

S I

ADRC

Roll 2

Series A

Date 23-7-45

Plotted by *[Signature]*



Angefertigt 2 Exemplare

Direktions-Abteilung

Abteilung: Zentral-Labor.

Verteilt an Herrn Dr. Fitzky Expl.

Zentral-Archiv

J.G. Gersthoven am 19.7.43

Betreff: Sonderbericht

Die Anlagerungsreaktion bei Terbin-  
dungen mit olefinischen Doppelbin-  
dungen.

insges. 2 Expl.

Patent Nr.

Bericht des Herrn Dr. Fitzky

vom 15. Januar 1942

Gesehen vom Abteilungsleiter Dir. Dr. Kränzlein

„ „ Vorstand Prof. Dr. Lautenschläger

*[Handwritten signature]*  
C105-22/19  
U. Weg

BAG Target

3413 22/19

Zirkuliert in nebenstehenden Abteilungen:

Empfänger	Empfangen	Weiter- gegeben	Unterschrift
Dr. Dachlauer	22.7.42	3.8.42	<i>[Signature]</i>
Prof. Dr. Ortkner	20.8.42	2.9.42	<i>[Signature]</i>
Dr. Waldmüller	2.9.42	5.9.42	<i>[Signature]</i>
Dr. Weber, Gersth.	16.10.42	21.11.42	<i>[Signature]</i>
Dr. Zerweck, Mainz			
Dr. Hörmann	25.9.42	8.10.42	<i>[Signature]</i>
Dr. Werner	8.10.42	13.10.42	<i>[Signature]</i>
Dr. Hagenböcker			
Dr. Schäfer	19.1.43	21.1.43	<i>[Signature]</i>
Dr. Grom	26.9.42	25. Sep. 1942	
Dr. Mengel			<i>[Signature]</i>
Dr. Rott	28.9.42	30.9.42	<i>[Signature]</i>

*Fortsetzung umstehend!*

Aufzubewahren im Zentralarchiv (Direktionsabtlg.) in 7 Expl., eingeg. 75.5.42 registr. u. Nr. 11226

„ „ Archiv der Abtlg in Expl.

Empfänger:	Empfangen	Weiter- gegeben	22n Unterschrift
Dr. Kresskalt	24.1.43	2.2.43	<i>[Signature]</i>
Dr. E. Kock	4.2.43	6.2.43	<i>[Signature]</i>
Dr. Larbig	5.3.43	13.3.43	<i>[Signature]</i>
Dr. Metzger			
Dr. Eckert			
Dr. Eggert	17.3.43	18.3.43	<i>[Signature]</i>
Dr. Rothweiler	2.6.43	19.7.43	<i>[Signature]</i>
Dr. Podschus	20.3.43	29.5.43	<i>[Signature]</i>
Dr. Peter			
Dr. Rötter			

In ne  
aliph  
die u  
desha  
samme  
nämli  
verse  
beruh  
wie  
Liter  
uns w  
die g  
Deuts  
Olefi  
Die M  
Doppe

d.h.  
sind,  
ausre  
Aufge  
die A  
wenn  
zu ei  
durch  
werde  
ihren  
lysal  
Nebon  
ander

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT, FRANKFURT (MAIN)-HOCHST

BAG

Zentral-Laboratorium

3413

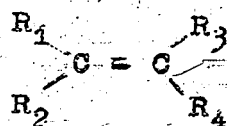
22/19

den 15.1.1942.

Die Anlagerungsreaktion bei Verbindungen mit olefinischen  
Doppelbindungen.

In neuerer Zeit gewinnen durch die Fortschritte der Technik auf dem aliphatischen Gebiet, insbesondere der Kohlenwasserstoffsynthese, die ungesättigten Verbindungen immer grössere Bedeutung. Es dürfte deshalb eine vornehmlich neueres Material berücksichtigende, zusammenfassende Arbeit über ein wichtiges Gebiet ihrer Reaktionen, nämlich derjenigen, die auf ihrer Vereinigungsfähigkeit mit den verschiedensten Stoffen unter Absättigung der doppelten Bindung beruhen, von allgemeinem Interesse sein. Dies gilt umsomehr, da - wie aus der vorliegenden Arbeit ersichtlich - ein Grossteil der Literatur (Patent und wissenschaftliche) aus USA stammt und bei uns weniger bekannt ist. Die Vereinigten Staaten haben sich durch die günstige Rohstofflage mehr mit diesem Gebiet beschäftigt als Deutschland, dem erst durch synthetische Arbeiten allmählich die Olefine in grösserem Ausmasse zugänglich werden.

Die Möglichkeit der Anlagerung an aliphatische Verbindungen mit Doppelbindungen vom Typus:



d.h. solcher, deren Kohlenstoffatome nur einseitig doppelt gebunden sind, ist von einer Reihe von Faktoren abhängig. Bei einem aktiven, ausreichend polaren Addenden genügt ein gewisses Mass dazu passender Aufgeschlossenheit der ungesättigten Verbindung. Wenn dem Addenden die Aktivität fehlt, kann die Reaktion trotzdem herbeigeführt werden wenn der ungesättigten Verbindung eine grosse Reaktionsbereitschaft zu eigen ist, oder aber diese Bereitschaft von dritter Seite, z.B. durch Wärme, Druck oder Katalyse herbeigeführt wird. Durch letztere werden ganz allgemein die Additionerscheinungen bei Olefinen und ihren Derivaten sehr stark beeinflusst. Durch entsprechende Katalysatoren kann man hier Reaktionen allgemein befördern, unerwünschte Nebenreaktionen ausschliessen und auch den Vorgang von Grund auf ändern.

Unter Zugrundelegung einer einfachen nur die Beachtung des Endzustandes ins Auge fassende Betrachtungsweise, kann man die Addition im allgemeinen durch eine Spaltung im Molekül des anzulagernden Stoffes eingeleitet denken. Von einer Schilderung der verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten und energetisch möglichen Zwischenstufen soll hier abgesehen werden. Ueber den Reaktionsmechanismus sind mehrere Theorien aufgestellt und Berechnungen durchgeführt worden. Man kann jedoch sagen, dass die untersuchten Anlagerungen an Kohlenstoffdoppelbindungen, z.B. von Halogen in ihrem Wesen nicht sicher aufgeklärt wurden.<sup>1)</sup>

Durch die Spaltung werden die Radikale oder Atome freigesetzt, die für die Absättigung der doppelten Bindung notwendig sind. In selteneren Fällen werden auch mehrere Moleküle zur Absättigung herangezogen, was dann zu Ring- oder Kettenbildung Anlass gibt.

Meistens besitzen die zwei Komponenten der Addition (Radikale, Atome, oder Moleküle) von Natur aus verschiedenen Charakter oder bekommen durch die Anlagerung verschiedenartige Werte. Dies äussert sich in der Bevorzugung bestimmter Anlagerungsstellen und ihrer verschiedenen Reaktionsfähigkeit in dem erhaltenen gesättigten Molekül. Das Mass dieser Verschiedenheit ist nicht gleich und nähert sich Grenzfällen, in denen die Unterschiede sich verwischen.

Es wurden nun die hauptsächlichsten Addenden in 6 Gruppen eingeteilt, die gleichartige Stoffe zusammenfassen (siehe nachstehende Zusammenstellung). Der zweifache Charakter der Spaltstücke wird durch die Unterteilung in Komponenten A und B hervorgehoben.

Die Gruppen I - IV und VI umfassen deutlich zusammengehörige Stoffe. In der Gruppe V sind einige Stoffe zusammen genommen, deren gemeinsame Reaktionsregeln mehr oder weniger aus der Literatur hervorgehen.

Die A-Komponenten von I, II und auch noch von IV zeichnen sich durch leichte Reaktionsfähigkeit im angelagerten Zustand aus. Die B-Komponenten aller Gruppen vereinigen sich mit dem einen ungesättigten Kohlenstoffatom der olefinischen Verbindung, in fester Bindung.

1.) Dissertation Janssen: Versuch über die Einwirkung von Halogen auf Kohlenstoffdoppelbindung. Würzburg 1939 (7290).  
Journal Am.Chem.Soc. 59, 744.





Im einzelnen gehören in die Gruppe I alle Hydroxylverbindungen und die davon ableitbaren Aether, Ester bzw. Anhydride. Die Gruppe II umfasst die den Hydroxylverbindungen analogen Halogenderivate (Ester der Chlorwasserstoffsäure und Säurechloride). In den Gruppen III - VI schliesslich sind die Stoffe vereinigt, die einerseits Wasserstoff andererseits in Gruppe III ein Kohlenwasserstoffradikal, in Gruppe IV ein Amin- oder Amidradikal, in Gruppe V einen schwach negativen Rest und in Gruppe VI ein Kohlenoxydkomplex zur Anlagerung bringen.

Die von Markownikoff für die Anlagerung an Olefine und halogenierte Olefine aufgestellten Gesetzmässigkeiten gelten nicht nur für Halogenwasserstoff, sondern auch - wie bereits länger bekannt - für ähnliche Addenden. (Eine Erweiterung der Gesetzmässigkeit für solche Olefine, die von der Regel von Markownikoff nicht erfasst werden, stellt die Regel von Saytzev-Wagner <sup>2)</sup> dar.) Das vorliegende Tatsachenmaterial erlaubt folgende umfassendere Form der Regel von Markownikoff.

- 1.) Für Olefine: Die Komponente A tritt an das Kohlenstoffatom, das am wenigsten Wasserstoff besitzt. Beispiel unsymmetrische Aether Seite 8.
- 2.) Für Substitutionsprodukte von Olefinen, in denen ein Wasserstoffatom an der doppelten Bindung durch einen Rest A der Gruppen I - III ersetzt ist: Die Anlagerung wird durch die erste Regel bestimmt, darüber hinaus tritt die neue Komponente A gern neben das vorhandene A, wenn auch oft mit geringer Anlagerungstendenz. Beispiel Aethylenchlorid Seite 17.

Die neuen Verbindungen sind oft nicht beständig und geben Anlass zu Sekundärreaktionen. Beispiel Oxyaceton Seite 9

Die in diesen beiden Regeln einbegriffenen Reaktionen können sauer katalysiert werden. Die Gesetzmässigkeit gilt für die "normale" Hauptreaktion, die mehr oder weniger quantitativ verläuft. Ueber die "anormale" Addition wird später zu sprechen sein. Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen fallen nicht unter die Regel.

---

2) Ann. 179, 316.

3.) Für Substitutionsprodukte der Olefine, in denen Wasserstoff durch einen Rest B (oder die Carboxylgruppe) ersetzt ist, der eine mehrfache Bindung besitzt, die zu der Kohlenstoffdoppelbindung konjugiert ist. Die Regel hierfür ist in der Literatur für Einzelfälle öfters aufgestellt worden. Sie lautet in verbesserter und allgemeiner Form: Die Komponente A tritt an die entgegengesetzte Seite der Doppelbindung unabhängig von evtl. vorhandenen Substituenten vom Charakter A. Beispiel Hydacrylsäure Seite 9. Die Anlagerung ist erleichtert, so dass oft sonst nicht additionsfähige Addenden angelagert werden können. Dies gilt für fast alle Additionen der Gruppen IV und V. Bei Anhäufungen von A-Komponenten an einen Kohlenstoff treten auch hier meist Sekundärreaktionen ein. Die Anlagerungen nach dieser Regel werden meist alkalisch-katalysiert. „Anormale“ Addition ist nicht beobachtet worden.

Das im folgenden behandelte Material ist im wesentlichen der neueren Patent- und wissenschaftlichen Literatur entnommen, ausserdem internen I.G. Veröffentlichungen. Arbeiten, an denen der Verfasser beteiligt ist, sind in den Literatur-Fussnoten mit F gekennzeichnet.

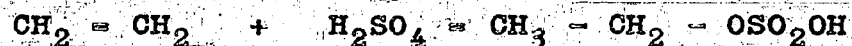
Einige ausgedehnten Spezialgebiete der Anlagerung, wie die Hydrierung und die hochmolekulare Polymerisation, sind nur kurz gestreift, das Gebiet der oxydativen Veränderungen als im wesentlichen anderer Natur nicht berücksichtigt, das gleiche gilt von den Nebervalenzverbindungen und einigen kleineren Gebieten und Anlagerungen mit Sonderverhältnissen.

Die Beschreibung der Vorgänge und die Auswahl der Beispiele ist so getroffen, dass sowohl charakteristische chemische Umsetzungen als auch der Fortschritt der Technik, soweit bekannt, berichtet werden. Eine lückenlose Uebersicht über alle diesbezüglichen neuen Veröffentlichungen ist nicht beabsichtigt.

BAG Target  
3413 22/14

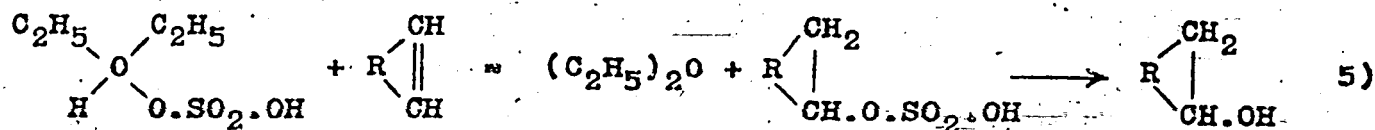
Gruppe I

Die Anlagerung von Wasser an Olefine unter Bildung von Alkoholen wird nach der älteren Methode über die Zwischenstufe einer Ester-säure durchgeführt, da die direkte Hydratisierung, besonders von Aethylen, Schwierigkeiten bereitet. Zur Esterbildung verwendet man vorzugsweise Schwefelsäure



Als Nebenprodukt entsteht Diäthyl-sulfat. Die Schwefelsäureester werden anschliessend mit Wasser verseift, der Alkohol abdestilliert und die Schwefelsäure wieder konzentriert. Das Verfahren besitzt in U.S.A., wo grosse Mengen billiger Crackgase zur Verfügung stehen, besondere Bedeutung. Es wird bei Temperaturen bis 100° und mit Metallsalzen als Kontakt, besonders mit Silbersulfat, ausgeführt. Die höheren Olefine bis zu den Hexenen reagieren leichter mit Schwefelsäure als die niederen. Durch ihr unterschiedliches Verhalten gegenüber Schwefelsäure können die ungesättigten Kohlenwasserstoffe getrennt werden. Als unerwünschte Nebenreaktionen, besonders bei tertiären Olefinen, treten leicht Polymerisation und Kondensation ein. Man hilft sich durch Verdünnen der Säure, durch niedrige Temperatur, durch kurze Reaktionszeit. Auch die Verwendung von Alkyl-schwefelsäure <sup>3)</sup> zur Absorption und Zusätze verschiedener Art, besonders von komplexbildenden Metallsalzen <sup>4)</sup> (Nebervalenzverbindungen mit Olefinen), werden empfohlen.

Eine katalysierte Anlagerung stellt die Schwefelsäureesterbildung mit Aetherzusatz dar. Das dabei primär entstehende Diäthylloxonium-sulfat hat sich bei der Hydratation von Terpenen bewährt.



Ein wesentlicher Nachteil der älteren Hydratation besteht in der Schwierigkeit, den Prozess kontinuierlich durchzuführen. Die Technik

3) A.P. 2 081 166 (Standard Alcohol)

4) A.P. 2 010 337 (Shell)

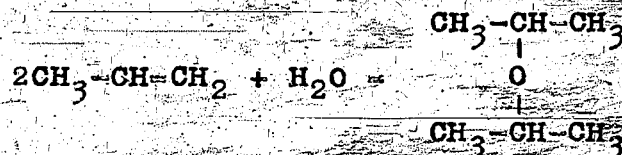
5) C. 1919, I. 935



ist deshalb bestrebt, rein katalytische Verfahren auszubilden. Man unterscheidet Verfahren, die mit flüssigen und die mit festen Kontakten arbeiten. Hierzu einige Beispiele:

Die Hydratation von Trimethyläthylen (und anderer Olefine ausser Aethylen) wird nach einem Patent der Distillers Co. in Edinburg in einem Turm ausgeführt, der mit 85%iger Schwefelsäure beschickt ist und in dem das flüssige Olefin im Ueberschuss unter Druck bei 120° emporsteigt. Der Alkohol wird nach bekannten Methoden vom unveränderten Olefin abgetrennt. <sup>6)</sup>

Die katalytische Hydratation führt auch oft direkt zu den Aethern:



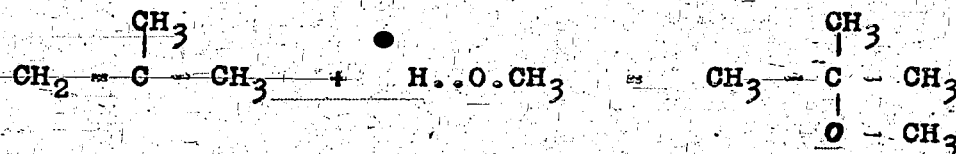
die früher aus Olefinen nur über die Alkohole durch Behandlung mit Schwefelsäure ziemlich umständlich darstellbar waren. So erhält man aus gasförmigen Propylen, dem 70-85%ige Schwefelsäure unter Druck in einem Turm entgegenströmt, Diisopropyläther, der durch Destillation ausgetrieben wird. <sup>7)</sup>

Eine interessante Methode zur Darstellung von Alkoholen und Aethern stellt ein Verfahren dar, nach dem Olefine mit ziemlich wasserhaltiger Schwefelsäure bei Anwesenheit von Extraktionsmitteln behandelt werden, die die geringen Mengen im Gleichgewicht gebildeter Alkohole und Aether ständig entfernen. Das Verfahren kann so ausgeführt werden, dass in einem Turm gasförmiges Olefin dem Lösungsmittel entgegenströmt. In dem Turm befindet sich auf Böden Schwefelsäure. <sup>8)</sup> An anderen Stoffen, die flüssig die Hydratation katalysieren, seien erwähnt: Zinksulfatlösung (bei ca. 300° und 200 atü) <sup>9)</sup>, Phosphorsäure und Phosphorwolframsäure. <sup>10)</sup> Weiterhin Borfluoridhydrat bei Drucken bis 900 atü <sup>11)</sup>, organische Phosphorverbindungen (Phosphorsäureester) <sup>12)</sup>.

