu un-

- 24) Bericht Dr. BRETSCHNEIDER, Tabelle I.
25) " Dr. PISTOR, Tabelle II.
26) " Dr. KRÜPER, Tabelle II, 3, Tabelle III, 7, Tabelle IV, 11.
27) " Dr. KRÜPER, Tabelle VII, 3, Vers. 900 und 911.
28) " Dr. SCHLENK, Tabelle II.
29) " Dr. SCHLENK, S.1.
30) " Dr. Schlenk, S.1.
31) " Dr. KRÜPER, Tabelle VIII, 7.

920000530

terbinden bzw. zu vermindern. Elementares Jod setzt sich mit RANEY-Nickel sofort zu Ni-Jodid um. Es wurden deshalb die Schwermetalljodide AgJ , NiJ_2 , CuJ ³²⁾ sowie PbJ_2 ³³⁾ und das BeJ_2 ³⁴⁾ mit RANEY-Nickel teilweise mit Ni, das durch Reduktion aus NiCO_3 dargestellt war, sowie mit Carbonylnickel als Katalysatoren verwendet ³⁵⁾.

sich in Verbindung mit RANEY-Ni am besten erwiesen ³⁶⁾ von den unlöslichen und schwer-zersetzlichen Jodiden AgJ , CuJ und PbJ_2 , denen Ausbeuten bis 80% erreicht wurden und die Nebenreaktion (Bildung von Propionsäure) wesentlich zurückgedrängt wurde. Bei neueren Versuchen, über die später berichtet wird, ergab die Kombination CuJ , RANEY-Ni und CuCl , RANEY-Ni 86 - 90% Umsatz an Olefin (C_{18}).

Bemerkenswert ist die Wirkung des BeJ_2 als Jodspender, das in Verbindung mit RANEY-Ni 86% Umsatz ergab ³⁶⁾. Kleine Zusätze von Cu scheinen die Reaktion zu katalysieren, was bei den Versuchen RANEY-Ni mit CuJ nicht der Fall ist ³⁷⁾.

B) Stöchiometrischer Umsatz von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit Alkohol und Olefin.

Bei allen katalytischen Versuchen wurde die Bildung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ beobachtet. Da $\text{Ni}(\text{CO})_4$ allein mit Olefin und Alkohol nur sehr geringe Ausbeuten, mit Eisessigzusatz aber gute Ausbeuten an Ester ergibt, mussten, wenn das Ni-Carbonyl als Zwischenstufe in der katalytischen Reaktion auftrat, auch die Jodide den stöchiometrischen Umsatz katalysieren. Tatsächlich konnten 75% Ester bei Temperaturen um 200° erreicht werden. Ebenso mussten, an den bei den katalytischen Versuchen

- 32) Bericht Dr. KRÖPER, Tabelle III, 8, Tabelle IV, 1a, Tabelle VII, 4 und 5, Tabelle VIII, 6.
33) " Dr. SCHLENK.
34) " Dr. PISTOR, Tabelle IX und X.
35) " Dr. BRETSCHNEIDER, Tabelle II, 31, 32.
36) " Dr. PISTOR, Tabelle IX und X.
37) " Dr. KRÖPER, Tabelle VIII, Vers. 1053.

-/-

angewandten Mengen Ni-Salzen gemessen, auch katalytische Mengen $\text{Ni}(\text{CO})_4$ genügen, um zu den gleichen Ausbeuten zu gelangen. Die Versuche mit Oktylen³⁸⁾ ergaben Umsätze bis zu 65%, mit Oktadecylen³⁹⁾ von 74- und 89%. Die Zusätze an Ni-Jodid betragen 0,035 - 0,08 Mol.-%. Die Temperaturen lagen etwa 30° niedriger wie beim katalytischen Arbeiten mit AgJ bzw. CuJ + RANEY-Ni.

Die Carbonyle des Mo und W ergaben keinerlei, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, etwa 11% Umsatz⁴⁰⁾. Eisencarbonyl zeigte polymerisierende Wirkung auf die Olefine und ergab nur geringe Umsätze an Olefin zu Fettsäure; Eisenjodid ergibt reichliche Mengen Propionsäure. $\text{Co}(\text{CO})_4\text{HgCl} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ist ebenfalls unwirksam⁴²⁾.

C) Zusammenfassung der Eigenschaften der Katalysatoren.

Zusammenfassend lässt sich über die Katalysatoren sagen, dass für das Rieselfverfahren die Kombination metallisches Ni (auch in Verbindung mit anderen Metallen), Schwermetallhalogenid (vorzugsweise Jodide, z.B. AgJ, CuJ,) oder Ni-Stearat (bei Verwendung von Oktadecylen) mit Schwermetallhalogenid in Frage kommen, ^{mit} denen Umsätze des Olefins bis zu 90% d.Th. erreicht wurden. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in katalytischen Mengen oder als Zusatz zu obigen Katalysatoren soll in Anwendung gelangen falls Ni-Carbonylbildung unvermeidbar ist (um einer Ni-Verarmung des Katalysators entgegen zu wirken), ferner für die Umsetzung der niederen Olefine ($\text{C}_2 - \text{C}_4$), die nach den bisherigen Versuchsbedingungen der gewünschten Reaktion schwerer zugänglich sind.

38) Bericht Dr. BRETSCHNEIDER, Tabelle V und VI.

39) " Dr. KRÜPER, Tabelle V und VIII,

40) " Dr. PISTOR, Tabelle I und II.

41) " Dr. SCHLENK, S. 2.

42) " Dr. SCHLENK, Tabelle III.

Übersicht über die als Katalysatoren oder Katalysatorzusätze verwendeten Elemente und deren Verbindungen (nach dem periodischen System geordnet).

