

Überhausen-Holten, den 17. Februar 1939.
RB Abt. BVA Eca/Op.

MECHANIK

000217

3441 - 30/5.01 - 95

Herrn Dr. Heckel.

Betr.: Syntheseverlauf.

Bei der letzten Besprechung hier im Labor kusserte Hagemann die Vermutung, dass auch die normale Synthese über die Anlagerung von Kohlenoxyd an Doppelbindungen verlaufe, und dass auf diese Weise das Zustandekommen von Verzweigungen zu erklären sei.

Gegen diese Ansicht sprechen einige unserer bisherigen Beobachtungen.

Nach allem was wir wissen, führt die Kohlenoxydanlagerung an Doppelbindungen zunächst zu sauerstoffhaltigen Produkten, aus welchen erst durch eine nachfolgende Reduktion Kohlenwasserstoffe entstehen könnten. Da wir nun in unseren normalen Syntheseprodukten nur sehr geringe Mengen sauerstoffhaltiger Produkte finden, so müsste unter den Bedingungen der normalen Synthese die vollständige Reduktion z.B. der Alkohole zu Kohlenwasserstoffen leicht und schnell verlaufen.

Die Menge sauerstoffhaltiger Produkte, welche wir in den Syntheseprodukten finden, nimmt in deutlicher Abhängigkeit mit steigendem Druck zu. Am wenigsten wird bei normalem Druck gefunden. Daraus müsste man schliessen, dass die Reduktion der sauerstoffhaltigen Produkte zu Kohlenwasserstoffen bei gewöhnlichem Druck am besten verläuft.

Diese Verhältnisse könnten wir durch einen einfachen Versuch klären. Das Primärprodukt der Kohlenoxydanlagerung dürfte immer am leichtesten zu reduzieren sein, nämlich vom Aldehyd zum Alkohol. Dagegen dürfte die Reduktion des Alkohols zum Kohlenwasserstoff schwieriger verlaufen. Man braucht also nur zu prüfen, ob unter den Bedingungen der normalen Synthese Alkohole leicht und schnell zu Kohlenwasserstoffen reduziert werden können oder nicht.

Ich schlage vor, über einen normalen Kobalt-Katalysator bei 165° und normalen Druck Wasserstoff mit 4 Liter/Stunde strömen zu lassen und diesen Wasserstoff mit den Dämpfen von z.B. Äthylalkohol oder auch höheren Alkoholen zu beladen. Aus dem Umfang der stattfindenden Kohlenwasserstoffbildung kann man dann Rückschlüsse ziehen darüber, wie weit dieser Vorgang als Teil der normalen Synthese angenommen werden kann.

Ddr.: Ldf,
Bü,
Lchm.

000219

Oberhausen-Holteln, den 22.3.1944.
Abtg. FL-Roe/Pu.

(Handwritten signature)

Herrn E a n i s c h .

Betr.: Formiattheorie.

Unsere letzten Versuche haben gezeigt, dass Natriumformiat in Gegenwart unseres Eisenkatalysators im Temperaturbereich der Synthese (200 - 230°) durch Wasserdampf unter Kohlendioxydbildung zerlegt wird.

Hierin ist eine weitere Stütze der Formiattheorie zu erblicken. Nach dieser Auffassung verläuft die Bildung von Kohlendioxyd an alkalisierten Eisenkatalysatoren wie folgt: das Alkali liegt infolge Dissoziation immer mindestens zu einem kleinen Teil als Hydroxyd vor. Dieses lagert Kohlenoxyd an und bildet Formiat. Formiat wird durch Wasserdampf verseift unter Bildung von Hydroxyd. Die entstehende freie Ameisensäure zerfällt am Eisenkatalysator in Wasserstoff und Kohlendioxyd.

Wir sollten prüfen, ob dieser letzte Teilvorgang experimentell zu verwirklichen ist und zu diesem Zweck Ameisensäuredämpfe, beispielsweise mit Stickstoff als Trägergas oder auch in Gegenwart von Wasserdampf über Eisenkatalysatoren leiten und die entsprechenden Gase untersuchen.

gez. Roelen.

Dar.: Hl. Su. Im. Jac.

*Reaktion im Manganoxid
Chlorwasser*

Experiment - Daten, den 11. Jan. 1947.

Sy. Kelauf

Reaktion von MnO_2 mit HCl in wässriger Lösung

- 1.) Es wurden 2.000 g MnO_2 in 100 ml HCl gelöst. Die Lösung wurde in 100 ml H_2O verdünnt. Die Lösung wurde in 100 ml H_2O verdünnt. Die Lösung wurde in 100 ml H_2O verdünnt.
- Wie wird die Lösung durch Zugabe von H_2O beeinflusst?
 - Vergleichen Sie die Lösung mit der Lösung, die durch Zugabe von H_2O erhalten wurde.
 - Wie wird die Lösung durch Zugabe von H_2O beeinflusst?
 - Wie wird die Lösung durch Zugabe von H_2O beeinflusst?

Zur Klärung des Reaktionsmechanismus bitte man alle Einzelreaktionen für sich untersuchen, nämlich:

- $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$
- $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 + \text{Olefin}$,
" + " + Aceton,
" + " + Alkohol,
- $\text{H}_2\text{O} + \text{Olefin}$ (Aceton, Alkohol),
- $\text{H}_2 + \text{Olefin}$ (Aceton, Alkohol).