- 6) F.P. 817 858
- 7) A.P. 2 105 508 (Standard Alcohol)
- 8) F.P. 821 485 (Standard Alcohol)
- 9) A.P. 2 107 515 (Shell)
- 10) F.P. 815 020 (Carbide a. Carbon Chem.)
- 11) E.P. 486 783 (Du Pont)
- 12) E.P. 485 142 (Dreyfus)

Weitere Veröffentlichungen  
über Hydratation  
DRP. Anm. I.G. No 2299/35  
EP. 433 868 u. 466 439  
I.G. Fortschrittsbericht  
1937 DII. 392, 1940, DII, 268

Die Hydratation in der Gasphase mit festen Kontakten geschieht bei hohen Temperaturen (ca. 250° und höher) unter Druck. Als Katalysatoren werden verwandt: Aluminiumoxyd, saure Phosphate vieler Metalle und der Borsäure <sup>13)</sup>, als Besonderheit mit einem Kohleskelett zur Erhöhung der mechanischen Stabilität <sup>14)</sup>, Die Hydratation führt zu einem Gleichgewicht, das von amerikanischen Autoren näher untersucht wurde. Es bestehen zwischen der absoluten Temperatur und dem log. der Gleichgewichtskonstante lineare Beziehungen <sup>15)</sup>. Die Hydratation der Olefine liefert nur symmetrische Aether; unsymmetrische Aether werden aus Olefinen durch Reaktion mit Alkoholen oder Alkylschwefelsäuren hergestellt.

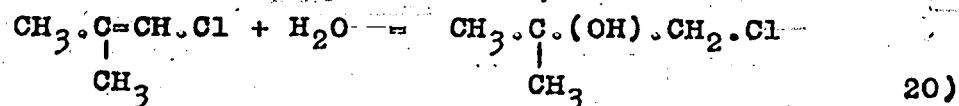


Die Beförderung der Addition kann durch Schwefelsäure <sup>16)</sup> (auch mit Zusatz von tertiären Aminen <sup>17)</sup>), durch Phosphoroxychlorid, Wismuttrichlorid, Ferrichlorid, Borfluorid und auch durch Aktivkohle oder Koalin <sup>18)</sup> durchgeführt werden. Das aktive Borfluorid wurde verwandt, um zweiwertige Alkohole mit Olefinen unter Bildung von Glykoläthern zu verknüpfen <sup>19)</sup>.

Die Vereinigung von Phenolen mit Olefinen zu Aethern ist bekannt als Nebenreaktion bei der Darstellung höherer kernalkylierter Phenole (siehe dort).

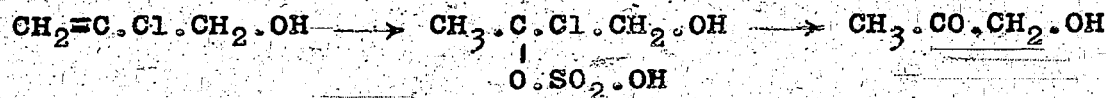
Hydratation von substituierten Olefinen:

Das bei der Chlorierung von Isobutylene als Nebenprodukt entstehende Isobutenylchlorid wird nach folgender Gleichung hydratisiert:

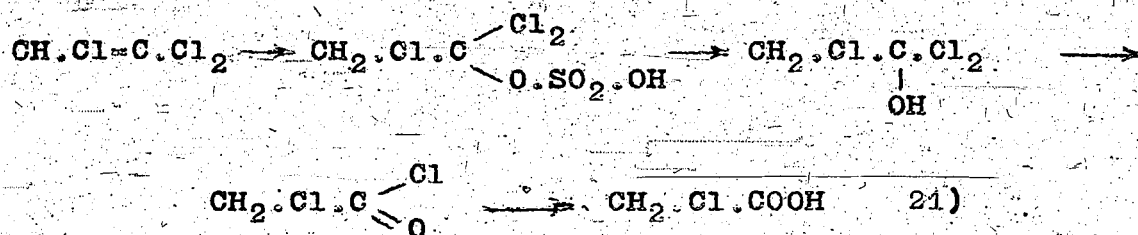


- 13) DRP. Anm. I. G. Nr. 1794/37 / AP. 2075204  
 14) AP. 2110880/1  
 15) Ellis Chemisky of Petr. Derivatives Bd. II, S. 286  
 16) DRP. Anm. I. G. Nr. 170/36 u. Ber. 70, 589  
 17) AP. 2010356 (Shell)  
 18) AP. 2067385, 2077042  
 19) AP. 2198046 (I. G.)  
 20) FP. 791644 (Bataafsche Petr. Maat.)

Aus 2-Chlorallylalkohol entsteht mit Schwefelsäure Acetol. Die Esterbildung führt hier primär zu einem instabilen Produkt (vgl. Additionsregel 2).



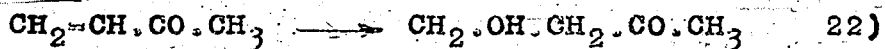
In ähnlicher Weise entsteht aus Trichloräthylen mit Schwefelsäure und Wasser Chloressigsäure:



Die Hydratation von ungesättigten Aldehyden, Ketonen und Säuren wird mit Alkali katalysiert, so z.B. die Herstellung der Hydacrylsäure:

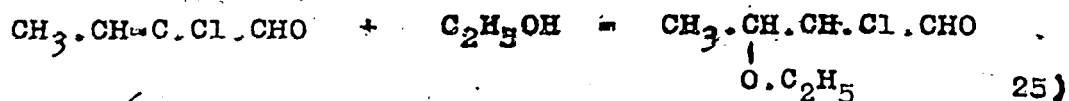


und die Anlagerung von Wasser an Methylvinylketon:



Eine zusätzliche Katalyse wird merkwürdigerweise durch Formaldehyd ausgeübt, so bei Methylvinylketon, Crotonaldehyd und Acrylsäurenitril <sup>23)</sup>.

Analog der Hydratation geht die Alkoholanlagerung. Mit Natrium-methylat erhält man aus Crotonaldehyd: b-Methoxybutyraldehyd <sup>24)</sup>. Die Reaktion von Alkohol mit a-Chlorcrotonaldehyd geht nach folgender Gleichung:



21) DRP. 359910

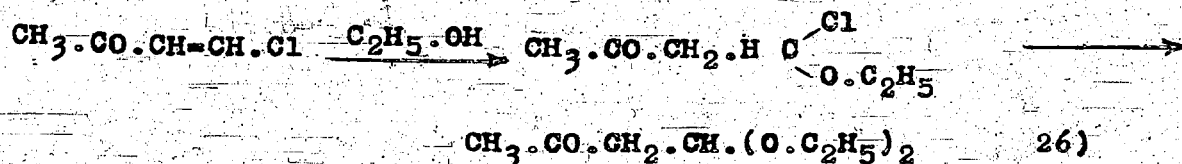
22) EP. Anmeldung 5484 u. 5485 (Consortium)

23) Bericht Bock-Haberland L.e.v. 30.12.38

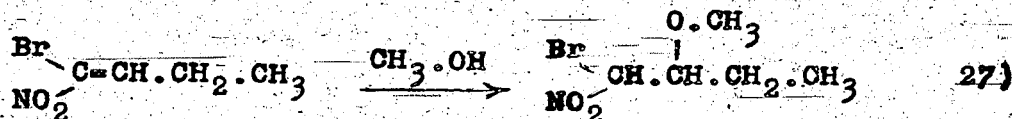
24) DRP. Anmeldung W 95 095 (Wacker)

25) DRP. Anmeldung I 61 291 / I.G.N2 3681/40 (Hö.)

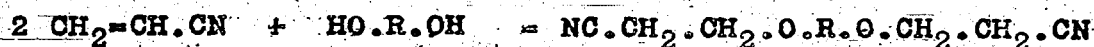
b-Chlorvinylmethylketon setzt sich bei Anwesenheit von NaOH mit 2 Mol Alkohol um (vgl. Addition Regel 3).



Bei niedrigerer Temperatur reagiert 1-Brom-1-nitro-1-buten mit methylalkoholischer Kalilauge wie folgt:

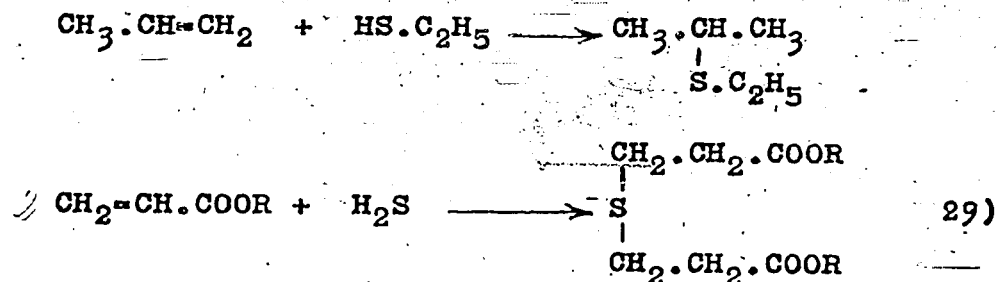


Sowohl mit Alkoholen als auch mit Phenolen können Acrylsäure und Derivate vereinigt werden. Z.B. geben Glykole mit Acrylnitril die Nitrile von Polyätherdicarbonsäuren:



die zur Herstellung von Dicarbonsäuren gebraucht werden 28).

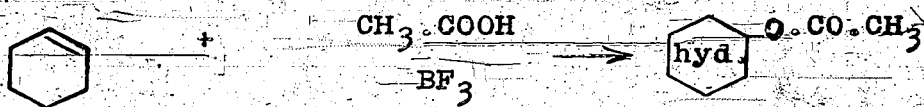
Die Anlagerung von Mercaptanen und Schwefelwasserstoff ist derjenigen der entsprechenden Sauerstoffverbindungen analog, doch hat Schwefel eine grössere Additionstendenz als Sauerstoff. Die Reaktion führt deshalb hauptsächlich zu den Thioäthern:



- 26) Ref. Wizekko 1936 Le. Umsetzung von Säurechloriden usw.  
 27) B. 63, 637  
 28) Ref. Wizekko 1941 Le. Herstellung von Aetherdicarbonsäuren usw.  
 29) FP. 797606 (I.G.)  
 30) FP. 783884 (I.G.)

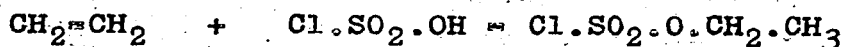
Die Anlagerung von Mercaptan an Olefine bietet auch einen Fall von anormaler peroxydischer Addition. Seine Beschreibung erfolgt später anlässlich derjenigen des Bromwasserstoffes.

Wenn man organische Säuren auf Olefine einwirken lässt, erhält man im allgemeinen die Carbonsäureester der entsprechenden Alkohole. Die übliche Methode verwendet Schwefelsäure als Katalysator; das Olefin muss oft mit der Carbonsäure unter Druck erhitzt werden <sup>31)</sup>. Hierbei erübrigt sich meistens die Zugabe eines Kontaktes <sup>32)</sup>. Bei niedriger Temperatur und schonend bewirkt Borfluorid die Esterbildung <sup>33)</sup>. Die Abscheidung der Ester erfolgt durch Verdünnen mit Wasser oder mit Lösungen von Alkalien wie auch durch Extraktion oder Destillation <sup>34)</sup>.



Die Anlagerung von Schwefelsäure an Olefine, nicht für ein Zwischenprodukt der Hydratation sondern zur Herstellung von höheren leicht wasserlöslichen Alkylschwefelsäuren, wird bei der Fabrikation von Waschröhstoffen und Textilhilfsmitteln angewandt <sup>35)</sup>.

Chlorsulfonsäure ist nur beschränkt zur Herstellung von Estern verwendbar und zwar mit Aethylen und als Teilreaktion mit Propylen.



Das verschiedenartige Verhalten der Chlorsulfonsäure wird später eingehend behandelt.

Wesentlich kräftiger als von konzentrierter Schwefelsäure wird Aethylen von rauchender Schwefelsäure angegriffen. Bei der Einwirkung von Pyroschwefelsäure haben wir es mit der Anlagerung eines gemischten Anhydrids zu tun, das als stabile (B) Komponente einen Sulfosäurerest zur Anlagerung bringt.

31) AP. 2 021851 (Dow.)

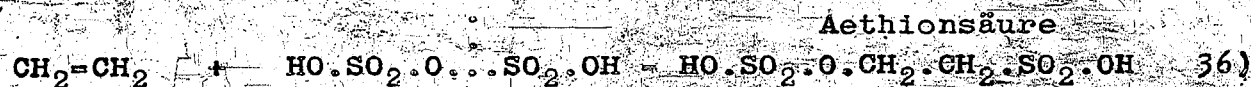
32) AP. 2 020673 (Dreyfus)

33) EP. 481795 (Standard Oil) J. Am. chem. Soc. 59, 1010

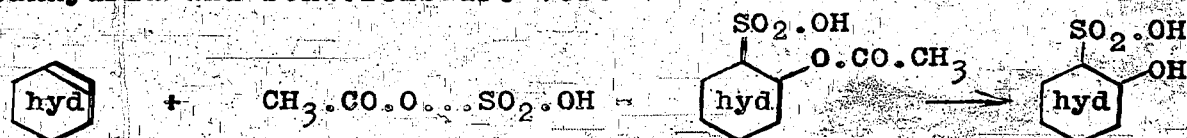
34) AP. 2 079652

35) Ref. THK. Lu. 41/42. Ueber die Herstellung von Waschröhstoffen aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen usw.



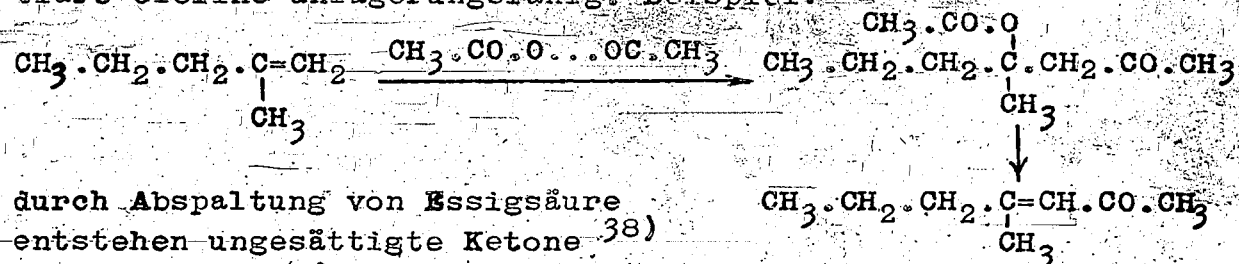


Ein analoger Fall liegt in der Addition eines Gemisches von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure vor:

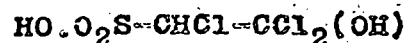


Man erhält bei der Aufarbeitung mit Wasser Cyclohexanolsulfosäure, da die Acetylgruppe leicht verseift wird. 37)

Auch einheitliche Anhydride organischer Säuren sind unter dem Einfluss von Zinkchlorid, Schwefelsäure, Borfluorid komplexen an tertiäre Olefine anlagerungsfähig. Beispiel:



Wesentlich seltener ist es, wenn Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfosäure auf Olefine einwirkt. Die Spaltung des Moleküls erfolgt hier anders als bei der Esterbildung: in Hydroxyl und den Sulfonsäurerest. Bei der Einwirkung auf Trichloräthylen entsteht über:



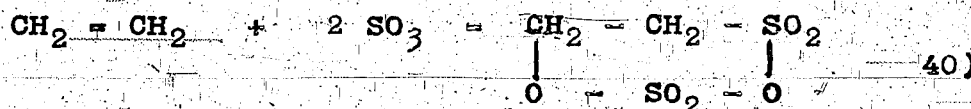
durch-Chlorwasserstoffabspaltung das Chlorid der Sulfochloroessigsäure:



- 36) J. Am. Chem. Soc. 58, 294  
 37) Ber. 64, 2104  
 38) Oe. P. 160520 (Ue.)  
 39) FP. 602395

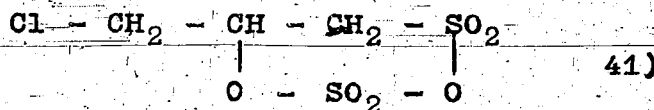
Zum Unterschied der auf Seite 8 erwähnten Bildung des Chlorids der Chloressigsäure aus Trichloräthylen und Schwefelsäure vollzieht sich die Sulfonsäurebildung bei höherer Temperatur.