1	2	3	4	5	6	7	8
	BeCl Be(OH) ₂ Be(J) ₂ BeSO ₄	Bp als Borat des Ni und Os	C				
2	NaJ	MgJ ₂ CaJ ₂	SiO ₂				
3					Cr(CO) ₆ CrCl ₃ Chromit des Ni und Co	MnO ₂ MnJ ₂	Fe-Metall auf Träger FeJ ₂ Fe(CO) ₅ Fe(CO) ₄ J ₂
4							Ni ₂ Ni ₃ NiBr ₂ NiCl ₂ Ni ₂ (PO ₄) ₂ Ni(SCN) ₂ Ni-Silykoll Ni(CN) ₂ NiSO ₄ Ni(CO) ₄ Ni(CO) ₂ Y-NiS S-NiS
5	CuS Cu CuJ CuCl CuCl ₂ Cu ₂ S ₂					Br	
6					SbO ₂		
7	Ag-Acetat AgNO ₃ AgJ AgBr						
8							
9							
10							

920000532

D) Verwendung verschiedener Alkohole und Ammoniak.

Methanol ergibt schlechte Umsätze. Nur die Versuche Dr. KRÖPER 43) ergaben Ausbeuten bis zu 52%. Methanol gibt unter diesen Versuchsbedingungen viel Methyläther und viel Essigsäure (bis 40%), sodass der Umsatz vielleicht auf das bei der Reaktion entstehende Wasser zurückzuführen ist (vgl. Seite 13 und 14).

Die Mehrzahl der Versuche aller Bearbeiter wurden mit Äthanol durchgeführt, das wesentlich besser reagiert. Propanol 44) und Butanol 45) verhalten sich ebenso. Oktylalcohol reagiert etwas schlechter, ebenso Phenol 46). Ammoniak anstelle von Alkohol ergibt keine Amidbildung 47).

E) Verhalten der Olefine.

Zur Anwendung gelangten Butylen, Oktylen, Dodecylen und Oktadecylen, Krackolefine, sowie synthetische Olefine, die durch Hydrierung von CO gewonnen waren. Die niedrigen Olefine scheinen sich im Gegensatz zu Oktylen und Oktadecylen schwerer umzusetzen. Butylen konnte mit dem Kontakt-system Metall-Jodid bis jetzt nicht zur Reaktion gebracht werden 48).

Die nicht umgesetzten Anteile Olefin werden zum grossen Teil unverändert zurückerhalten. Aus Tabelle IX 49) man, dass durchschnittlich 90 - 95% des zurückerhaltenen Olefins unverändert ist. In dem durch Hydrierung von CO gewonnenen Olefin-Paraffingemisch von Dr. MICHAEL konnten 77% des enthaltenen Olefins umgesetzt werden 49a).

F) Eigenschaften der erhaltenen Fettsäuren.

Dem Verhalten der Siedepunkte entsprechend, wurde die Konstitution der Fettsäuren als α -Methylcarbonsäuren angenommen. Die aus Oktadecylen erhaltenen Fettsäuren enthielten

- 43) Bericht Dr. KRÖPER, Tabelle VIII, 8.
44) " Dr. BRETSCHNEIDER, Tabelle V.
45) " Dr. KRÖPER, Tabelle VII.
46) " Dr. SCHLENK, Seite 4.
47) " Dr. SCHLENK, Seite 1 und Bericht Dr. BRETSCHNEIDER, Seite 3/4.
48) " Dr. BRETSCHNEIDER, Seite 6.
49) " Dr. KRÖPER, Tabelle IX.
49a) " Dr. Kröper, Tabelle IX und X.

920000534

einen flüssigen und einen festen Anteil. Ob diese Erscheinung auf das Ausgangsmaterial zurückzuführen ist oder auf die Entstehung von Isomeren aus Olefinen, bei denen die Doppelbindung unter den gegebenen Reaktionsbedingungen in die Mitte gewandert war, ist noch nicht geklärt. Bemerkenswert ist ferner die Schwerverseifbarkeit der Ester der synthetischen Fettsäuren, besonders der Ester der flüssigen Säuren. Zusammensetzung und Konstanten der festen und flüssigen Säuren sind identisch 50). Der Mischschmelzpunkt der festen Methylstearinsäure mit einer über Malonestersynthese aus Cetyl bromid synthetisierten Säure ist unverändert 51). Das durch Destillation der Ni- oder Th-Salze gewonnene Keton der aus Oktylen erhaltenen Säure ist nicht identisch mit dem auf gleichem Wege gewonnenen Keton aus synthetischer Säure. Da eine einheitliche Säure bei der Synthese nicht entsteht, ist es ungewiss, welches der daraus hergestellten Ketone durch Kristallisation isoliert wurde 53a).

G) Eigenschaften der Seifen aus den synthetischen Fettsäuren.

Aus den methylsubstituierten Fettsäuren lassen sich auf üblichem Wege Natron- und Kaliseifen herstellen. Die erhaltenen Seifen sind weicher als die Seifen aus Naturfettsäuren mit gleichem Molekulargewicht 52). Sie sind den Seifen aus natürlichen Fettsäuren in Löslichkeit, Schaumvermögen und Weichmachereffekt auf Viskosekunstseide überlegen 53). Die geringere Härte wird sich beim Zusatz zu pilierten Seifen günstig bemerkbar machen.

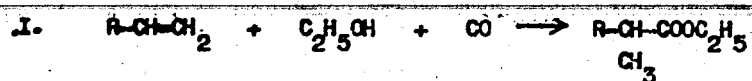
H) Verlauf der Reaktion.

Unter den gewählten Reaktionsbedingungen sind, wie im Bericht Dr. KRÖPER erwähnt, eine Reihe von Nebenreaktionen möglich:

-
- 50) Bericht Dr. KRÖPER, Seite 5 und Dr. SCHLENK, Seite 3.
 - 51) " Dr. SCHLENK, Seite 3.
 - 52) " Dr. KRÖPER, Tabelle X, Seite 7.
 - 53) " Dr. KRÖPER, Anhang.
 - 53a) " Dr. PISTOR, S. 4 und 5.