Von besonderem Interesse wäre zu prüfen, ob etwa Kohlenoxyd mit Alkohol reagiert (Wasserstoffabspaltung, evtl. höhere Temperatur).

Reaktion im Mitternachtslicht
Ergebnis

- 3.) Die Reaktion des Mitternachtslichts ist ein Redoxprozess, bei dem die Oxidation des Kohlenstoffdioxids durch Wasserstoff erfolgt. Die Reaktion verläuft wie folgt:
- $$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$$
- Die Reaktion ist exotherm und wird durch die Bildung von Wasserstoffgas (H₂) und Kohlenstoffmonoxid (CO) angetrieben. Die Reaktion ist ein Beispiel für die Reduktion von Kohlenstoffdioxid durch Wasserstoff.
- 4.) Die Reaktion des Mitternachtslichts ist ein Redoxprozess, bei dem die Oxidation des Kohlenstoffdioxids durch Wasserstoff erfolgt. Die Reaktion verläuft wie folgt:
- $$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$$
- Die Reaktion ist exotherm und wird durch die Bildung von Wasserstoffgas (H₂) und Kohlenstoffmonoxid (CO) angetrieben. Die Reaktion ist ein Beispiel für die Reduktion von Kohlenstoffdioxid durch Wasserstoff.
- 5.) Wenn es möglich ist, die Reaktionsbedingungen zu optimieren, welche während der Synthese zur Verfügung zu haben sind, könnte man alle Möglichkeiten überlegen, um sowohl auf dem Synthesedesign als auch auf dem Feststoffteil des Katalysators möglichst viel Vorarbeit zu machen.
- Beispielsweise könnte man einen Teil des Wasserstoffs vor der Konvertierung abgeben und auf eine Weise zu Methan, Propan usw. verarbeiten und diese dann dem anderen Teil des Wasserstoffs, welcher durch Konvertierung in Wasserstoffgas 1:2 verwandelt wurde, zusetzen.
- Oder man könnte die paraffinischen Kohlenwasserstoffe des Katalysators durch Hydrieren in Olefine verwandeln, sowohl die paraffinischen Kohlenwasserstoffe als auch die aromatischen Kohlenwasserstoffe. Die paraffinischen Kohlenwasserstoffe würde man nach Überleiten des Wasserstoffs durch die Synthese als festes Paraffin erhalten. Die paraffinischen Kohlenwasserstoffe fallen bei der Schmelzölsynthese an.

Die

... ..

- 6.)

... ..

- 7.)

- a)
- b)

Paul

000223

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Hohen

Oberhausen-Hohen, den 14.5.1943.
Altg. VL 100/7u.

~~3641~~ 30/5.01

S. H. H.

Herrn Dr. Beckel.

Betr.: Nickelprodukte.

Lach Auffinden der Oxo-Synthese darf man annehmen, dass die sauerstoffhaltigen Nebenprodukte bei der RW-Synthese aus nachträglicher Reaktion von Olefinen entstehen, wobei in bekannter Weise zunächst Aldehyde und daraus dann Alkohole usw. gebildet werden. Diese Reaktion verläuft, wie wir wissen, nur an Kobalt und Eisen, nicht lange an Nickel, weil das Nickelkarbonyl eine gesättigte Struktur aufweist.

Wenn diese Auffassung richtig ist, so müssen die mittels Nickel-Katalysatoren gewinnbaren flüssigen Produkte frei sein von sauerstoffhaltigen Verbindungen. Dies müsste sich in überzeugender Weise klar stellen lassen, wenn an Nickel gewonnenen Primärprodukten aus Mitteldruck-Synthese. Derartige Untersuchungen sind meines Wissens bis hier nicht angestellt worden.

Ich bitte zu prüfen, ob wir nicht binnen kurzem diese Feststellung experimentell treffen können.

Bdr.: B.
Hanisch

R.H.

x) Dankunterschied

Voranschrift

578
12/11/43

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Oberhausen-Holten, den 1.7.1943
Abtg. FL Roe/Fu.

000224

Herrn Dr. Fritzsche.

Durch neuere Arbeiten von Hieber und Mitarbeiter (S. Elektrochem. angew. phys. Chem. 49, 298 (1943)) ist bekannt geworden, dass Osmium unter bestimmten Bedingungen Karbonyl liefert, wobei sich das Oxyd besser als das Metall eignet. Hierin sind Parallela zu unseren Beobachtungen zu finden.

Ausserdem konnte die Existenz eines Osmium-Karbonyl-Wasserstoffs wahrscheinlich gemacht werden. Da nach unserer bisherigen Auffassung die Fähigkeit zur Oxo-Katalyse an die Bildung von Karbonylwasserstoffen gebunden ist, so sollte Osmium als Oxo-Katalysator brauchbar sein. Dies wäre dann neben Kobalt und Eisen das dritte hierfür geeignete Metall.

Ich schlage vor, dass in unserer Hochdruckschüttelapparatur entsprechende Versuche gemacht werden.

Ddr.: Hl.

Bü.

Breder

Durchschrift