Wenn man Schwefeltrioxyd auf niedere Olefine einwirken lässt, so treten davon zwei Moleküle unter Ringbildung in Reaktion, indem ein SO<sub>3</sub> mit dem Schwefelatom sich direkt an den Kohlenstoff bindet, das andere über eines seiner Sauerstoffatome esterartig angegliedert wird.

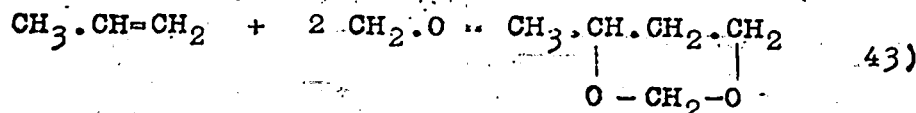


Die Bildung dieses Carbylsulfat genannten Körpers geschieht gleichzeitig mit der auf Seite 12 erwähnten Entstehung von Aethionsäure, aus der durch Wasserabspaltung das Carbylsulfat abgeleitet werden kann.

Allylchlorid gibt mit 2 SO<sub>3</sub>



Höhere Olefine geben mit SO<sub>3</sub> offene, meist ungesättigte Sulfosäuren<sup>42)</sup>. Die Bildung von Carbylsulfat hat eine merkwürdige Parallele in der Einwirkung von Formaldehyd auf Olefine in wässriger Lösung mit sauren Kontakten, wie starken Mineralsäuren und sauren Salzen. Auch hier bildet sich mit 2 Mol des Addenden ein Ring, indem 1 Mol Formaldehyd eine stabile und eine verseifbare Bindung eingeht.



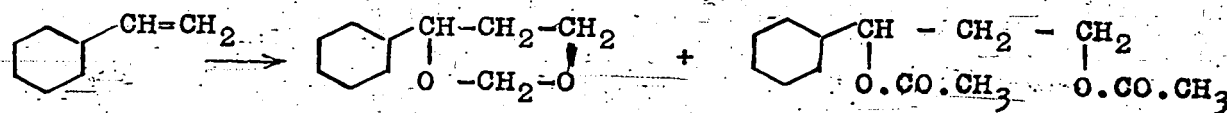
Es entsteht das 1.3-Butylenglykolformaldehydacetal. Denselben Stoff erhält man auch mit molekularen Mengen Borfluorid<sup>44)</sup>, doch bildet

- 40) J. Chem. Soc. (Am.) 58, 294  
 41) FP. 840440 (Colgate Palmolive Co.)  
 42) Am. Chem. Soc. 63, S. 478 u. 1594  
 43) EP. 507571 (I.G. H. S.) F  
 44) AP. 2 158031 (Du Pont)

dieses Reagens mit dem Formal eine Additionsverbindung, die nur unter Zerstörung des Borfluorids mit Alkali gelöst werden kann. Diese Formalherstellung stellt somit keinen rein katalytischen Vorgang dar. Als Vorstufe der Ringbildung in jedem Fall ist die Reaktion von 1 Mol Formaldehyd in Form des Hydrates mit dem Olefin unter Bildung von 1.3-Glykolen aufzufassen:



Die Cyclisierungstendenz zusammen mit dem Bestreben mehrerer Mole Formaldehyd sich zu verknüpfen, führt aber leicht zum Ring. Die Ringformale sind im Gegensatz zu den Glykolen nur teilweise wasserlöslich. Ihre Bildung kann durch gleichzeitige Extraktion mit indifferenten Lösungsmitteln gesteigert werden. Als Nebenprodukte entstehen z.T. wasserlösliche (mit freien Hydroxylen) teils wasserunlösliche höhermolekulare Kondensationsprodukte mit Formaldehyd, denen aber auch das Gerüst der 1.3-Glykole zu Grunde liegt. Intensiv untersucht wurden die cyclischen Acetale aus Propylen und Isobutylen mit Formaldehyd<sup>46)</sup>. Schon früher waren Methylenäther genannte Ringformale aus Styrol und Terpenolefinen mit Formaldehyd neben anderen Produkten beobachtet worden, so entsteht z.B. aus Styrol mit Formaldehyd und Eisessigschwefelsäure neben dem erwähnten Methylenäther Phenylpropylglykoldiacetat, da Eisessig die Ringbildung



teilweise abfängt und Veresterung hervorruft<sup>47)</sup>. Bei den niederen Olefinen hat sich Phosphorsäure als günstiger Kontakt für die Ringformalbildung erwiesen. Die Verwendung der an sich sehr aktiven Salzsäure führt leicht zu chlorhaltigen offenen Nebenprodukten. Die darauf hinzielende Reaktion von Olefinen mit Formaldehyd unter Anwendung höherer Chlorwasserstoffkonzentrationen wird später behandelt werden.

Wässrige Phosphorsäure bildet mit Olefinen mit und ohne Form-

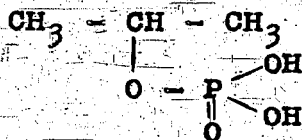
45) DRP. 703226 (I.G.HÖ.)F

46) Ref.HÖ.Wizetko 1938 "Darstellung ringförmiger Formale usw." sowie ein nicht veröffentlichter Bericht. F  
Die Produkte sind wichtig für die Herstellung von Diolefinen wie Butadien und Isopren

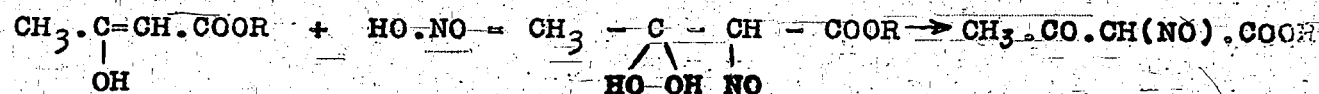
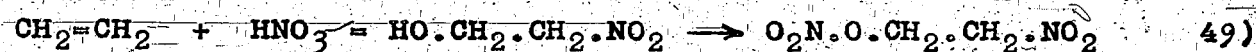
47) C.1919, III, 1001, FP. 717712



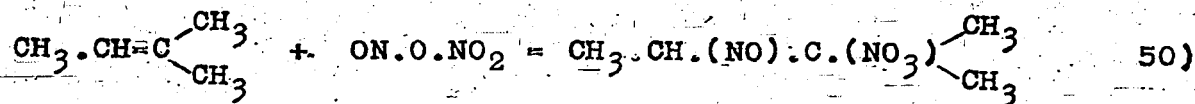
aldehyd nur leicht zersetzbare Ester, deren Entstehung und Rolle bei der katalytischen Polymerisation der Olefine untersucht wurde 48) z.B. den Phosphorsäureisopropylester:



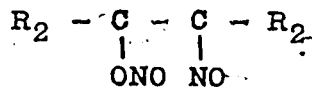
Anders reagieren Salpeter- und salpetrige Säure mit den Olefinen. Diese Säuren addieren sich unter Abspaltung von Hydroxyl (Schema HO...R). Von Oxydation freie Reaktionsvorgänge sind jedoch bei der Einwirkung von Stickoxyden oder der von diesen abgeleiteten Säuren kaum zu erzielen.



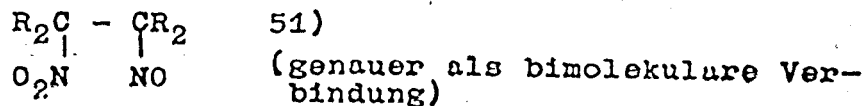
Auch das innere Anhydrid von Salpeter- und salpetriger Säure  $\text{N}_2\text{O}_4$  lagert sich regulär an.



Dagegen verbindet sich Stickstofftrioxyd zu lockeren Additionsverbindungen, die man früher als teils mit Stickstoff, teils mit Sauerstoff gebunden annahm:

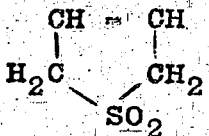


aber neuerdings (Wieland) als Pseudonitrosite wie nachstehend formuliert:



- 48) Ind. Eng. Chem. 30.1056 u.C.1937.II.762  
 49) B.53.202  
 50) J. Am. Chem. Soc. 59.843  
 51) Anh. 424.72

Aehnlich wird die Konstitution der Dinitrüre mit zwei Nitrogruppen angenommen. In einer solchen Form fallen sie aus dem Rahmen der übrigen hier behandelten Verbindungen heraus, können jedoch evtl. mit den Additionsverbindungen von Schwefeldioxyd mit Olefinen verglichen werden, die auch direkte Kohlenstoff-Schwefelbindungen aufweisen. Das Schwefeldioxyd besitzt zwei anlagerungsfähige Valenzen und gibt unter Verknüpfung vieler Moleküle von Olefinen Anlass zur Bildung von hochmolekularen den Polymeren ähnlichen Makromolekularen. Ein niedermolekulares Additionsprodukt ist das Butadiensulfon aus Butadien und  $\text{SO}_2$

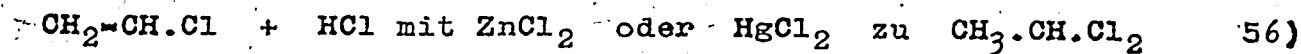
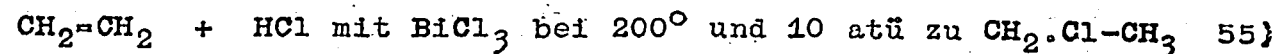


G r u p p e II

Gleichwie die meisten hydroxylhaltigen Säuren mit den Olefinen unter Esterbildung reagieren, sind auch die Halogenwasserstoffsäuren unter Bildung von Alkylhalogeniden zur analogen Reaktion befähigt. Die drucklose Anlagerung von Chlorwasserstoff an niedere Olefine erfolgt nur in Abwesenheit von Wasser, während die aktiveren Brom- und Jodwasserstoffe sich auch in wasserhaltigen Gemischen addieren können. Auch Fluorwasserstoff lagert sich leicht an viele ungesättigte Verbindungen, Olefine, Alkohole, Carbonsäure 52).

Als Katalysatoren der Chlorwasserstoffanlagerung kommen einerseits wasserfreie Chloride von Metallen und Metalloiden und oberflächenaktive Stoffe in Betracht, wie sie beispielsweise bei der Alkoholanlagerung an Olefine verwendet werden; andererseits Alkohole, Aether, Ester, Ketone als sogenannte Chlorwasserstoffüberträger. Die katalytische Wirksamkeit der sauerstoffhaltigen Verbindungen ist mehrfach bei den Terpenen beobachtet worden 53). Die Wirkung ist wohl allgemein der intermediären Bildung von Oxoniumverbindungen zuzuschreiben. Auch kleine Mengen Wasser wirken oft günstig auf die Anlagerung von Chlorwasserstoff. Aehnliche Katalysen finden wir in der auf Seite 6 erwähnten Beförderung der Anlagerung von Schwefelsäure an Olefine durch Aetherzusatz sowie in der Dioxanwirkung bei der Reaktion von  $\text{SO}_3$  auf Olefine 54).

Beispiele für die Chlorwasserstoffanlagerung in der Gasphase:



Beim Arbeiten in der Gasphase tritt leicht Inaktivierung der festen Katalysatoren ein. Man verwendet deshalb vorteilhaft flüssiges

52) FP. 799432 (I.G.)

53) C. 1919, I. 935

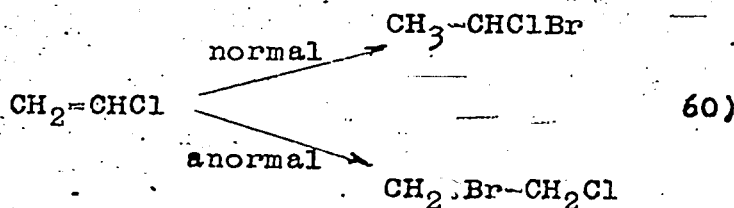
54) J. Am. Chem. Soc. 63, 978

55) Ref. Lu. Wizekko 1927; Darstellung von Chloräthyl usw.

56) AP. 1 990968 (Dow)

Reaktionsmedium ~~oder Lösung~~ das Aluminiumchlorid, Phosphoroxychlorid oder Stannichlorid <sup>57) enthalten kann.</sup> zur Darstellung von Aethylidenchlorid leitet man Halogenwasserstoff in überschüssiges flüssiges Vinylchlorid <sup>58)</sup> oder bereits gebildetes Aethylidenchlorid <sup>59)</sup>, dem Aluminiumchlorid oder Eisenchlorid als Katalysator zugefügt sind.

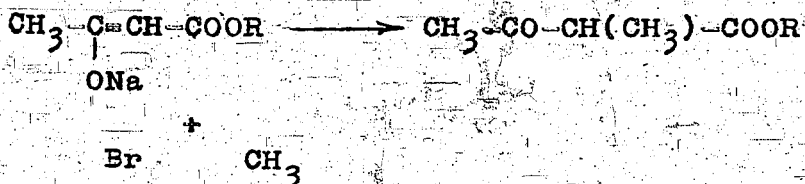
Vor einer Reihe von Jahren wurde beobachtet, dass an Olefine mit endständiger Doppelbindung Bromwasserstoff bei Anwesenheit von Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Mitteln, wie Benzoylperoxyd, oder auch bei Abwesenheit irgend eines beeinflussenden Stoffes in einer der bisher bekannten Anlagerungsregeln gerade entgegengesetzter Weise addiert wird. Man nennt diesen Vorgang peroxydische (anormale) Addition. Die Intensität dieser neuen Addition ist sehr viel geringer als die der normalen und da sie bei Chlorwasserstoff nicht zu erzwingen ist, scheint sie auf diejenigen Anlagerungen beschränkt zu sein, die an sich ohne Katalysatoren verlaufen können, ohne dass damit ausgedrückt wäre, dass alle spontan verlaufende Vorgänge ähnlicher Art auch peroxydisch katalysiert werden können. Es hat sich weiterhin gezeigt, dass der normale Verlauf der Bromwasserstoffaddition durch Antioxydantien, wie p-Thiokresol und Diphenylamin, gesichert wird. Sehr schnell verläuft dann die Addition bei Anwesenheit der üblichen Katalysatoren, beispielsweise von Eisenchlorid. Die peroxydische Addition, die zuerst von dem Deutschen Bauer beobachtet wurde, ist in Amerika (Kharasch) eingehend untersucht worden.



- 57) EP. 780057 (I.G.)  
58) AP. 2 007144 (Dow)  
59) Schw.P. 188021 (Consortium)  
60) J. Am. Chem. Soc. 56, 712.

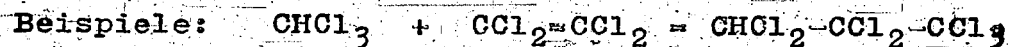


Halogenalkyle sind im allgemeinen nicht zur Addition an olefinische Verbindungen befähigt. Nur die Aktivität von Enolaten ermöglicht die Addition.



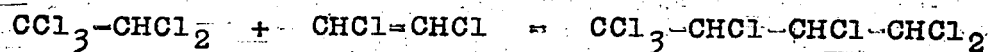
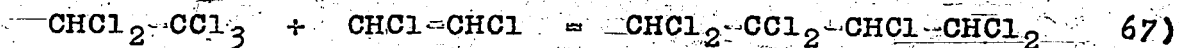
Dabei verschwindet aus dem Molekül durch Sekundärreaktion wieder das Halogen.