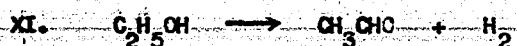
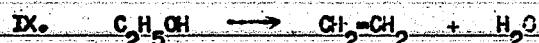
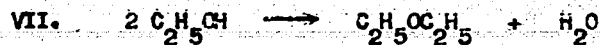
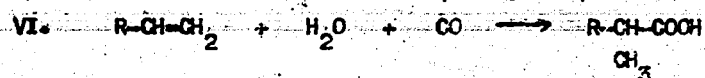
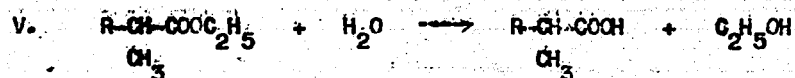
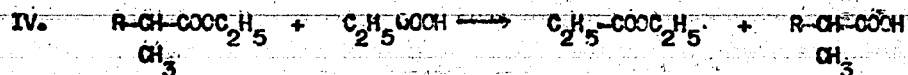
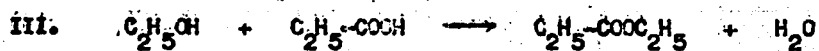
-/-

Hauptreaktion



920000535

Nebenreaktionen



Die kürzeste bis jetzt erreichte Reaktionsdauer beträgt 8 Stunden bei 80% Umsatz ⁵⁴⁾. Die Bildung von II. und III. ist von der Art und Menge des angewandten Jodids, der Dauer der Reaktion und Temperatur abhängig. Umesterung zwischen Fettester und freier Propionsäure führt zur Bildung freier Fettsäure (IV). Die Bildung von Fettsäure aus Olefin und Wasser, das von Ester-, Äther- oder Olefinbildung (III, VII, IX) herrührt, ist untergeordnet. Ebenso die Spaltung des Esters mit Wasser (Reaktion V), die noch näher studiert wird. Die Ätherbildung (VII) tritt besonders beim Methanol, aber unter geeigneten Bedingungen auch bei Butanol und Äthanol ein ⁵⁵⁾. Ebenso wurde Butylen- und Äthylenbildung (IX) beobachtet. Auch die Bildung von Acetaldehyd (XI) durch Dehy-

54) Bericht Dr. KRÖPER, Tabelle VIII, Vers. 1053 und Dr. SCHLENK, S. 3.

55) " Dr. KRÖPER, Tabelle VI, Vers. 822, 929.

drierung des Alkohols wurde beobachtet. Die Anwesenheit des Acetaldehyds stört die Reaktion nicht^{55a)}. Dass der Vorgang der Anlagerung von CO und Alkohol eine Katalyse darstellt, ist nach den vorliegenden Versuchen unbestreitbar. Schon bei Mengen von 0,16 Mol.-% NiJ wurde eine Ausbeute von 58% erhalten. Es lässt sich bis jetzt nicht mit Sicherheit sagen, ob $Ni(CO)_4$ als Zwischenstufe auftritt. Auffällig ist die katalytische Wirkung des Jods. Ob hier, wie beim Kobalt, eine Verbindung NiJ_2CO ⁵⁶⁾ auftritt, die unter CO-Abgabe zerfällt und sich wieder neu bildet, ist nicht geklärt. Da $Ni(CO)_4$ allein mit Olefin nicht in Reaktion tritt (gleichartiges Verhalten wie bei Acetylen) bei Gegenwart von J aber sehr gute Ausbeuten ergibt, ist diese Vermutung berechtigt. Wesentlich ist die Oberflächenverteilung bei der Reaktion. Die besten Ergebnisse wurden in Rollbomben (vgl. Versuche Dr. PISTOR) erhalten, während in senkrecht stehenden Autoklaven mit Rührer schlechte Ausbeuten erhalten wurden⁵⁷⁾. Es wurde Autoklavenmaterial aus V2A und V4A^{verwendet}. Sehr gut eignet sich N 8 (Versuche Dr. PISTOR), das jedoch weniger beständig gegen Essigsäure und Propionsäure ist.

J) Ausdehnung des Verfahrens auf ^{andere} olefinische Verbindungen.

Von den auf Seite 5 aufgeführten Reaktionen wurde bisher nur die Einwirkung von CO auf Ölsäure und auf 2-Äthylhexen (1) bei Gegenwart von Alkohol untersucht. Dabei wurde in mässiger Ausbeute eine C_{19} -Dicarbonsäure bzw. eine Methyläthylhexancarbonsäure oder 3-Methylheptancarbonsäure (1) erhalten⁵⁸⁾.

K) Weitere Arbeitsrichtung.

1.) Aus im vorangegangenen berichteten Ergebnissen soll das Verfahren mit den auf Seite 14 erwähnten Katalysatoren im Rieselfverfahren kontinuierlich entwickelt werden evtl. unter Anwendung höherer Drucke.

55a) Bericht Dr. PISTOR, S. 4.

56) Vgl. HIEBER, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. 243, S. 158 (1939)

57) Bericht Dr. BRETSCHNEIDER, S. 6., Bericht Dr. KRÖPER, Tabelle VI.

58) " Dr. SCHLENK, Seite 6.

- 2.) Gleichzeitig werden in einem 120-l-Autoklaven diskontinuierliche Ansätze mit 30 kg Olefin ausgeführt.
- 3.) Studium der technischen Abtrennung des in den durch CO-Hydrierung gewonnenen Ölen enthaltenen Paraffinanteiles nach der Olefinumsetzung.
- 4.) Ausdehnung des Verfahrens auf Vinylverbindungen (vgl. S. 3).
- 5.) Ausbau der Reaktion $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$ bzw. $\text{R-O-R} + \text{CO}$ (Seite 11-13) zur Synthese von Essigsäure bzw. Carbonsäuren.

L) Vergleich des Verfahrens mit dem Oxoverfahren und der Paraffinoxydation.

Das Oxoverfahren ergibt uneinheitliche Produkte. Nebenreaktion: Aldolisierung, Glykolesterbildung. Nimmt man als Ausgangsmaterial Olefine, die durch CO-Hydrierung gewonnen sind, so ist eine Abtrennung der Fettalkohol vom beigemengten Paraffin nur nach Sulfonierung bzw. nach Oxydation zu Fettsäuren praktisch möglich.