Die Reaktionsbereitschaft der Halogenalkyle wird erhöht, wenn mehrere Wasserstoffatome durch Halogen ersetzt sind, so dass es unter der Einwirkung von Katalysatoren zur Anlagerung kommt. Mit Aluminiumchlorid addieren sich Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Pentachloräthan an Di-, Tri- und Tetrachloräthylen <sup>65)</sup>



eine Substanz zur Herstellung von Trichloracrylsäure <sup>66)</sup>.

Pentachloräthan lagert sich an symmetrisches Dichloräthylen auf zweifache Weise an:



Wesentlich kräftiger als die mehrfach halogensubstituierten Kohlenwasserstoffe wirken die stark polarisierten Halogenalkyle, die am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom eine Hydroxylgruppe besitzen, die auch veräthert oder verestert sein kann. In einer konzentrierten salzsauren wässrigen Lösung von Formaldehyd nimmt man bekanntlich die hypothetische Existenz des  $\alpha$ -Chlormethylalkohols  $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$  an, der im hydrolytischen Gleichgewicht mit den ebenfalls entstehenden Aethern:

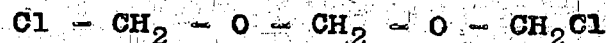
65) J.pr.Chem. 89, 814

66) Ref.Le.Wizetko 1941 (XV) Trichloracrylsäure usw.  
Methylenchlorid an Dichloräthylen DRP.Anm.I.G.Nr 1856/41

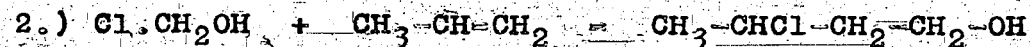
67) Rec. 56, Seite 119 u. 779.



Dichlordimethyläther und Dichlordimethylformal steht:

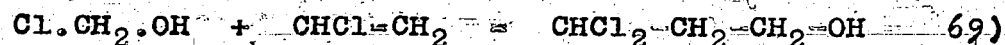


Der  $\alpha$ -Chlormethylalkohol lagert sich in saurer Lösung (evtl. unter Zugabe von Schwermetallchloriden, vorzugsweise  $\text{ZnCl}_2$ ) unter Druck bei Temperaturen unter  $100^\circ$  an Olefine an, z.B.:

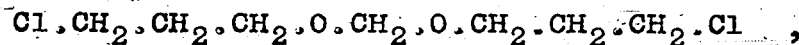


Das 3-Chlorbutanol lässt sich durch Wasser- und Chlorwasserstoffabspaltung in Butadien überführen.

Die Anlagerung von Chlormethylalkohol an halogensubstituierte Olefine erfolgt etwas schwieriger als die an die unsubstituierten.



Ausser den Alkoholen erhält man bei der Addition Formale als Nebenprodukte, beispielsweise beim Aethylen:



die entweder aus den Alkoholen nachträglich durch Verätherung mit Formaldehyd oder aus dem obengenannten Dichlordimethylformal durch direkte Anlagerung gebildet werden. Damit kommen wir zu der Anlagerung der  $\alpha$ -chlorsubstituierten Aether.

Diese Reaktion ist von mehreren Seiten bearbeitet worden. Der Chlor-methyl-methyläther addiert sich an niedere Olefine nach folgender Gleichung:



68) DRP. 673681 F

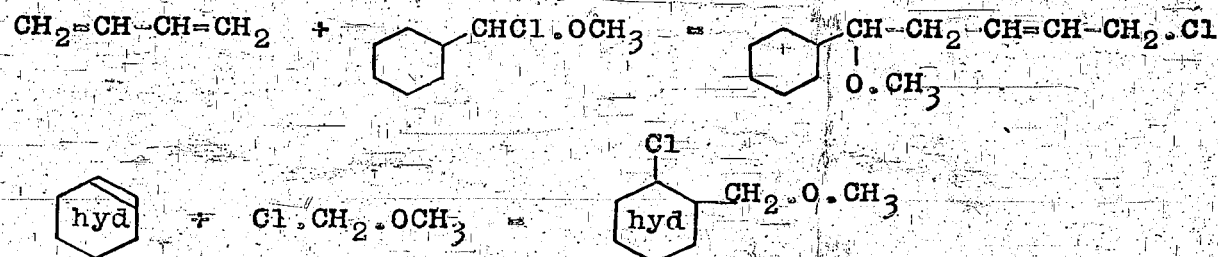
Ref. H. W. Wietko 1936: Darst. v. chlorsubst. aliph. Alkoholen. F

69) DRP. 673681 (F)

70) EP. 423520 (Du Pont) u. AP. 2 024749

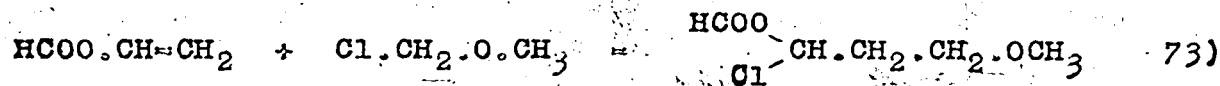
Die Einwirkung desselben Aethers sowie seines Phenylsubstitutions-  
produktes, des  $\alpha$ -Methoxy-benzylchlorids, auf höhere Olefine, Cyclo-  
olefine und Diolefine wird in zwei wissenschaftlichen Arbeiten  
beschrieben (71) (72).

Beispiele:

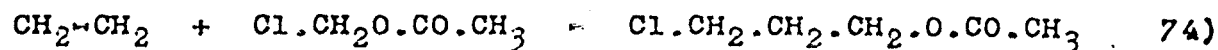


Die chlorierten Aether werden in Abwesenheit von Wasser umgesetzt  
und liefern weniger Nebenprodukte als der Chlormethylalkohol, da  
die reaktionsfähige Hydroxylgruppe verschlossen ist. Die Reaktion  
scheint aber träger zu verlaufen und bedarf der Katalyse durch  
Metall- oder Metalloidchloride.

Da - wie oben erwähnt - die Anlagerung von Chlormethylalkohol an  
gechlornte Olefine sich schwieriger gestaltet als die an unsubsti-  
tutierte Olefine, wurde auch versucht, den einheitlicher reagieren-  
den Chlormethyl-methyläther mit methoxylsubstituiertem Olefin zu  
vereinigen. Dieser Versuch scheiterte jedoch an der leichten Poly-  
merisationsfähigkeit des Vinylmethyläthers. Dagegen gelang es,  
Chlormethyl-methyläther an Vinylformiat anzulagern.



Aehnlich den Aethern des  $\alpha$ -Chlormethylalkohols können auch seine  
Ester an Olefine addiert werden (bei Anwendung von Chloriden der  
dreiwertigen Metalle als Katalysatoren).



71) Ann. 525, 151 (FP. 788341)

72) Ber. 69, 2706

73) Wietko 1937 Ref.Hö.: Addition von Chlormethyläthern an Vinyl-  
verbindungen. F

74) AP. 1 999976 (Du Pont).



Eine Methode zur Darstellung chlorierter Ketone haben wir in der Anlagerung von aliphatischen Säurechloriden an Olefine. Bei Anwesenheit von aktiver Kohle, Bimsstein, Wismuttrichlorid, Aluminiumchlorid, Eisenchlorid, Kupferchlorid wird Acetylchlorid an Aethylen angelagert.



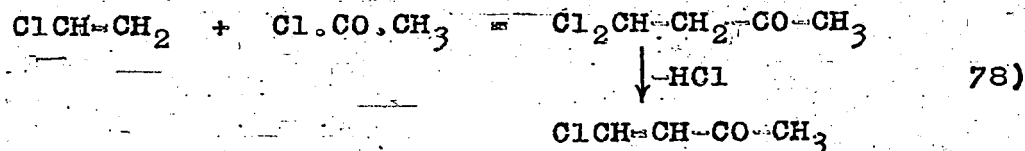
Die Ausbeuten sind ziemlich gut (80% d.Th.). Die Ketone spalten leicht HCl ab unter Bildung von Vinylketonen 76).

Bei der Prüfung der Acetylchloridanlagerung in Schwefelkohlenstoff mit Aluminiumchlorid bei verschiedenen Olefinen stellte es sich heraus, dass bei Propylen und Isobutylen die Anlagerung wie üblich verläuft:

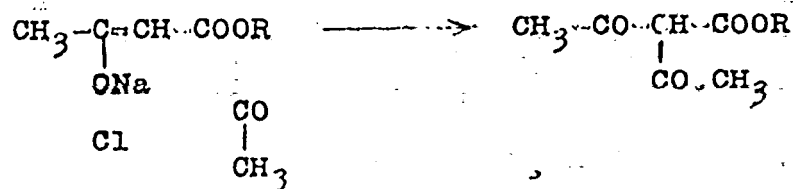


dass aber beim 1,2-Butylen und höheren Olefinen unter dem Einfluss des  $\text{AlCl}_3$  eine Wanderung des Chlors in die letzte  $\text{CH}_2$ -Gruppe vor dem endständigen  $\text{CH}_3$  erfolgt 77).

Zu wenig stabilen Produkten führt die Addition an Vinylchlorid.



Auch beim Acetessigester ist das Produkt mit zwei A-Komponenten an einem Kohlenstoff unbeständig.



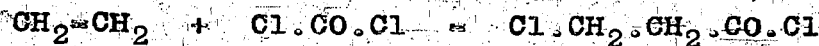
75) AP. 2 006198 (Standard Oil) Wizekto 1936 Ref.Le.: Umsetzung v. Säurechloriden mit Aethylenkohlenwasserstoffen usw. gibt eine Zusammenstellung derartiger Reaktionen.

76) B. 55, 2246

77) Ann. 519, 260

78) Ref. X. Wizekto Le. N2 41

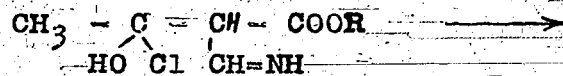
Wesentlich schlechter als die Anlagerung von Acetylchlorid an Aethylen verläuft die Anlagerung von Phosgen an dieses Olefin



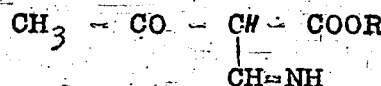
Man erhält in  $\text{CS}_2$  mit  $\text{AlCl}_3$  bei  $0^\circ$  in 30%iger Ausbeute  $\beta$ -Chlorpropionsäurechlorid <sup>79)</sup>.

Bei der Gattermannschen Aldehydsynthese nimmt man bekanntlich an, dass Kohlenoxyd und Salzsäure bzw. Blausäure und Salzsäure als das Chlorid der Ameisensäure bzw. der Amidoameisensäure reagieren. Hopff und Nenitzescu glauben nun, dass bei der Einwirkung von Kohlenoxyd und Aluminiumchlorid auf Isobutan sich auch ein Kohlenoxyd-Salzsäurekomplex bildet und eine Anlagerung nach  $\text{Cl} \dots \text{CHO}$  an eine olefinische Doppelbindung erfolgt <sup>80)</sup>. Wieland und Dorrer <sup>81)</sup> haben die Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf ungesättigte Verbindungen untersucht. Sie erhielten beispielsweise beim Acetessigester den Formiminoacetessigester. Seine Bildung ist wie folgt denkbar:

1. Anlagerungsprodukt

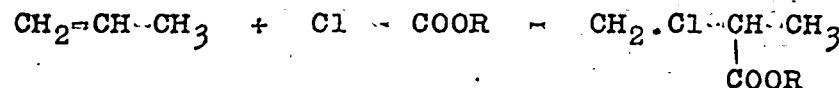


durch  $\text{HCl}$ -Abspaltung



Ueber andere Reaktionsmöglichkeiten des Säurekomplexes aus  $\text{CO}$  und  $\text{HCN}$  wird weiter unten berichtet.

Einen Ausnahmefall, was den Ort der Anlagerung anbetrifft, stellt die Reaktion von Chlorameisensäureester auf Propylen dar <sup>82)</sup>:



Der erhaltene  $\beta$ -Chlorisobuttersäureester ist ein Ausgangsmaterial für Methacrylsäureester.

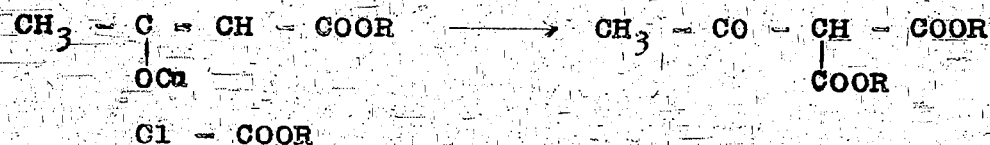
79) C. 1935. II. 3090 u. C. 1938. I. 1335

80) B. 69, 2244

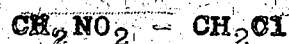
81) B. 58, 818 und B. 63, 404

82) AP. 2'020685 (Du Pont) unter Verwendung von Phosgen AP. 2 028012

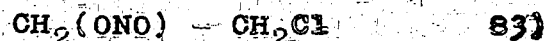
Die Anlagerung des Chlorameisensäureesters an das Kupferenolat des Acetessigesters verläuft dagegen der Regel entsprechend:



Nitrylchlorid, das Chlorid der Salpetersäure, wirkt auf Aethylen in zweifacher Weise ein, einmal normal unter Bildung einer Nitroverbindung:



und dann anscheinend teilweise oxydativ unter Bildung eines Esters der salpetrigen Säure:



Nitrylchlorid reagiert unterschiedlich mit Olefinen, während Aethylen chloriert wird, lagert NOCl sich meist an höhere Olefine bei niederer Temperatur regulär an 84).

Anlässlich der Beschreibung der Esterbildenden Anlagerung hydroxylhaltiger Säuren an Olefine ist schon auf die zweifache Reaktionsmöglichkeit der Chlorsulfonsäure gegenüber einer ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung hingewiesen worden. Die Spaltung und Anlagerung erfolgt einmal nach  $\text{H} \dots \text{O} \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$  zu Estern der Chlorsulfonsäure und dann nach  $\text{Cl} \dots \text{SO}_2\text{OH}$  zu chlorierten Alkylsulfonsäuren. Die Bildung der Chlorsulfonsäureester am Beispiel des Aethylens ist schon lange bekannt, dagegen ist die Darstellung der Chloralkylsulfonsäuren, der Einfluss des Lösungsmittels sowie das Verhalten der verschiedenen Olefine erst durch 2 neuere I.G.-Berichte klargestellt worden 85). Bringt man Chlorsulfonsäure und Aethylen entweder ohne Lösungsmittel oder in Gegenwart eines indifferenten, wie Chloroform, zusammen, so erhält man eindeutig Chlorsulfonsäureester, dagegen kann man - wenn auch schwierig - bei Anwesenheit

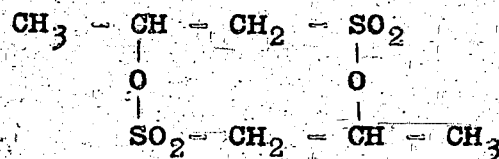
83) Höchst unveröffentlicht

84) Ref. XI Wizetko Le. N2 39, Nitrosochloride von Olefinen usw.

85) Ref. THK Uord. v. 14.10.34: Versuche zur Herstellung von 2-Oxy- bzw. 2-Aminopropansulfosäure usw.

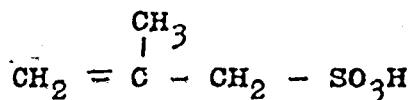
Ref. HÖ. Wizetko 1938: Ueber die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Olefine. P

eines sauerstoffhaltigen Ueberträgers, wie Aether: Chloräthansulfonsäure erhalten. Beim Propylen ist die Bildung der Sulfonsäure schon derartig erleichtert, dass sogar in indifferenten Lösungsmitteln der zuerst gebildete Chlorsulfonsäureester als sauerstoffhaltiges Produkt die sulfierende Einwirkung der Säure katalysiert und ein einheitlicher Reaktionsverlauf nicht mehr besteht. Vollends bei Anwesenheit von nicht unbeträchtlichen Mengen Aether erhält man bei Propylen und den höheren Olefinen mit guter Ausbeute sulfonier-<sup>allerdings</sup>te Produkte, ~~zwar~~ nicht ausschliesslich in Form der chlorierten Sulfonsäure, da unter Chlorwasserstoffabspaltung die HCl-Ester teilweise unter Ketten- und Ringbildung in innere Sulfonsäureester umgewandelt werden, z.B. in folgenden:



Bei der sauren oder alkalischen Hydrolyse geben alle Produkte Sulfonsäuren, und zwar bei Aethylen ausschliesslich Oxyäthansulfonsäure, bei Propylen Gemische von Oxypropan- und Propensulfosäuren, bei den höheren Olefinen fast ausschliesslich Alkylensulfosäuren. Daneben ist in saurer Lösung auch etwas Chloralkylsulfosäure beständig. Die Einwirkung der Chlorsulfonsäure auf Olefine ist derjenigen von Oleum bzw. Schwefeltrioxyd sehr ähnlich.