Die Paraffinoxydation ergibt durch Zertrümmerung der Kohlenwasserstoffkette eine Unmenge kurzkettiger Säuren und Nebenprodukte (Ketone, Fettalkohole), die beschränkte Verwendungsmöglichkeiten besitzen. Die Abtrennung des nicht umgesetzten Paraffins erfolgt über die Verseifung.

Die CO-Anlagerung ergibt einheitliche Produkte; bei Verwendung von Paraffin-Olefin-Gemischen ist die Abtrennung des Paraffins und nicht umgesetzten Olefins nach Verseifung der entstandenen Ester durchführbar, vorausgesetzt, dass die im diskontinuierlichen Verfahren erreichten Ausbeuten auch beim kontinuierlichen Arbeiten erzielt werden. Ist die CO-Anlagerung infolge Wegfalls an Nebenprodukten dem Oxoverfahren und der Paraffinoxydation überlegen.

920000538

Synthese von Fettsäureestern durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf
Olefine und Alkohole.

(Bericht Dr. KRÖPER von Januar bis Juli 1940)

Der Verlauf der Acrylestersynthese hatte ergeben, dass die Metallcarbonyle, die carbonylbildenden Metalle und ihre Salze die besten Katalysatoren für die CO-Anlagerung an die Acetylenbindung sind. Auf diesen Ergebnissen wurden auch die Versuche für die CO-Anlagerung an Olefine bei Gegenwart von Alkohol aufgebaut.

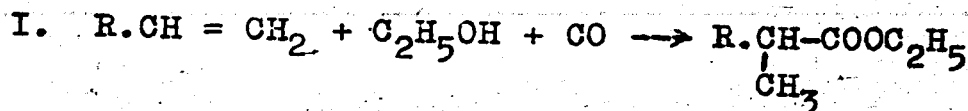
Die im folgenden beschriebenen Versuche sind der Beginn dieser Untersuchungsreihe, denen sich die Versuchsreihen von Dr. BRET-SCHNEIDER, Dr. SCHLENK und Dr. PISTOR alsbald anschlossen. Es wurde deshalb eine Arbeitsteilung bezüglich der anzuwendenden Olefine und Katalysatoren vorgenommen. Die vorliegende Versuchsreihe umfasst vorwiegend das Studium von metallischem Nickel, sowie der Salze des Nickels, Kobalts und verschiedener Schwermetalle und nur vereinzelt von metallischem Kobalt. Als Olefin für die nachfolgenden Versuche wurde hauptsächlich Oktadecylen verwendet.

~~Metallisches Nickel (Tabelle I) zeigte nur geringe Wirksamkeit und erfordert hohe Temperaturen. Günstiger erwies sich Kobalt (Tabelle IV, 10.), das immerhin Ausbeuten von 10-20% ergab (ausführliche Versuche über Kobalt siehe Bericht Dr. BRET-SCHNEIDER).~~

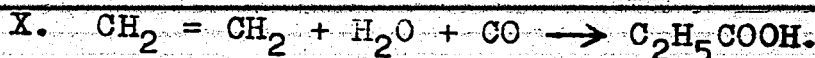
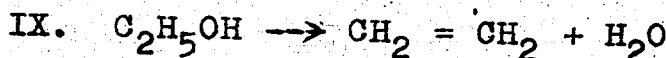
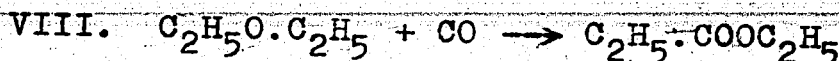
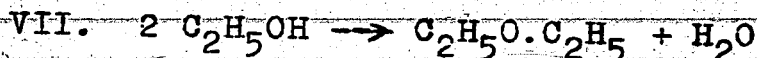
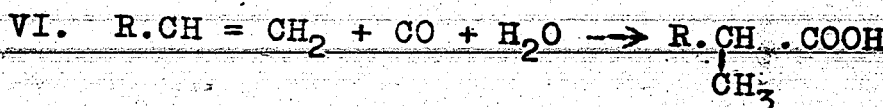
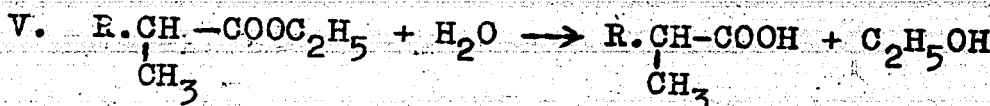
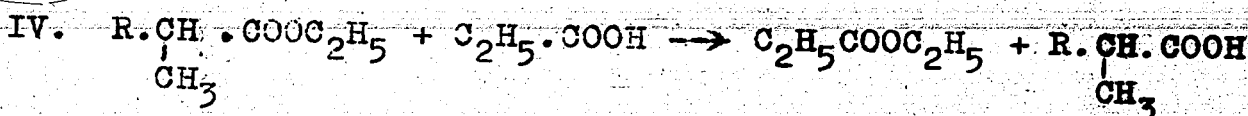
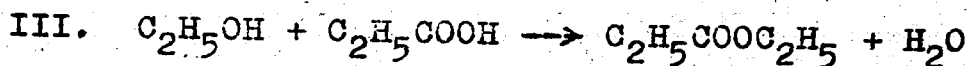
Ebenfalls sehr schlechte Ergebnisse wurden mit Nickelchlorid (Tabelle I, 2.) erzielt, das sehr hohe Temperaturen erfordert. Sehr gute Ergebnisse wurden mit Nickeljodid erhalten (Tabelle II, 6.) und Tabelle VI, 1.). Es wurden Umsätze des Olefins bis zu 73% zu Fettsäure erhalten. Ebenso wurden mit Kobaltjodid Umsätze bis zu 67% erhalten (Tabelle IV, 11.) und Tabelle VIII, 9.).

Die Reaktionstemperaturen bei Verwendung von Nickeljodid als Katalysator lagen bei 220°, der Zusatz betrug bei 73% Umsatz (Versuch 868, Tabelle VI, 1.) 1,1 Mol.%. Das Nickeljodid war zum grössten Teil zersetzt und als Nickelseife vorhanden. Gleich-

zeitig trat starke Bildung von Propionsäure bzw. Propionsäure-
 ester auf. Die entstandene Fettsäure war zum erheblichen Teil als
 Säure im Reaktionsprodukt vorhanden. Als weitere Nebenprodukte
 wurden Olefin und Äther aus Alkohol beobachtet. Neben der Bil-
 dung von Fetteestern



können folgende Nebenreaktionen auftreten:



Die Wirkung des Nickeljodids zeigte auch Nickelchlorid mit Zusatz
 von Jodiden (NaJ, AgJ, HgJ₂ etc.) (Tabelle II, 3.) und Tabelle
 VI, 2.)).

Mit Jod allein in einer V₂A Bombe wurde gleichfalls eine gute Aus-
 beute (Tabelle IV, 14.), Versuch 890) erzielt.

Jod mit Methanol und Athanol ergab beträchtliche Ausbeuten an
 Essigsäure bzw. Propionsäure, jedoch nicht in der gleichen Höhe
 wie bei Gegenwart von Oktadecylen (vgl. Tabelle V, 15.)). Die
 Tatsache, dass Jod mit Alkohol Carbonsäure bzw. deren Ester er-
 gibt, liess die Vermutung zu, dass freies Jod, welches aus dem
 leicht zersetzlichen Nickeljodid abgespalten wurde, für die Bil-
 dung der Propionsäure verantwortlich war. Da freies Jod mit

metallischem Nickel sich leicht zu Jodid umsetzt, wurde versucht, bei Gegenwart von metallischem Nickel, hauptsächlich RANEY-Nickel, zu arbeiten. Geringe Zusätze von reduziertem Nickel aus Karbonat zeigten keine besonderen Ergebnisse (Tabelle VI, 1a), Versuch 859, 862/64, 868).

Ebenso erwies sich der Zusatz von CaCO_3 (als Puffersubstanz), NaOH , ferner Naphthalinsulfosäure und HJ (Veresterungskatalysatoren) als zwecklos, die Bildung der freien Propion- oder Fettsäure zurückzudrängen (Tabelle VI, 2.).

Die Verwendung von RANEY-Nickel, welches mit Nickeljodid aktiviert war, zeigte, dass man sowohl die Propionsäure- als auch die Fettsäurebildung wesentlich zurückdrängen kann (Tabelle VII, 4.).

Schliesslich wurde das leicht lösliche und zersetzliche Nickeljodid durch das schwerlösliche und schwerzersetzliche AgJ und CuJ ersetzt. Auch bei diesen Versuchen war eine deutliche Verminderung der Propionsäure- und Fettsäurebildung festzustellen (Tabelle VII, 5.) und Tabelle VIII, 6.).

Die Bildung von Propionester (Seite 2, Reaktion III) konnte indessen nicht beseitigt werden. Vergleicht man die aus der Bildung des Propionsäureesters errechnete Wassermenge (Tabelle VI, VII u. VIII) mit derjenigen, die zur Entstehung der freien Fettsäure notwendig ist, so ersieht man, dass die der Esterbildung entsprechende H_2O -Menge in den meisten Fällen wesentlich grösser ist, sodass man eigentlich, falls die Nebenreaktion VI quantitativ eintrat, mit mehr Fettsäure rechnen müsste.

Die Reaktion VI erfordert bei Verwendung gleicher Katalysatoren nur ca. 30° höhere Temperaturen (Tabelle II, 6.) Vers. 867 und Tabelle V, 16.) Vers. 982). Fettsäure kann auch nach V entstehen. Da die Reaktionen II und III erst bei höheren Temperaturen vor sich gehen (Tabelle V, 15.) Vers. 902, 902a und 931a), ist anzunehmen, dass die Fettesterbildung zuerst eintritt und freie Fettsäure erst durch Umesterung des höheren Fettesters mit Propionsäure nach IV entsteht, also nur zum Teil aus dem nach III, VII und IX durch Nebenreaktion entstehenden Wasser. Bei höheren Temperaturen und längerer Einwirkungsdauer erhält man deshalb infolge Steigerung der Nebenreaktionen auch mehr freie Fettsäure (Tabelle VII, 4.), Vers. 949 und 971 und 5.), Tabelle VIII, 7.)).

Auffallend sind die grossen Mengen an Essigsäure, welche aus Methanol und CO bei Gegenwart von Oktadecylen mit NiJ_2 entstehen (Versuch 886/888/889, Tabelle VIII, 8.)). Bei diesen Versuchen war sehr viel Nickelseife im Reaktionsprodukt. Diese Beobachtung lässt sich vielleicht bei der Synthese der Essigsäure

verwerten durch Verwendung von Nickelseifen als Katalysator bei Gegenwart von Jodiden.

Die Verwendung von RANEY-Nickel erfordert eine Steigerung der Reaktionstemperatur um etwa 30° .

Gute Ausbeuten ergab die Verwendung des Methylstearates des Nickels bei Gegenwart von Silberjodid (Vers. 942, 945, Tabelle VIII, 7.)). Nickelmethylstearat ist in den höheren Olefinen löslich. Diese Eigenschaft kann beim kontinuierlichen Arbeiten verwendet werden, indem man die Olefin-Nickelstearatlösung mit Alkohol bei Gegenwart von CO über fest angeordnetes Silberjodid oder Kupferjodid rieseln lässt.

Die Reaktionsdauer ist abhängig vom CO-Druck und der Temperatur. Bei Verwendung von RANEY-Nickel und Schwermetalljodiden liegt die Temperatur etwa zwischen $250-270^{\circ}$. Die kürzeste Reaktionsdauer betrug etwa 8 Stunden bei 80% Umsatz.