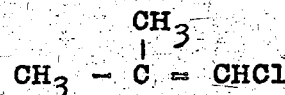
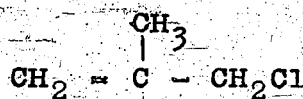
Die beträchtliche Bildung von Olefinsulfosäuren bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure (oder Schwefeltrioxyd) bei Anwesenheit sauerstoffhaltiger Mittel, insbesondere Dioxan, glauben im Falle des Isobutylens einige amerikanische Autoren als direkte Substitution ansprechen zu müssen <sup>86)</sup> und geben der erhaltenen Monosulfosäure die Konstitution eines Methallylderivates:



Ausserdem entsteht eine ungesättigte Disulfosäure.

86) Am.Chem.Soc.63, Seite 978 u. 1594

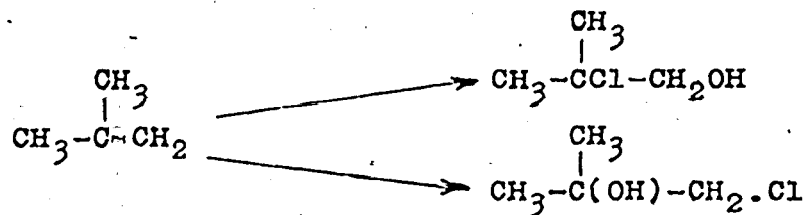
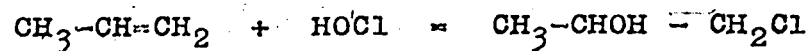
Insofern wäre die Sulfierung tertiärer Olefine analog der Chlorierung dieser Stoffe, bei denen der Bereich der Anlagerung aufgrund neuerer Ansichten enger gefasst wird, als man früher annahm. Während man seither die Chloreinwirkung auf tertiäre Olefine, wie Isobutylen, als Addition von Chlor mit nachfolgender Chlorwasserstoffabspaltung ansprach, glaubt man jetzt, dass Chlor in diesen Fällen überwiegend substituierend wirkt und die Bildung von Methallylchlorid und Isobutenylchlorid:



direkt erfolgt <sup>87)</sup>. Selbst in flüssigem Zustand und bei Abwesenheit von Licht ist die Menge Dichlorisobutan gering. Propylen und Alkylen dagegen - bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur - addieren in erster Linie zu Dichlorprodukten. Anwesenheit von Sauerstoff wirkt allgemein substitutionsverhindernd.

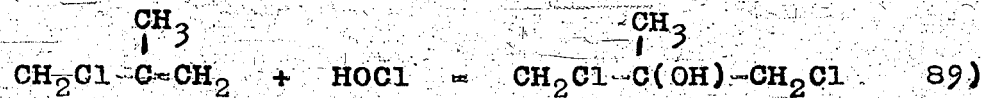
Vinylchlorid lässt sich nur schwer ohne Explosion und Chlorwasserstoffabspaltung chlorieren. Durch Verwendung eines Lösungsmittels (1.1.2-Trichloräthan selbst oder Tetrachlorkohlenstoff) wird die Addition erleichtert (Antimonpentachlorid als Ueberträger) <sup>88)</sup>.

Die Bestandteile der unterchlorigen Säure HO und Cl haben unter sich ähnlichen Charakter (siehe Einteilung der Komponenten). Es ist deshalb zu erwarten, dass bei der im allgemeinen leicht verlaufenden Addition an doppelt gebundene Kohlenstoffpaare eine Regel kaum aufgestellt werden kann.



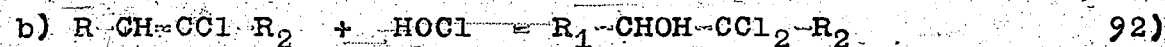
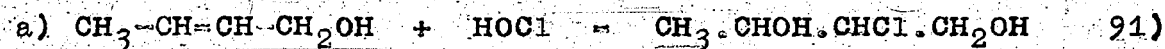
87) Ind. Eng. Chem. 33 (Nr 2) 1937

88) DRP. Anm. I.G.Nr 1327/35



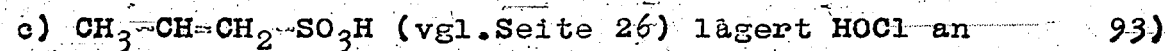
Die erhaltenen Chlorhydrine dienen meist zur Herstellung von Alkylenoxyd, dessen Homologen und den entsprechenden Glykolen. Dies ist beispielsweise der Fall bei der Anlagerung von unterchloriger Säure an den heute leicht zugänglichen Allylalkohol zu  $\beta$ -Monochlorhydrin, das anschließend in Glycid übergeführt wird. Die technische Bedeutung dieser Reaktion für die Glycerinsynthese ist augenscheinlich. Neben Allylalkohol dient auch Allylchlorid als Ausgangsmaterial (Bildung von Dichlorhydrin <sup>90</sup>). Die techn. Ausführung geschieht meist durch Chlorierung bei Anwesenheit von Wasser.

Weitere Beispiele der Anlagerung von unterchloriger Säure:



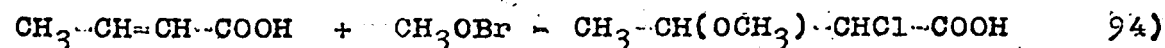
diese Verbindung geht über in:  $\text{R}_1-\text{C}(\text{OH})-\text{CCl}-\text{R}_2$

und schliesslich in:  $\text{R}_1-\text{CO}-\text{CHCl}-\text{R}_2$



unter Bildung einer Chloroxypropansulfosäure von unbekannter Konstitution.

Die Anlagerung der Ester der Hypochlor- bzw. Hypobromsäure verläuft entsprechend:



89) EP. 435096

90) Zusammenstellung Chem. Ztg., Jahrgang 65, S. 217

91) I.G. Fortschrittsber. 1937, 20 D II, 222

92) AP. 2 0603C3

93) Höchst unveröffentlicht. F

94) C. 1919, I, 2757

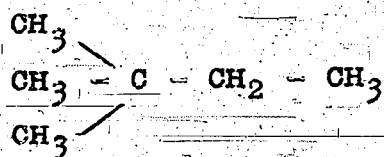
95) AP. 2 042852 (Union Carbide)



Gruppe III

Die Hydrierung der Olefine kann man als gleichartig der Anlagerung von Kohlenwasserstoffen an Olefine betrachten. Wie eingangs erwähnt, wird von der Behandlung des ersten Themas im Rahmen dieser Zusammenfassung abgesehen. Die Addition unsubstituierter aliphatischer Kohlenwasserstoffe an Olefine besitzt für die Herstellung hochwertiger Benzins mit hoher Oktanzahl für Flugzeugmotoren grosse Bedeutung. Man kennt zwei Verfahren.

Das thermische Verfahren arbeitet ohne Katalysatoren bei 500 und 300 atm. Das Hauptprodukt ist das Neohexan aus Isobutan u. Aethylen:



96)

Das katalytische Verfahren wird bei niedrigerer Temperatur ohne Druckanwendung ausgeführt. Der wichtigste Katalysator ist Schwefelsäure, dann auch Aluminiumchlorid und Borfluorid. Die Hauptvertreter werden aus Isobutan mit n-Butylenen hergestellt 97).

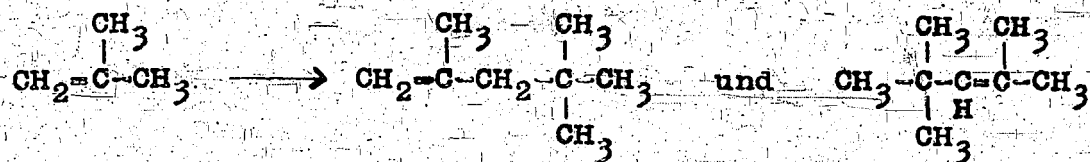
Die Vereinigung von Olefinen mit sich selbst oder mit gleichartigen Stoffen, die Polymerisation oder Mischpolymerisation stellt als Sonderfall der Anlagerung von Kohlenwasserstoffen an Olefine ein Gebiet mit unendlichen Möglichkeiten, sowohl was die Verschiedenheit der Reaktion als auch ihr Ausmass anbetrifft.

Die Polymerisation von ungesättigten Stoffen zu offenen Ketten ist eine Anlagerung, die - wenn man nur das Endergebnis berücksichtigt unter Abspaltung und Verschiebung von Wasserstoffatomen zustande gekommen ist. Da in dieser Hinsicht mehrere Möglichkeiten offen stehen, können die verschiedensten Anlagerungsprodukte erzielt werden. Isobutylen gibt beispielsweise zwei Dimere (theoretisch möglich sind noch mehr).

96) J. Am. Chem. Soc. 57, 1616

97) FP. 823592 - 823594 (Univ. Oil Prod.)

Zusammenfassender Aufsatz Oel & Kohle 1940, Bd. 36, Seite 277.

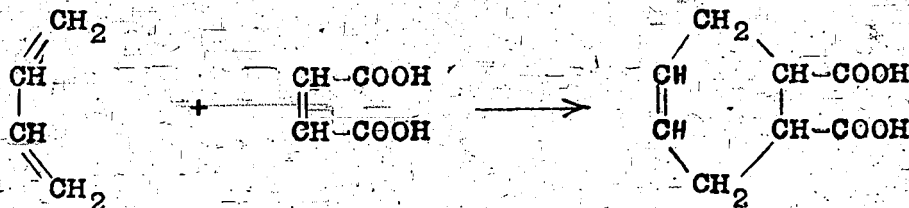


2.4.4-Trimethyl-1-penten und 2.4.4-Trimethyl-2-penten.

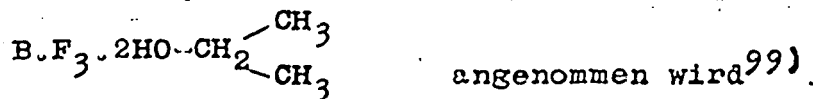
Die Katalyse erfolgt mit Schwefelsäure (über Isobutylschwefelsäure<sup>98)</sup>)

Nur im Fall der Cyclisation der Polymeren ist eine Verschiebung von Wasserstoffatomen nicht nötig. Infolge der hierbei auftretenden inneren Alkylierung tritt Absättigung aller Doppelbindungen und Abbruch des Kettenwachstums ein. In allen anderen Fällen kann infolge der bleibenden Doppelbindung (oder freier Radikale) eine weitere Verlängerung eintreten.

Eine ähnlich der cyclisierenden Polymerisation gelegenen Fall bietet die Diensynthese. Wenn Maleinsäure und Butadienderivate vereinigt werden, verschwinden auch zwei Doppelbindungen. Da ursprünglich deren drei vorhanden waren, entsteht ein Cycloolefin.



Von den vielen Kontakten der Polymerisation sind in vorliegender Zusammenstellung die Säuren interessant, die hier unter Esterbildung eine ähnliche Rolle spielen wie bei der Hydratation. Im Falle der Phosphorsäure konnte, wie erwähnt, der Ester isoliert werden. Eine ähnliche Rolle spielt das Borfluoridhydrat, von dem auch eine der Esterbildung analoge Anlagerung an Olefine unter Bildung eines Alkohols:

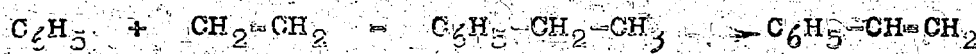


Eine grosse Bedeutung hat die Addition gewisser aromatischer Kohlenwasserstoffe, besonders des Benzols, an niedere Olefine (Aethylen). Sie führt in dem angedeuteten Fall zum Aethylbenzol, das durch Dehydrierung in das wichtige Styrol übergeht.

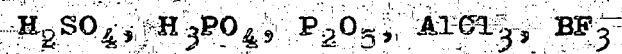
<sup>98)</sup> Neuere Literatur J. Am. Chem. Soc. 54, 3710

<sup>99)</sup> Angew. Ch. 54, 278



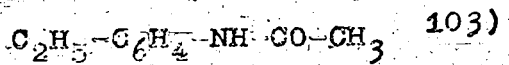


Als Anlagerungskontakte sind angegeben:

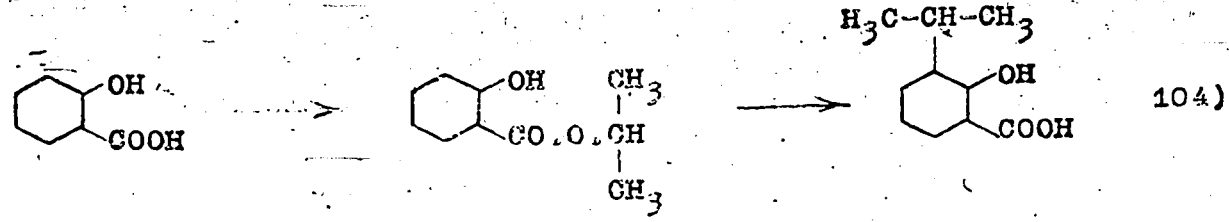


Phosphorpentoxyd <sup>100)</sup> soll gute Ausbeuten ergeben, da die Eigenpolymerisation des Olefins vermieden wird. Durch Zusatz von Russ oder Fullererde wird das Zusammenbacken verhütet, durch Zumischen von Kresol eine peptisierende Wirkung auf die Kontaktmischung erzielt. Als Nebenprodukte entstehen Polyäthylbenzole. Noch stärker macht sich die Polyalkylsubstitution am Benzolkern bemerkbar, wenn man Propylen statt Äthylen zur Anlagerung bringt (Katalysatoren: Borfluorid, Aluminiumchlorid) <sup>101)</sup>.

Die Addition substituierter aromatischer Kohlenwasserstoffe an Olefine hat in der Darstellung höherer Alkylphenole technische Bedeutung erlangt. Aber auch andere Benzolderivate als Phenole sind zur Anlagerung befähigt. Halogenbenzol bindet sich unter dem Einfluss von Aluminiumchlorid an Äthylen <sup>102)</sup>. Acetyliertes Anilin vereinigt sich unter dem Einfluss von Säuren mit Äthylen zu:



Phenolcarbonsäuren vereinigen sich mit Propylen unter Zwischenbildung von Estern oder Aethern.

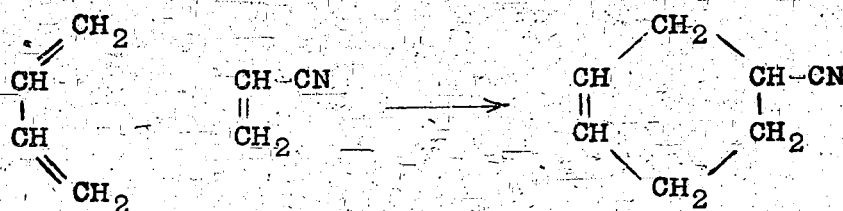


Die wichtigsten höheren Alkylierungsprodukte des Phenols werden aus Polyisobutylenen und Phenolen gewonnen <sup>105)</sup>. Sie dienen als Zwischen-

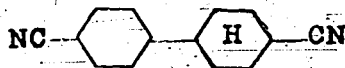
100) EP. 782 194 (T. EP. 537072) (Batt. Pet. Maatsch) J. Am. Chem. Soc. 57, 883 (Shell)  
 101) AP. 2 078 238 (Dow) J. Am. Chem. Soc. 57, 1547  
 102) AP. 2 159 370 (Dow)  
 103) AP. 1 104 407  
 104) J. Am. Chem. Soc. 56, 2052 und 57, 1540  
 105) DRP. 616786 (Rohm & Haas, Philadelphia) und AP. 2 008032

produkte für Textilhilfsmittel. Katalysatoren für die Herstellung sind Borfluorid, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Überchlorsäure. Auch am Sauerstoff alkylierte Phenole entstehen als Nebenprodukte unter gewissen Bedingungen. Man sucht die Bildung dieser unerwünschten Verbindungen zurückzudrängen. Sie stellen vermutlich die primären Produkte der Anlagerung dar.

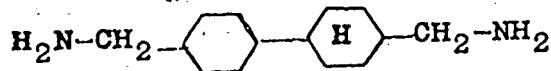
Wie durch I.G.-Arbeiten bekannt geworden ist, sind aromatische Kohlenwasserstoffe und etwas schwerer substituierte Benzolderivate bei relativ niederen Temperaturen mit negativ substituierten Cycloolefinen, wie sie aus Diels-Alderssynthesen zugänglich sind, unter dem Einfluss von Aluminiumchlorid kombinierbar.<sup>106)</sup> Hierdurch sind interessante bifunktionelle Produkte erzielbar, z.B. vereinigt sich das aus Butadien und Acrylnitril entstehende Cyancyclohexen:



mit Benzonitril zu:



Das hieraus durch Hydrierung entstehende Diamin zeigt als Mischkomponente in Polyamidkombinationen wertvolle Eigenschaften.