Es sind noch folgende Versuche in Arbeit:

- 1.) Die Verwendung von Ni als Amalgam zur Vermeidung der Carbonylbildung.
- 2.) Das Studium der Träger für die Schwermetalljodide zum Rieseln mit Olefin-Nickelstearat.
- 3.) Das Aufbringen von Nickel und Schwermetalljodiden auf Träger für kontinuierliches Arbeiten.

Zwei Rieselapparaturen, davon eine Gegenstromapparatur für kontinuierliches Arbeiten, sind im Bau.

Sehr günstig erwies sich die Verwendung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in katalytischen Mengen bei Gegenwart geringer Mengen Nickeljodid (Tabelle V, 16.) und Tabelle VIII, 11.)), dabei wurden Ausbeuten bis zu 90% erhalten. Die ausführliche Bearbeitung dieser Versuchsreihe ist im Bericht Dr. BRETSCHNEIDER zu ersehen.

Andere Ni-Salze, wie Ni-Phosphate und Ni-Chromit, erwiesen sich als schlechte Katalysatoren (Tabelle III, 9.)).

Erwähnenswert ist noch Nickelbromid mit reduziertem Nickel (Vers. 863, Tabelle III, 8.)) und Nickelbromid mit RANEY-Nickel (Umsatz ca. 66%) (Vers. 953, Tabelle III, 8.)).

Verhalten der Katalysatoren:

Die Nickelhalogenverbindungen werden von Kohlenoxyd zersetzt, am leichtesten das Jodid; Nickel-Methylstearat wird schwerer zersetzt. RANEY-Nickel wird zum Teil in Carbonyl verwandelt. Unverändert bleiben AgJ und CuJ (Tabelle VII, 5.), Vers. 1015/1029, Tabelle VIII, 6.), Vers. 1030).

Eigenschaften der isolierten Fettsäuren.

Die aus den Olefinen durch CO- und Alkoholanlagerung erhaltenen Fettsäureester ergaben nach dem Verseifen keine einheitlichen Fettsäuren. Sie enthielten stets einen flüssigen und einen festen Anteil.

Da die verwendeten Olefine aus hydriertem Spermöl durch Wasserabspaltung und Fraktionierung gewonnen waren, ist nicht zu entscheiden, ob die Ursache dieser Eigenschaften auf das Ausgangsmaterial zurückzuführen ist, oder ob bei den Reaktionsbedingungen die endständige Doppelbindung nach der Mitte der Kette wandert.

Fettsäure aus Ceten $C_{17}H_{34}O_2$ M = 270.

SZ. der flüssigen Anteile 204, JZ. 0, M = 274.

SZ. der festen Anteile 204.

Kp 1 mm / 160-163°.

Fettsäuren aus Oktadecylen.

Vers. Nr.	SZ.	mm Hg / Sdp.	Zusammensetzung. Gef.		
			C %	H %	O %
855	181,5 flüss. Anteile	Kp 0,3-0,4 / 178-181°	76,72	12,80	10,0
862/ 68	184 flüss. Anteile 72%	Kp 1,4 / 194-195°	76,36	12,63	10,7
886	181 Fp. 57°	Kp 0,5 / 185-189°	76,37	12,40	11,0
890	183	Kp 0,8 / 190-192°	76,61	12,77	10,3
		Ber. $C_{19}H_{38}O_2$	76,50	12,75	10,73
		$C_{21}H_{42}O_2$	77,20	12,88	9,92
		$C_{19}H_{36}O_2$	77,05	12,15	10,80

Fp. der festen aus Äthanol umkristallisierten Fettsäure = 54°.

SZ. = 189.

Die theoretische Säurezahl der Methylstearinsäure beträgt 188.
Fp. 56°.

-/-

Bemerkenswert ist die Schwerverseifbarkeit der erhaltenen Fettsäureester. Man kann annehmen, dass die Verseifung durch die in α -Stellung befindliche Carboxylgruppe sterisch behindert wird. Die weitere Aufklärung der Konstitution der erhaltenen Fettsäuren ist noch im Gang.

Eigenschaften der zurückgewonnenen Olefine.

Ein kleiner Teil der nicht umgesetzten Olefine zeigt höhere Siedegrenzen und niedrigere Jodzahlen. Der grösste Teil wird unverändert zurückgewonnen. Die Veränderung kann durch Anreicherung ^{im Olefin} der enthaltenen Alkohole, durch Sauerstoffeinwirkung (O-Gehalt des CO) während der Reaktion oder durch Luftzutritt beim Verseifen herbeigeführt werden.

Zusammenfassung.

Die Anlagerung von CO und Alkohol an die Olefindoppelbindung wurde am Beispiel des Oktadecylens geprüft, wobei eine Höchstaussbeute bis zu 80% erreicht wurde (in einem Falle bis 90%).

Als Katalysatoren eignen sich die Verbindungen des Co und Ni. Metallisches Ni ergibt nur geringe Umsätze.

Sehr gute Umsätze erhält man mit Jodiden des Ni und Co und NiBr. Da das leicht zersetzliche Ni-Jodid für eine technische Katalyse ausschied, wurden Kombinationen von metallischem Ni mit Schwermetalljodiden gewählt, als günstigste Ni mit Kupferjodid, Ni-stearat mit AgJ und Ni(CO)₄ mit NiJ.

Die Reaktion Alkohol + CO \rightarrow Carbonsäure verläuft schwieriger; am besten bei Anwesenheit von viel Ni-Seifen und viel Jod. Die Bildung freier Propionsäure führt bei längerer Umsetzungsdauer durch Umesterung mit den Fettsäureestern zur Bildung freier Fettsäure.

Die erhaltenen Säuren können mit grosser Wahrscheinlichkeit als α -methylsubstituierte Säuren angesprochen werden.

Die durch Cracken von Paraffinen sowie durch Hydrierung von CO mit H₂ gewonnenen Olefin-Paraffin-Gemische sind der Reaktion gleichfalls zugänglich. In einem durch Hydrierung von CO gewonnenen Olefin, mit ca. 65% Olefingehalt, konnten 77% des enthaltenen Olefins in Fettsäureester umgewandelt werden (Tabelle IX, und X).