BAG Tag t

3413

22/19

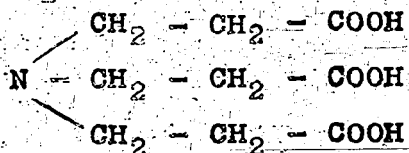
106 Ref. Wizekko 1940 u. 1941 (Lb.)  
Ueber Umsetzungen und Kondensationsreaktionen der Dienaddukte.

Gruppe IV

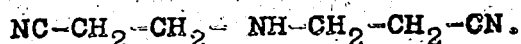
Die Anlagerung von Ammoniak und Ammoniakderivaten ist - wie eingangs erwähnt - hauptsächlich auf die Fälle beschränkt, in denen gemäss Anlagerungsregel 3 eine gewisse Aktivierung der Doppelbindung vorhanden ist, z.B. durch Carbonylgruppen.

Die Anlagerung von Ammoniak und Aminen an Olefine <sup>107)</sup> ist infolge schwieriger Reaktion von geringer Bedeutung.

Es gibt eine Reihe von I.G.-Veröffentlichungen, die sich mit der Anlagerung stickstoffhaltiger Basen an Acrylsäure und ihre Derivate befassen. Ammoniak selbst ist befähigt, sich mit mehreren Molekülen Acrylsäure oder Acrylnitril zu vereinigen <sup>108)</sup>. Selbst bei Ueberschuss von Ammoniak bildet sich mit Acrylsäure Nitri-  
tripropionsäure:



mit Acrylnitril entsteht:



Dagegen können mit aliphatischen Aminen auch Anlagerungsprodukte im Molverhältnis 1 : 1 erhalten werden.

Bei monoalkylierten aromatischen Basen wird durch Zusatz kleiner Mengen von meist organischen Säuren quantitative Anlagerung erreicht <sup>109)</sup>.

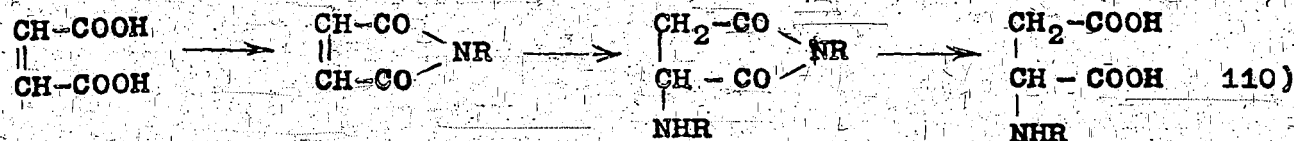
Die Additionstendenz von Methacrylsäure ist geringer als die von Acrylsäure.

107) DRP. 479079

108) Ref. Wizekko 1937 (Lu.): Anlagerung v. Acrylsäure an Ammoniak usw.  
" " 1941 (Le.): Neue Anlagerungsreaktionen des Acrylnitrils usw.

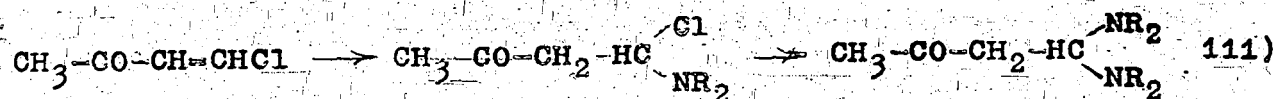
109) Ref. " 1936 (Lu.): Anlagerungsreaktionen v. Acrylnitril, Acrylsäure u. deren Ester an NH-Gruppen enth. Verbindungen.  
EP. 444316 (Lu.)

Die Anlagerung von primären Aminen an Maleinsäure führt über das N-Alkyl- oder Arylimid zu den N-Alkyl- oder N-Arylasparaginsäuren



Wenn bei der Addition von Ammoniakderivaten an ungesättigte Verbindungen sich gleichartige Atome oder Radikale häufen, besteht Anlass zu Sekundärreaktionen.

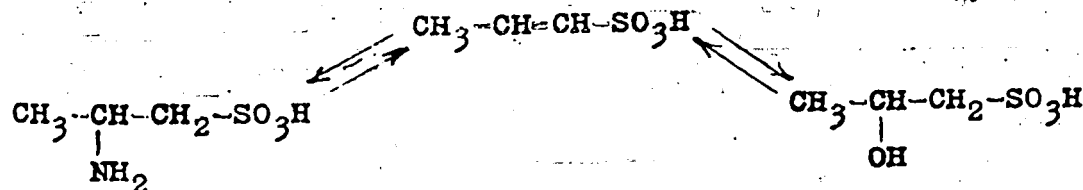
$\beta$ -Chlorvinylmethylketon lagert 1 Mol Diäthylamin an, reagiert dann mit einem zweiten



Als Sonderfall reagiert auch Vinylchlorid mit Ammoniak und zwar wie folgt:

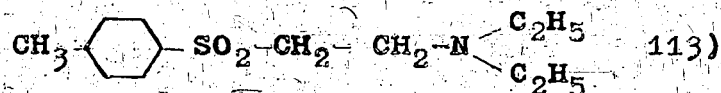


An Propensulfosäure lässt sich wässriger Ammoniak, besonders bei Anwesenheit einer geringen Menge NaOH, addieren bis zur Erzielung eines Gleichgewichtszustandes, der durch die gleichzeitige Bildung von Oxypropansulfosäure kompliziert ist (112).



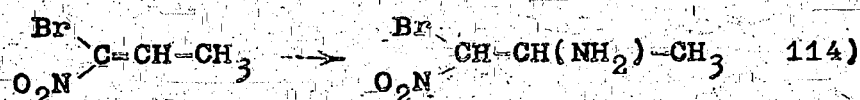
Aus Toluolsulfinsäure, Diäthylamin und Acetylen erhält man ein Sulfon folgender Konstitution: (Formel unseitig!)

- 110) Ref. Wizekto 1937 (Lu.): Anlagerung von Maleinsäure an primäre N-Alkylamine.  
 111) " " X 1936 (Le.): Umsetz. v. Säurechloriden mit Aethylenkohlenwasserstoffen usw.  
 112) " " X 1936 (Le.): Neue Aminosulfosäuren (S.6) sowie unveröffentlichte Versuche von Höchst. F



Wahrscheinlich entsteht primär p-Toluolvinylsulfon, an das sich Diäthylamin anlagert.

Brom-nitro-butylen lagert Ammoniak an zu dem unbeständigen 1.1.2-Brom-nitro-amino-butan.

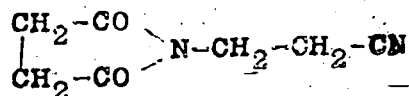


Die Addition von anderen mit Ammoniak verwandten Stickstoffverbindungen, wie den verschiedensten Säureamiden, Hydroxylamin, Hydrazinen, Harnstoffen, Guanidin, Semicarbazid vollzieht sich nach der gleichen Regel wie die des Grundkörpers.

Säureamide sind in neuerer Zeit gleichfalls mit Acrylsäurederivaten häufiger kombiniert worden. Die Anlagerungen gehen etwas schwieriger vonstatten als die der Amine. Aus Formamid und Acrylnitril erhält man Formylimino-b-dipropionitril und Formyl-b-aminopropionitril<sup>115)</sup>:



Aus letzterem ist 1.3-Propylendiamin erhältlich. Acetamid reagiert mit einem Mol Acrylnitril. Succinimid gibt:



Auch alkylsubstituierte Amide lagern sich an Acrylnitril an, ebenso verschiedene alkylierte und nicht alkylierte Sulfonamide.

Weitere schon in der älteren Literatur verzeichnete Anlagerungen der verschiedensten Ammoniakderivate (teilw. mit Ringschlüssen verlaufend) finden sich gesammelt schon beschrieben<sup>116)</sup>.

113) FP. 807305 (Lu.)

114) B. 63, 637

115) Ref. Wizeiko 1941 (Le.): Neue Anlagerungsreaktionen der Acrylnitrile usw.

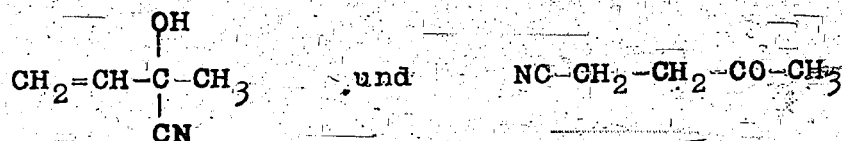
116) Houben-Weyl Methoden d. org. Chemie 2. Aufl., Bd. 2, S. 787. -36-



Gruppe V

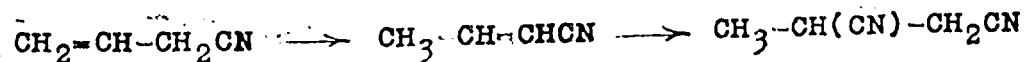
Auch die Anlagerungen der Addenden der V. Gruppe unterliegen der Regel 3 und sind auf die dort charakterisierten aktiven Olefinbindungen beschränkt. (Mit einer Ausnahme).

Für die Anlagerung von Blausäure dienen meist alkalisch reagierende anorganische und organische Salze und Basen als Katalysatoren, die Reaktion kann deshalb oft mit Cyankalium (mit nachfolgendem Ansäuern) ausgeführt werden. Von neueren Blausäureadditionen ist diejenige an Vinylmethylketon <sup>117)</sup> besonders interessant, da hier zwei Produkte entstehen: die Nitrile der  $\alpha$ -Vinylmilchsäure und der Lävulinsäure:



Man nimmt an, dass das erste eine Vorstufe des zweiten darstellt. Eine ähnliche zweifache Addition ist schon von Vorländer bei der Addition von Halogenwasserstoff an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone beobachtet worden, wobei er ein farbiges und ein farbloses Produkt erhielt <sup>118)</sup>. In dem ersteren ist die Doppelbindung noch intakt.

Allylcyanid gibt mit Cyankalium 1,2-Dicyanpropan <sup>119)</sup>, wobei angenommen wird, dass vor der Addition eine alkalisch katalysierte Umwandlung des Allylrestes in den Propenylrest stattgefunden hat.



Eine Ausnahme von der Regel, dass an der C-C-Doppelbindung eine konjugierte Doppelbindung anderer Art, beispielsweise wie diejenige

117) DRP. Anmeldung I.G.Nr 3520/39 (Hö.)

118) Ann. 341, 1

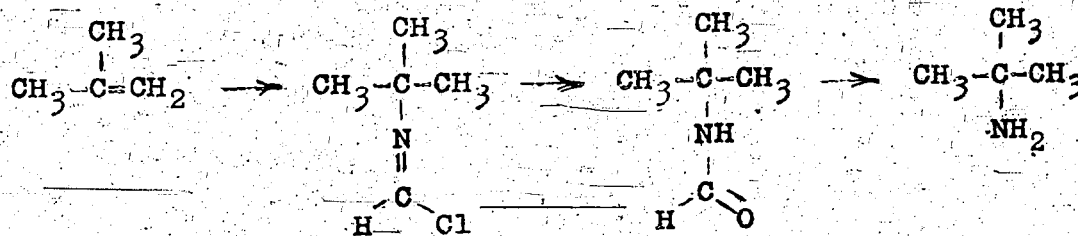
119) J. Am. Chem. Soc. 59, 746

- 37 -

der Carbonylgruppe, stehen muss, bildet die neuerdings gefundene Anlagerungsmöglichkeit von HCN an Vinyl ester <sup>120)</sup>. Dagegen stellt die Blausäureanlagerung unter der Einwirkung starker Säuren <sup>121)</sup> eine Reaktion dar, die zu denjenigen der Gruppe V keine Analogie besitzt und nach den Eigenschaften des Komplexes eher zu den Säureadditionen nach Gruppe I gezählt werden kann. Aus der Isonitrilform bildet sich der Anlagerungskomplex



Dessen Möglichkeit als Cl-Derivat zu reagieren wurde schon beschrieben. Dass hier eine starke Säure vorliegt, erkennt man daran, dass auch einfache Olefine anlagerungsfähig sind. Als fassbares Produkt erhält man mit Isobutylene nach der Aufarbeitung eine N-Formylverbindung eines Aminoderivats:



die als Zwischenprodukt zur Herstellung von Aminen verwandt werden kann.

Auf gleicher Weise wie die alkalisch katalysierte Blausäure lagern sich Verbindungen mit reaktionsfähigen  $\text{CH}_2$ -Gruppen an, wie z.B. Malonester, Benzylcyanid <sup>122)</sup>, Methyläthylketon, Cyanessigester.

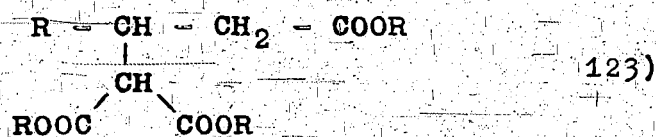
Auch die ähnlich konstituierten salzbildenden Nitroparaffine gehören hierher. Die Reaktion wird mit mehr oder weniger Alkalimetall katalysiert. Sehr oft werden überhaupt die Natriumsalze (Enolate und Acinitroparaffinsalze) zur Anlagerung gebracht. Wenn man

<sup>120)</sup> DRP. 712373 (Le.)

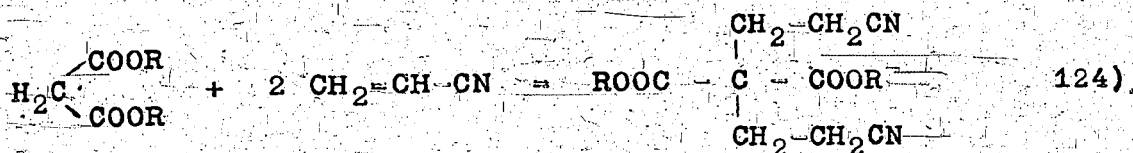
<sup>121)</sup> B. 63, 404 Wieland u. Dorrer  
Ref. THK 41/16 HÖ. Ueber ein Verfahren zur Herstellung von Aminen aus Olefinen.

<sup>122)</sup> Ref. Wizekto XV Nr 50 (Le.) Piperidinsynthese

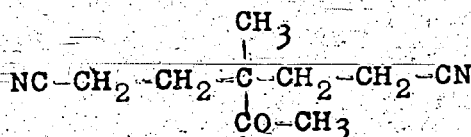
Natriummalonester mit a.b.-Olefin-carbonsäureester vereinigt, ist folgendes Produkt die erste Stufe:



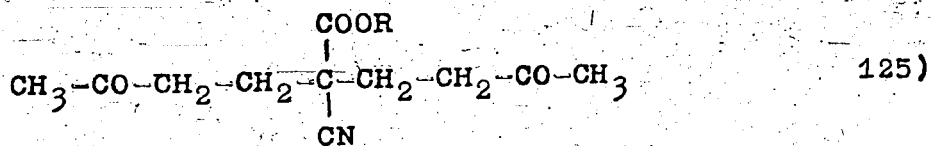
Mit Acrylsäurederivaten reagiert Malonester meist zweimal:



ebenso Methyläthylketon zu:

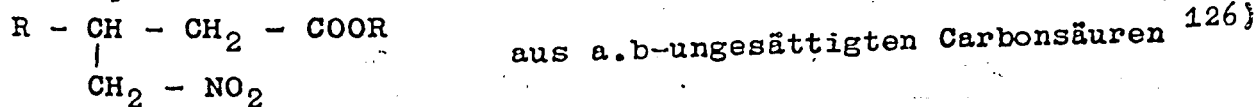


Cyanessigester vereinigt sich mit 2 Mol Methylvinylketon:



Nitromethan reagiert mit einem und zwei Mol einer entsprechenden ungesättigten Verbindung.

Beispiele

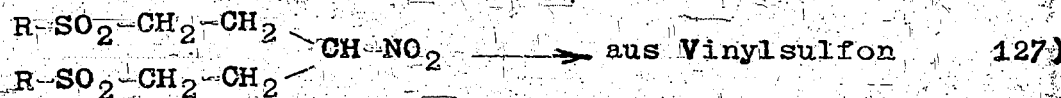


123) Ann. 345, 145

124) Ref. Wizekto 1940 (Lu.): Anlagerung von Acrylestern usw. an reaktionsfähige CH<sub>2</sub>-Gruppen.

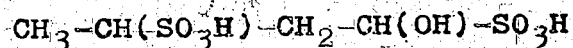
125) Ref. Wizekto 1940 (Lu.): Anlagerung von Acrylestern usw. an reaktionsfähige CH<sub>2</sub>-Gruppen

126) C. 1916, II, 798; C. 1919, II, 600

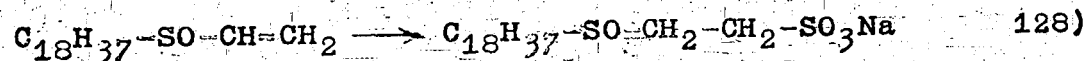


Es ist auch versucht worden, Vinyläther mit Nitromethan zu verknüpfen, aber ohne Erfolg (keine aktive Doppelbindung) 127).

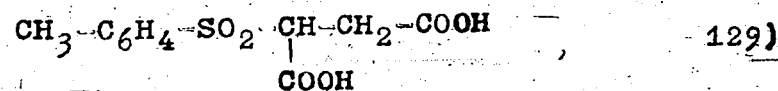
Ein bekanntes Beispiel der Anlagerung von Bisulfit an ungesättigte Verbindungen ist diejenige an Crotonaldehyd, das infolge Anwesenheit der Aldehydgruppe noch ein zweites Mol aufnimmt und Butandisulfosäure bildet:



Die Bisulfitaddition hat technische Bedeutung bei der Darstellung wasserlöslicher Textilhilfsmittel. Neuere Anwendungen bei Sulfoxyden und Sulfonen:



Eine dem Bisulfit ähnliche Anlagerung stellt die von sulfinsauren Salzen dar. So gibt toluolsulfinsaures Natrium mit Maleinsäure in wässriger Lösung



BAG Target

3413 22/19

127) Ref. Wizetko 1937 (Lu.): Versuche zur Anlagerung von Nitromethan an Vinyläther usw.

128) EP. 454675

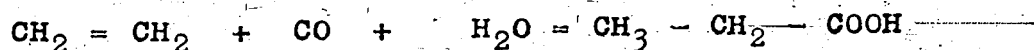
129) DRP. Anm. I.G.N. 3261/38 (Lu.) I. 55 062

Gr u p p e VI

Eine den Blausäureanlagerungen in gewisser Weise ähnliche Addition haben die neueren Arbeiten über das Kohlenoxyd erbracht. Die hierbei angewandte Kombination des Kohlenoxyds mit anderen Stoffen wirkt sich aus als ob Ameisensäure und ihre Derivate angelagert würden. Carbonsäuren und starke Mineralsäuren erzeugen in erster Linie Ester. Ameisensäure als Anfangsglied der Carbonsäuren mit einem ausgezeichneten Wasserstoffatom direkt am Kohlenstoff kann unter extremen Bedingungen, was Druck und Temperatur anbetrifft, auch anders, nämlich unter Spaltung in Wasserstoff und die Carboxylgruppe reagieren. Sie entspricht in dieser Beziehung der Blausäure, jedoch sind die Anlagerungsbedingungen an olefinische Verbindungen gänzlich anderer Art. Die Aehnlichkeit besteht vor allem darin, dass auch hier eine neue feste Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung geknüpft wird.

Die Anlagerung von Ameisensäure und im weiteren Ausmass von Kohlenoxyd und Wasser sind zuerst technisch von Dupont bearbeitet und in vielen Patenten niedergelegt worden <sup>130)</sup>.

Das einfachste Beispiel ist:



Als Kontakte werden verwendet: Kohle, viele Salze und vor allem Säuren. Die Temperaturen gehen bis 350°, die Drucke bis 700 atm. Die Schwierigkeiten liegen in der teilweise geringen Einheitlichkeit der Reaktion und vor allem in der Korrosion der Apparatur.

Während man sich in USA hauptsächlich mit niederen Olefinen beschäftigt hat, hat die Ruhrchemie einen ganz neuartigen Weg bei höheren Olefinen beschritten, nämlich die Anlagerung von Wassergas <sup>131)</sup>.

130) AP. 1 924767, 2 013338, 2 020489 u.a.

131) FP. 860289 sowie Ref. THK Lu. 41/19 Herstellung von Waschrohstoffen aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen usw.



Wenn man will kann man entsprechend dem Schema eine Anlagerung von Formaldehyd annehmen:

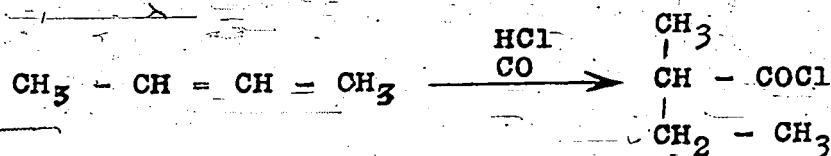


Nach diesem sogenannten Oxoverfahren entstehen Aldehyde und Ketone, die auf mannigfacher Weise weiterverarbeitet werden können. Als Kontakt dient Cobalt, Temperaturen 100-130°, Drucke bis 150 atm. Ludwigshafen hat auf dem Oxoverfahren weiter aufgebaut und neuartige Synthesen für die Herstellung höherer Carbonsäuren und deren Amide und Ester gefunden, z.B. das Amid der Hexahydrobenzoesäure:



Als Kontakte dienen ganz allgemein Carbonyl-bildende Metalle, Temp. ca. 300°, Drucke 200 atm.

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass nach Versuchen von Hopff und Nenitzescu<sup>132)</sup> auch Kohlenoxyd und AlCl<sub>3</sub> als hypothetisches Chlorid der Ameisensäure sich entsprechend anlagern können:



*Fitzky*

0045

Angefertigt 3 Exemplare

Abteilung: Anorg.-Lab.

Verteilt an: Dr. Kellner Expl.

Dr. Pohl "  
Zentral-Archiv "

Betreff: Herstellung höhermolekularer  
Säurechloride aus technischen  
Säuren u. Phosgen.

Insges. 3 Expl.

Patent Nr. \_\_\_\_\_

Bericht des Herrn Dr. Pohl

vom 5. Okt. 1940

Gesehen vom Abteilungsleiter Dr. Winnacker

„ „ Vorstand Prof. Dr. Jantenschläger 105 Zeltg.

Dr. Lange 4. May 1945

BAG Target

3413 22/10

Zirkuliert in nebenstehenden Abteilungen:

Empfänger	Empfangen	Weitergegeben	Unterschrift
<u>Dr. Pohl</u>	<u>21.10.40</u>	<u>23.10.40</u>	<u>HP</u>
<u>Dr. Bachmann</u>	<u>15.10.40</u>	<u>26.10.40</u>	<u>B</u>
<u>Dr. Grosse</u>	<u>18.10.40</u>	<u>27.10.40</u>	<u>Heine</u>
<u>Dr. Bräuner</u>	<u>5.11.40</u>	<u>3.11.40</u>	<u>Bräuner</u>
<u>Dr. Dr. Kranzlein</u>	<u>16.10.40</u>	<u>19.11.40</u>	<u>Kranzlein</u>
<u>Dr. Krane</u>	<u>14.11.40</u>	<u>14.11.40</u>	<u>Krane</u>
<u>Dr. Dr. Jacobi, Name</u>	<u>22.11.40</u>	<u>23.11.40</u>	<u>Jacobi</u>
<u>Dr. Balle</u>	<u>5.11.40</u>	<u>7.11.40</u>	<u>Balle</u>
<u>Dr. Platz</u>	<u>7.11.40</u>	<u>8.11.40</u>	<u>Platz</u>
<u>Dr. Hagenbacher</u>	<u>17.11.40</u>	<u>17.11.40</u>	<u>Hagenbacher</u>

Abteilung: Anorg.-Lab.

Angefertigt \_\_\_\_\_ Exemplare

Angefertigt 3 Exemplare

Abteilung: Anorg.-Lab.

Verteilt an Dr. Ketzner Expl.

Dr. Pökl  
Zentral-Archiv

Betreff: Herstellung höhermolekularer  
Fettsäurechloride aus technischen  
Fettsäuren u. Phosgen.

insges. 3 Expl.

Patent Nr.

Bericht de-s Herrn Dr. Pökl

vom 5. Okt. 1940

Gesehen vom Abteilungsleiter Dr. Winnacker

„ „ Vorstand Prof. Dr. Lautenschläger

Dr. Jange

BAG - Target

3413 22/19

Zirkuliert in nebenstehenden Abteilungen:

Empfänger	Empfangen	Weitergegeben	Unterschrift
<u>Dr. Thiel</u>	<u>21.10.40.</u>	<u>23.10.</u>	<u>Th</u>
<u>Dr. Dachlauer</u>	<u>25.10.40.</u>	<u>26.10.40</u>	<u>Da</u>
<u>Dr. Greune</u>	<u>28.10.40.</u>	<u>28.10.40.</u>	<u>Greune</u>
<u>Dr. Ortznner</u>	<u>1.11.40.</u>	<u>3.11.40</u>	<u>Ortznner</u>
<u>Dir. Dr. Kränzlein</u>	<u>16.11.40</u>	<u>19.11.40</u>	<u>Kränzlein</u>
<u>Dr. Kranz</u>	<u>14.11.40</u>	<u>14.11.</u>	<u>Kranz</u>
<u>Dir. Dr. Jacobi, Mainz</u>	<u>21.11.40</u>	<u>23.11.</u>	<u>Jacobi</u>
<u>Dr. Balle</u>	<u>5.11.40.</u>	<u>7.11.40</u>	<u>Balle</u>
<u>Dr. Platz</u>	<u>7.11.40</u>	<u>8.11.40</u>	<u>Platz</u>
<u>Dr. Hagenböcker</u>	<u>17.12.40</u>		<u>Hagenböcker</u>

Aufzubewahren im Zentralarchiv (Direktionsabtlg.) in 7 Expl., eingeg. 14.10.40. registr. u. Nr. 11140

„ „ Archiv der Abtlg in Expl.

00047



Herstellung höhermolekularer Fettsäurechloride aus  
technischen Fettsäuren und Phosgen.

Zusammenfassung:

- 1) Es wird eine Übersicht über den Stand des Leverkusener Verfahrens bei Übernahme der Arbeiten gegeben.
- 2) Die Nachbearbeitung der Leverkusener Patentanmeldung ergab:
  - a) Produkte mit 94 - 97% Säurechloridgehalt werden bei Einsatz von 200% der Theorie an Phosgen erhalten, wenn nicht im Gegenstrom gearbeitet wird.
  - b) Ohne Aktivkohle werden unter gleichen Bedingungen nur 71 - 72%ige Chloröle erhalten.
  - c) 150° ist die günstigste Reaktionstemperatur.
- 3) In Weiterführung der Arbeiten hat sich ergeben, dass durch Einwirkung von gasförmigem Phosgen im Gegenstrom auf Olein weiss bei Hintereinanderschaltung von 3 - 4 Rührkolben ein 20%iger, bei besonders feiner Verteilung des Phosgens schon ein 10%iger Überschuss an Phosgen ausreicht, um 95%ige Säurechloride zu erhalten.
- 4) Die Dunkelfärbung der Säurechloride wird zur Hauptsache durch den bei der Reaktion entstehenden Chlorwasserstoff bewirkt, der wahrscheinlich auf die ungesättigten Säuren, besonders auf solche mit mehreren Doppelbindungen im Molekül, verharzend wirkt. Katalysiert wird die Verharzung durch Eisensalze. Am Beispiel der 3 Cleine (weiss, blond, Sperrmölölein) wurde gezeigt, dass auch Fettsäuren mit starker Neigung zur Verharzung bei entsprechender Vergrösserung der Aktivkohlemenge in Säurechloride mit brauchbarer Helligkeit übergeführt werden können.
- 5) Das Arbeiten unter Druck ergab:  
Der Phosgenumsatz ist nahezu 100%ig. Die Produkte sind aber dunkel und stark verharzt.

Das Original dieses Berichtes befindet sich bei Herrn Dr. Lange.



Herstellung höhermolekularer Fettsäurechloride aus  
technischen Fettsäuren und Phosgen.

Nach einer Patentanmeldung von Leverkusen (I 55.676 IVd/120) ist es möglich, höhermolekulare Fettsäuren durch Behandlung mit Phosgen in Gegenwart von Aktivkohle in nahezu quantitativer Ausbeute in die entsprechenden Säurechloride überzuführen. Den angeführten Beispielen (Stearinsäure, Ölsäure) ist zu entnehmen, dass die Umsetzungen bei 150° in Gegenwart von 1 - 2% Aktivkohle durchgeführt wurden, und dass die entstehenden Säurechloride von der Farbe der Ausgangsprodukte sind.

Von den in Leverkusen (Dr. Dierichs, Bericht Nr. 46 vom 9.11.36) gewonnenen Erkenntnissen seien hier noch folgende, für die Ausführung der Reaktion wichtige Angaben wiedergegeben:

1) Bei Temperaturen über 150° treten starke Verfärbungen auf.

2) Die Qualität der Säurechloride ist abhängig von der Geschwindigkeit, mit der das Phosgen eingeleitet wird. Verlängerung der Umsatzdauer verschlechtert die Farbe.

Beim Einleiten von 140 - 160% Phosgen mit einer Geschwindigkeit von ca. 150 g/Std. werden 99 - 100%ige Reaktionsprodukte von ausreichender Helligkeit erhalten.

In Hinblick auf die Färbung der Produkte soll nicht mehr Phosgen als unbedingt notwendig angewandt werden.

3) Als bester Katalysator wird Carboraffin genannt. Im Falle der Phosgenierung von Ölsäure soll die Kohle sofort nach Beendigung der Umsetzung vom Reaktionsprodukt abgetrennt werden, da sich das Ölsäurechlorid bei längerem Stehen mit Carboraffin dunkel färbt.

Bei Anwendung von 2% Aktivkohle gehen 2% Säurechlorid durch Adsorption verloren.

Die in Höchst von Herrn Dr. Pape (Bericht von 21.2.40) in Anlehnung an die Leverkusener Angaben durchgeführten Versuche zur Phosgenierung der im T.H.-Betrieb zur Verwendung gelangenden technischen Ölsäuren hatten folgendes Ergebnis:

Die Abhängigkeit der Qualität der Säurechloride von der Geschwindigkeit, mit der das Phosgen in die Säuren eingeleitet wird, wird bestätigt. Je grösser die Geschwindigkeit,

um so heller die Reaktionsprodukte, aber um so schlechter die Phosgenausbeute. Bei Einsatz von 1 - 2 Mol Olsäure und 2% Carboraffin sind 200 - 250% Phosgen nötig, um 95 - 96%ige Säurechloride zu erhalten. Die Farbe der Säurechloride schwankte zwischen gelbrötlichen und stark rotbraun. Ferner hat sich gezeigt, dass die Säurechloride für eine einwandfreie Weiterverarbeitung zu Igepon phosgenfrei sein müssen.

Das Ziel der im Anorganischen Laboratorium fortgesetzten Versuche war, die Umsetzung von Fettsäuren mit Phosgen so durchzuführen, dass der einer technischen Ausgestaltung des Leverkusen Verfahrens im Wege stehende hohe Phosgenüberschuss hinfällig wird. Auch sollte nach Möglichkeit die Farbe der Säurechloride verbessert werden.

Es wurden auf ihre Verwendungsfähigkeit zur Umsetzung mit Phosgen geprüft:

	Säure-Z.	Mol.-Gewicht a.d.S.-Z.
Olein weiss	200,2	280
Olein blond	193,0	291
Spermölelele	209,0	268
Stearinsäure techn.	207,5	271
Stearinsäure prima	208,0	270
Laurinsäure	272,0	206
Palmkernölfettsäure	252,0	223
Tranfettsäure	171,0	328
Paraffinoxydationsfettsäure	258,6	217

Die Umsetzungen wurden zunächst in Anlehnung an die Leverkusen Anmeldeung durchgeführt:

In einem mit Rührer, Thermometer und Rückflusskühler versehenen Dreihalskolben wurden je 1 Mol der genannten Fettsäuren bei 150 - 155° in Gegenwart von 5,6 g Carboraffin (das sind im Falle des Olein weiss 2%) unter kräftigem Rühren Phosgen mit einer Geschwindigkeit von 100 g (ca. 1 Mol) pro Stunde durch ein einfaches Glasrohr eingeleitet. Nach Beendigung der Umsetzung wurde durch das Reaktionsprodukt während einer Viertelstunde ein kräftiger Stickstoffstrom (ca. 80 - 100 l/Std.) geleitet.

Die Farbe der unter diesen, für alle Fettsäuren gleichen Bedingungen entstehenden Säurechloride schwankt, wie die folgende Tabelle zeigt, je nach Ausgangsmaterial zwischen schwach gelb und durch undurchsichtig dunkelbraun.