Die neuen Fettsäuren geben weiche und etwas hygroskopische Natronseifen. Löslichkeit, Schaumvermögen und Weichmachereffekt auf Viskosekunstseide ist den Natronseifen aus Naturfetten überlegen, ihr Weisswaschvermögen gleichwertig (Anhang).

König

Versuche in Schüttelbecken.

Datum	Vers. Nr.	Katalysator g	Olefin g	Alkohol g	Zusätze g	Temp. °C	Druck atm.	Zeit Stdn.	Verstoff. P, Auto-Klaven	Ergebnis % Fettsäure	% Ester	Bemerkungen Nebenreaktionen
23.1.40	760	Raney Ni 10,5	22,4 C ₄	36,4 Ae	Eisessig 7,5	100-150	bis 140	bis 40	VZA	-	-	Vorversuche zum Auffinden der Reaktions-temperatur
23.1.40	760	" " 10,5	22,4 C ₄	36,5 Ae	-	100-150	"	"	"	-	-	Reaktionsprodukte hell
24.1.40	761	" " 1,5	22,4 C ₄	36,5 Ae	Eisessig 7,5	100-150	"	"	"	-	-	
24.1.40	762	" " 7,5	22,4 C ₄	14,2 H ₂ O	"	100-160	"	"	"	-	-	
25.1.40	765	" " 7,5	22,4 C ₄	39,4 Ae	"	190-210	"	"	"	-	-	
25.1.40	766	" " 1,5	22,4 C ₄	36,4 Ae	"	170-210	"	"	"	-	-	
26.1.40	768	Ni aus Ni(CO) ₃ 5,0	30,0 C ₄	36,4 Ae	"	190	"	"	"	-	-	
26.1.40	769	Ni-Indigo 20,0	30,0 C ₄	36,4 Ae	"	180	"	"	"	-	-	
2.2.40	783	Ni aus Ni(CO) ₄ 5,0	30,0 C ₄	40,0 Ae	"	270	"	"	"	-	-	
20.6.40	963	Raney Ni 2,3	100,0 C ₁₈	25,0 Ae	"	260-270	140	15	"	-	-	sehr geringe Fettsäurebildung
1.) Metallisches Nickel.												
26.1.40	770	NiO ₁ 2	50,0 C ₁₂	40 Ae	-	200	104	42	VZA	-	-	Durch Destillation aufgearbeitet.
27.1.40	771	" " 15,5	30, C ₄	40 Ae	-	200	160	42	"	-	-	Ausbeute durch VZ der Destillate bestimmt.
27.1.40	772	" " 15,5	30 C ₄	40 Ae	Eisessig 7,0	200	150	43	"	-	-	
28.1.40	775	" " 3,0	30 C ₄	40 Ae	"	200	160	43	"	-	-	
29.1.40	777	" " 3,0	30 C ₄	40 Ae	"	270	135	17	"	-	-	
29.1.40	778	" " 3,0	30 C ₄	40 Ae	"	270	169	18	"	-	-	
29.1.40	779	" " 3,0	56 C ₁₂	40 Ae	"	270	116	34	"	-	-	
5.2.40	788	" " 3,0	44,8 C ₈	36,4 Ae	"	270	124	16	"	-	-	
5.2.40	790	" " 3,0	44,8 C ₈	50,4 Ae	"	270	184	16	"	-	-	
7.2.40	795	" " 30,0	500 Krack-olefin M ₂ 226 52 97	200 Ae	"	270	190	50	"	-	-	
20.2.40	812	" " 45	750 Krack-olefin M ₂ 226	300 Ae	"	255	250	35	Cu 2 1	-	-	25% Gesamtfettsäure als Säure und Ester (etwa 60%), Bildung von CuCl
24.2.40	824	" " 4,0, NaJ 0,5	84 C ₁₂	-	18,5 HCl	230-250	127	24	Cu	-	-	7,2% Fettsäure keine Säurechloridbildung

920000545

Datum	Vers. Nr.	Katalysator g	Olefin g	Alkohol g	Zusätze g	Temp. °C	Druck atm.	Zeit Stdn.	Versteffung Auto-Klassen	Ergebnis % Fettsäure X Ester	Bemerkungen Nebenreaktionen
3.) NiCl ₂ + Metallhalogenide.											
24.2.40	820	NiCl ₂ 2,5 + NaJ 0,2	56 C ₁₂	30 Ae	-	250	125	40	V2A	etwa 50% Umsatz freie Säure und Ester	
13.3.40	853	NiCl ₂ 2,5 + BiOJ 0,5	56 C ₁₈	30 Ae	3,0 Eisess.	250-260	187	50	"	geringe Esterbildung	
18.5.40	860	NiCl ₂ 3,0 + HgJ ₂ 0,5	56 C ₁₈	30 Ae	3,0 "	220-260	172	68	"	-	
13.4.40	891	NiCl ₂ 5,0 + HgJ ₂ 1,0	50 C ₁₈	Me 20	-	220-260	160	120	"	25% Olefin umgesetzt, 40% Fettsäure, 60% Ester	Propionsäurebildung
5.3.40	841	NiCl ₂ 2 + CuJ 0,5	40 C ₁₂	30 Ae	Eisess. 3,0	200	145	61	"	keine Esterbildung	
4.) Ni-Bromid.											
28.1.40	776	NiBr ₂ 3,0	30 C ₄	40 Ae	Eisess. 2,0	270	110	43	V2A	Esterbildung sehr gering	
12.3.40	851	NiBr ₂ 3,0	56 C ₁₈	30 Me	" 3,0	250	123	19	"	" " "	
5.) Ni-Bromid + Metallhalogenide.											
8.6.40	940	NiBr ₂ 3 + HgJ ₂ 1	100 C ₁₈	25 Ae	Eisess. 3,0	220	180	22	V2A	geringe Mengen Fettsäure Esterbildung	Propionsäure- und Esterbildung
6.) Ni-Jodid.											
12.2.40	802	NiJ ₂ 3,0	44,8 C ₈	36,4 Ae	Eisess. 2,0	220	105-166	20	V2A	48% Ester + Säure	Destill. u. u. VZ. der Fraktionen
12.2.40	803	NiJ ₂ 3,0	44,8 C ₈	36,4 Ae	" 2,0	190	107-180	20	"	20% Ester + Säure	
1.3.40	832	NiJ ₂ 6,0	280 C ₁₂	250 But.	-	125-154	100-120	64	"	keine Esterbildung	
6.3.40	842	NiJ ₂ 7,0	425 C ₁₈	250 But	Eisess. 12,0	150-204	120	37	"	keine Esterbildung	
17.3.40	857	NiJ ₂ 15,0	400 C ₁₂	150 Ae	" 20,0	240-270	160	72	Cu	keine Esterbildung	
29.3.40	867	NiJ ₂ 3,0	50 C ₁₈	25 H ₂ O	" 2,0	220-270	160-180	61	V2A 2 1	56,2% Fettsäure	viel Ni-Seife dunkelbraun
18.5.40	932	NiJ ₂ 3,0	5 C ₁₈	46 Ae	-	220	157	21	"	etwa Esterbildung	Propionester und Säure
20.5.40	937	NiJ ₂ 3,0	50 C ₁₈	60 Dipropyläther	-	220-230	180	18	"	4,2% Ester	
16.5.40	925	NiJ ₂ 4,0	250 C ₁₈	50 Ae	-	220	180	24	N8 1 1	wenig Ester etwa 10%	
24.2.40	821	NiJ ₂ 15,0	250 C ₁₂	180 Ae	Eisess. 10,0	230-250	155	59	Cu 2 1	etwa 20% Umsatz	keine SzZ.

920000546

Datum	Vers. Nr.	Katalysator	Olefin	Alkohol	Zusätze	Temp. °C	Druck atm.	Zeit Stdn.	Werkstoff (Auto-Klaven)	Ergebnis	Bemerkungen Nebenreaktionen
24.4.40	901	Ni ₂ 5 + Hg ₂ 1,0	50 C ₁₈	20 Ae	-	230	134	46	V2A	60% Olefin umgesetzt	-
7.) Ni-Iodid mit Metallhalogeniden.											
8.) Metallisches Nickel mit Zusätzen.											
11.6.40	951	Raney 4,6, NiBr ₂ 1,0	100 C ₁₈	25 Ae	-	250	190	19	V2A	wenig Ester etwa 3%	3,6%
15.6.40	953	" Ni 4,6, NiBr ₂ 1,0	100 C ₁₈	25 Ae	-	260-270	200	43	"	66% Umsatz, 33% Fetts., 66% Ester	12,3%
27.6.40	961	" " 2,3, NiJ ₂ 0,2	100 C ₁₈	25 Ae	-	200	150	23	"	wenig Ester etwa 3%	2,7%
20.6.40	962	" " 2,3, AgJ 0,3	100 C ₁₈	25 Ae	-	240-250	190	12	"	geringer Umsatz etwa 10%	etwa 20%
13.6.40	951	" " 2,3, Hg ₂ 1,0	100 C ₁₈	25 Ae	-	250	190	16	"	etwa 53% Ums., etwa 20% Esters.	" 7,0%
25.3.40	863	Ni metall. 3, NiBr ₂ 3,0	56 C ₁₄	30 Ae	3 Eisess.	260-270	150	45	"	" 50% Ums., ca. 63% Ester, " 37% Säure	wenig
21.6.40	965	Raney Ni 2,3, NiJ ₂ 0,2	100 C ₁₈	25 Ae	-	230-240	170-200	17	"	geringer Umsatz, etwa 2% Ester	-
21.6.40	966	" " 2,3, NiJ ₂ 0,3	100 C ₁₈	25 Ae	-	250-260	170-200	11	"	"	5%
27.6.40	967	" " 2,3, AgJ 0,3	100 C ₁₈	25 Ae	-	250-260	170-200	18	"	" etwa 2% Ester	2%
28.6.40	971	" " 2,3, AgJ 0,3, Bi ₂ O ₃	75 C ₁₈	25 Ae	-	260-270	170-200	16	"	"	ca. 2%
28.6.40	972	" " 2,3, Hg ₂ 0,3, Bi ₂ O ₃	75 C ₁₈	25 Ae	-	250	170-200	14	"	"	-2%
28.6.40	975	" " 2,3, AgJ 0,3, Bi ₂ O ₃	75 C ₁₈	25 Ae	-	250-260	170-200	15	"	"	-
3.7.40	977	" " 2,3, CuJ 0,3	75 C ₁₈	25 Ae	-	260-270	170-200	22	"	"	4,5%
8.7.40	988	" " 2,3, NiJ ₂ 0,2, Bi(OH) ₃	75 C ₁₈	25 Ae	-	250-260	170-200	17	"	etwa 10% als Ester	6,3%
18.7.40	1016	" " 3,75, AgJ 1,0, Ag ₂ S	75 C ₁₈	25 Ae	-	250-260	170-200	18	"	50% Umsatz, keine Fettsäure	-
9.) Ni-Salze.											
31.1.40	782	Ni-Phosphat 422 B ₂ 5,0	30 C ₄	40 Ae	Eisess. 2	280	175	32	V2A	Esterbildung	-
5.2.40	792	" " 422 B ₂ 5,0	44,8 C ₄	36,4 Ae	" 2	270	137	16	"	" Spuren	-
4.3.40	839	Ni-Chromit 3,0	30,0 C ₈	30,0 Ae	" 2	120-170	130	20	"	Spuren Ester	-
13.4.40	889	Ni-Oleat 5,0	50,0 C ₁₈	25,0 Au	-	220-270	150	57	"	Geringe Esterbildung	Ohne Nebenreaktion (Propionsäure)

920000547