Säurechlorid der:	Fbz.		Fbz. d. Säure	Jod-Z.	Rhod.-Z.
1) Laurinsäure	3	} ganz } schwach } gelb	4	3,5	2,8
2) Stearinsäure prima	5		2	11,2	11,2
3) Palmkernöl-fettsäure	15	Hellgelb	10	21,2	21,3
4) Olein weiss	40	rötlich-gelb	10	93,5	79,7
5) Stearinsäure techn.	130	gelbbraun	25	26,2	22,3
6) Olein blond	160	} rot- } braun	80	94,7	79,5
7) Spermölölein	160		7	83,8	71,1
8) Paraffin-oxydationsfettsäure	250	dunkelbraun	10	15,4	12,5
9) Tranfettsäure	-	} undurchsich- } tig dunkel- } braun	-	128,1	90,3
10) Chloröl T	7				
11) Chloröl A	80				

Die angeführten Farbzahlen (Farbstärke-Skala Lu) besagen, dass die Farbstärke des Säurechlorids bei gleicher Schichtdicke der Farbstärke einer Jodlösung entspricht, die eine der Farbzahl entsprechende Anzahl Milligramm Jod in 100 ccm Lösung enthält.

Wie man sieht, ist die Farbe der Säurechloride unabhängig von der Farbe der Ausgangsfettsäuren. Spermölölein und Paraffin-oxydationsfettsäure verfärben sich trotz ihrer hellen Farbe besonders stark, Laurinsäure und Stearinsäure prima und Palmkernöl-fettsäure neigen praktisch gar nicht bzw. nur wenig zu Verfärbungen.

Ein Vergleich der Farbzahlen der mit Phosgen hergestellten Säurechloride mit den der unter 10) und 11) angeführten, aus dem Igepnbetrieb bezogenen Chloröle T und A zeigt, wo die Grenzen der Brauchbarkeit liegt.

Wie mit Olein blond und Spermölölein durchgeführte Versuche ergeben haben, kann man auch aus diesen technischen Ölsäuren Säurechloride von brauchbarer Farbe (Fbz. ca. 40) erhalten, wenn man statt 5,6 g Carboraffin 16,8 g anwendet. Der Anwendung von

grösseren Mengen Kohle ist jedoch dadurch eine Grenze gesetzt, dass 1 g Kohle einen Adsorptionsverlust von 1,1 - 1,2 g Säurechlorid verursachen.

Bei 175° und 200° durchgeführte Umsetzungen von Olein weiss mit Phosgen führten zu sehr dunklen Säurechloriden. Bei 120 - 130° (Bericht Dr. Pape) verringert sich die Geschwindigkeit der Phosgenierung stark. Die in der Leverkusener Anmeldung angegebene Reaktionstemperatur von 150° ist also die günstigste.

Eine unter den obigen Bedingungen, aber ohne Carboraffin ausgeführte Phosgenierung des Olein weiss gab Aufschluss über die Wirksamkeit der Aktivkohle. Es wurde ein 71 - 72%iges (statt eines ca. 95%igen bei Gegenwart von 2% Kohle), dunkelbraunes Säurechlorid erhalten. Die Aktivkohle hat also eine, wenn auch nicht sehr grosse katalytische Wirkung; sie wirkt in der Hauptsache entfärbend.

Wie aus der Literatur ersichtlich ist, neigen Fettsäuren mit Doppelbindungen, besonders solche mit mehreren Doppelbindungen zur Verharzung. Fettsaures Eisen soll in dieser Hinsicht katalytisch wirken. Tatsächlich konnte in allen oben genannten Fettsäuren Eisen nachgewiesen werden. Die in der Tabelle angegebenen Jod- und Rhodanzahlen bestätigen im grossen und ganzen diese Auffassung. Mit Ausnahme der Stearinsäure techn. und der Paraffin-oxydationsfettsäure, die nicht ganz in die Reihe passen, sieht man, dass ein Zusammenhang zwischen Neigung zur Verfärbung und Grad der Ungesättigkeit, besonders wenn Verbindungen mit mehreren Doppelbindungen (Diskrepanz zwischen Jodzahl und Rhodanometrisch bestimmter Jodzahl) vorhanden sind, durchaus möglich ist.

In umfangreichen Versuchen:

Einfluss der Temperatur (150°) auf Fettsäuren und Säurechloride

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Fettsäuren und Säurechloride

Einwirkung von Phosgen auf Fettsäurechloride

in Abwesenheit und bei Gegenwart von Carboraffin

über die hier nicht im einzelnen berichtet werden kann, konnte gezeigt werden, dass der bei der Umsetzung:



entstehende Chlorwasserstoff durch Einwirkung auf die Fettsäuren in besonderem Masse Verfärbungen bezw. Verharzungen verursacht. Auch die Einwirkung von Chlorwasserstoff und Phosgen auf Säure-



chloride führt, wenn auch in schwächerem Masse, zu Verfärbungen. Die Verfärbungen treten in einigen Fällen (Spermölele) schon bei Zimmertemperatur ein. Der alleinige Einfluss hoher Temperaturen (150°) ist von untergeordneter Bedeutung.

In allen Fällen lassen sich die Verfärbungen bei Anwendung genügender Mengen Kohle weitestgehend vermeiden.

Es wird nun verständlich, dass die Farbe der Säurechloride von der Einleitungsgeschwindigkeit des Phosgens und der Versuchsdauer abhängig ist, und dass das Ausblasen mit Stickstoff sofort nach Beendigung der Reaktion (Entfernung des Chlorwasserstoffs und des Phosgens) die Nachdunklungsgefahr zum grossen Teil beseitigt.

Zur Erzielung einer besseren Phosgenausbeute wurden zunächst einige Umsetzungen von Olein weiss mit flüssigem Phosgen unter Druck ausgeführt. Ergebnis: Die Reaktion erreicht bei ca. 100° eine praktisch ausreichende Geschwindigkeit. Der Phosgenumsatz ist nahezu 100%ig. Die Produkte sind aber sehr dunkel gefärbt und stark verharzt. Das ist nach den bisherigen Erfahrungen - der gebildete Chlorwasserstoff kann nicht entweichen - verständlich. Wie weit das Eisen (die Reaktionen wurden in einem eisernen Autoklaven ausgeführt) dabei eine Rolle spielt, müsste durch Wiederholung der Versuche in eisenfreiem Material geprüft werden.

Von einer Weiterführung der Druckversuche wurde Abstand genommen, weil es auch bei Anwendung des Gegenstromprinzips mit gasförmigem Phosgen möglich ist, den bisher notwendigen hohen Phosgenüberschuss beträchtlich herabzusetzen.

Die Versuche wurden so durchgeführt, dass 3 - 4 <sup>Rühr-</sup>Kolben hintereinander geschaltet wurden. Beschickt wurden die Kolben mit je 1 Mol Olein weiss und 2% Carboraffin. Die Reaktionstemperatur betrug 150 - 155°. Nach 1/stündigem Durchleiten von Phosgen wurde der erste Kolben eine Viertelstunde mit Stickstoff ausgeblasen und durch einen frisch mit Olein und Kohle beschickten Kolben ersetzt. Mit Hilfe eines geeigneten Umschaltsystems wurde nun der Phosgenstrom so geleitet, dass zunächst Kolben 2, 3 und 4 und schliesslich 1 passiert wurde. Nach einer weiteren Stunde wurde Kolben 2 ausgewechselt und die Hähne so gestollt, dass die Kolben in der Reihenfolge 3, 4, 1 und 2 hintereinander geschaltet waren usw. ---.



Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Vers. Nr.	Anzahl d. Kolben	Olein Mol/Std.	Phosgen Mol/Std.	% Säurechlorid nach Erreichung des stationären Zustandes.
1	3	1	1,00	87
2	4	1	1,15	91 - 92
3	4	1	1,20	95

Die Versuche 3 und 4 haben gezeigt, dass der 4. Kolben nur 0,3 - 0,5% Chloröl enthält, also wahrscheinlich ohne Nachteil weggelassen werden kann.

Versuche, den gebildeten Chlorwasserstoff nach den einzelnen Chlorierungsstufen auszuwaschen, scheiterte an der leichten Verseifbarkeit des Phosgens. Beim Durchleiten durch eisgekühltes Wasser bzw. 20%ige Salzsäure wurden bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 1 Mol/Std. 16% bzw. 14% verseift.

Jedoch konnte eine weitere Verbesserung dadurch erzielt werden, dass die Einleitungsröhren durch Fritten ersetzt wurden. Die dadurch erreichte feine Verteilung des Phosgens bewirkt eine Erhöhung des Umsatzes. Bei Hintereinanderschaltung von 4 Kolben, von denen 3 bei 150 - 155° gehalten und der 4. zwecks Kondensation mitgeführter Säure- und Säurechloriddämpfe bei Zimmertemperatur belassen wurde, wurde in Gegenwart von 2% Carboraffin ein durchschnittlich 95%iges Ölsäurechlorid bei Anwendung eines nur ca. 10%igen Phosgenüberschusses erhalten. Das Reaktionsprodukt war etwas heller, als das vom T.H.-Betrieb bezogene Chloröl A. Die Verluste an Säurechlorid durch Adsorption betragen auch hier gut 2%.

Ein Versuch, mit Methylenchlorid extrahiertes gebrauchtes Carboraffin wiederzuverwenden, verlief wenig aussichtsreich. Wohl erlangte die Kohle die ursprüngliche katalytische Wirksamkeit zurück, das erhaltene Ölsäurechlorid war jedoch sehr dunkel.

ANORGANISCHES LABORATORIUM  
5. Oktober 1940.

*Jehl*

005E



Pag 3413  
Januar 22/19

B e r i c h t  
über das Analytische Laboratorium Ch 10  
für die Kriegsjahre 1940 bis einschließlich.

- Inhalt:
- A. Personal und Organisation.
  - B. Laboratoriums-Einrichtungen.
  - C. Methoden-Bearbeitungen und besondere Arbeiten.
  - D. Beschäftigung.
  - E. Unkosten und Preis.

A. Personal

Ausser dem Personal des Jahresberichts für 1939 (s. Jahresbericht für 1939) wurden 1 Chemiker (Dr. Emil Meyer II), 1 Laboratoriumsangehülfe und 33 Arbeiter zur Wehrmacht bzw. zum R.A.D. eingezogen. Ausgeschieden bzw. dienstverpflichtet und an andere Stellen versetzt wurden 1 Chemikerin, 1 Laborantin, 22 Arbeiter, 8 Arbeiterinnen und 1 weiblicher Anlernling. 1 Laborant und 1 Arbeiter wurden in den Ruhestand versetzt.

Gestorben ist am 8.1.42 unser sehr verdienter Chemotechniker, Herr Albert Maier und die brave und fleissige Hilfsarbeiterin, Frau Erna Schöbel.

Entsprechend diesen grossen Abgängen von insgesamt 72 Personen, die allerdings auch kürzere Zeit im Laboratorium Tätige umfassen, mussten im Laufe der Zeit zahlreiche Neueinstellungen vorgenommen werden: 2 Chemiker (Dr. van der Wal und Herr Hofer), 1 Chemikerin (Frl. Henseler), 2 Laborantinnen, 2 Praktikantinnen, 37 Arbeiter, 33 Arbeiterinnen und 13 Anlernlinge (davon 12 weiblich). 4 Laboranten und 1 kaufmännischer Angestellter kehrten 1940 vom Wehrmachtsdienst zurück. Das ergibt insgesamt 95 hinzugekommene Personen, also einen Zuwachs von 23 Personen.

b. w.



Bas 3413

Januar 22/19

B e r i c h t  
über das Analytische Laboratorium Ch 10  
für die Kriegsjahre 1940 bis 1942 einschliesslich.

- Inhalt:
- A. Personal und Organisation.
  - B. Laboratoriums-Einrichtungen.
  - C. Methoden-Bearbeitungen und besondere Arbeiten.
  - D. Beschäftigung.
  - E. Unkosten und Analysenpreis.

A. Personal und Organisation.

Ausser den Einberufungen beim Kriegsbeginn (s. Jahresbericht für 1939) wurden in der Berichtszeit 1 Chemiker (Dr. Emil Meyer II), 1 Laboratoriumsangestellter (Dötsch) und 33 Arbeiter zur Wehrmacht bzw. zum R.A.D. eingezogen. Ausgeschieden bzw. dienstverpflichtet und an andere Stellen versetzt wurden 1 Chemikerin, 1 Laborantin, 22 Arbeiter, 8 Arbeiterinnen und 1 weiblicher Anlernling. 1 Laborant und 1 Arbeiter wurden in den Ruhestand versetzt.

Gestorben ist am 8.1.42 unser sehr verdienter Chemotechniker, Herr Albert Maier und die brave und fleissige Hilfsarbeiterin, Frau Erna Schöbel.

Entsprechend diesen grossen Abgängen von insgesamt 72 Personen, die allerdings auch kürzere Zeit im Laboratorium Tätige umfassen, mussten im Laufe der Zeit zahlreiche Neueinstellungen vorgenommen werden: 2 Chemiker (Dr. van der Wal und Herr Hofer), 1 Chemikerin (Frl. Henseler), 2 Laborantinnen, 2 Praktikantinnen, 37 Arbeiter, 33 Arbeiterinnen und 13 Anlernlinge (davon 12 weiblich). 4 Laboranten und 1 kaufmännischer Angestellter kehrten 1940 vom Wehrmachedienst zurück. Das ergibt insgesamt 95 hinzugekommene Personen, also einen Zuwachs von 23 Personen.

d. w.



Stichtag:	1.1.40	1.7.40	1.1.41	1.7.41	1.1.42	1.7.42	1.1.43
Akademiker	10	9	9	10	10	10	11
Akademikerinnen	1	1	1	1	1	1	1
Chemotechniker	2	2	2	2	2	1	1
Chemotechnikerinnen	1	1	1	1	1	1	1
Labormeister	1	1	1	1	1	1	1
Laboranten	9	9	11	12	11	11	11
Laborantinnen	-	-	-	-	-	2	1
Praktikantinnen	-	-	-	-	-	1	2
Laborfachwerker	14	14	13	12	12	8	6
Laborwerker	4	4	4	-	-	-	5
Laborjungwerker	14	18	18	13	11	8	2
Laborjungwerkerinnen	-	-	-	8	7	10	10
Laborhilfswerker	10	11	10	13	8	9	11
Betriebswerker	1	1	1	1	1	-	-
Arbeiterinnen	1	3	9	12	16	20	26
Büroangestellte	2	2	3	3	3	4	4
Handwerker	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Summe:	70,5	76,5	83,5	89,5	84,5	87,5	93,5

Auf einen Akademiker kommen Ende 1942 6,8 Hilfskräfte.

Der beträchtliche Zuwachs ist zunächst darin begründet, dass Anfang 1940 infolge von Einberufungen und Abgängen etwa 14 Personen der normalen Belegschaft fehlten und die 14 Anlernlinge und Praktikantinnen nur etwa halb zu zählen sind, da sie durch Berufs- und Werkschule stark beansprucht werden. Ferner ist die Anzahl der weiblichen Hilfskräfte in der Berichtszeit von 1 auf 39 angewachsen. Seit April 1942 werden auch je 5 Kriegshilfsmäiden im halbjährigen Turnus eingestellt. (Nicht in obigen Zu- und Abgangszahlen enthalten.) Wegen dieser kurzen Beschäftigungszeiten konnten nur die besonders befähigten mit analytischen Arbeiten beschäftigt werden, die andern aber mit Spül- und Ordnungsarbeiten. Wir waren im ganzen mit ihnen sehr zufrieden.

Wenn man, wie vielfache Erfahrungen auch in anderen I.G.-Laboratorien gezeigt haben, die Leistung der weiblichen Kräfte mit etwa 75% der männlichen annimmt, ergibt sich im ganzen ein 30 Personen entsprechender Abzug, so dass ein Minus von etwa 7 Hilfskräften (ca.8%) gegenüber dem Stand von 1939 verbleibt, dem jedoch noch eine

-3-

bei vorübergehend schwächerer Beschäftigung

von Anfang 1940 bis Ende 1942 um ca. 17% gestiegenen Beschäftigung gegenübersteht. Unter Berücksichtigung der ab 5.4.42 um 10% verlängerten Arbeitszeit kommt man zu einer Leistungssteigerung des Personals innerhalb der Berichtszeit von rund 15%, die trotz den durch die Kriegserfordernisse hervorgerufenen Umstellungen auf andere Produkte, dem viel stärker gewordenen Wechsel der Aufgaben und der langwierigen Anlernarbeit für die besonders vielen neuen Hilfskräfte erreicht wurde. Neben dem Ersatz von 38 männlichen durch weibliche Personen ist der von Deutschen durch 14 Ausländer einhergegangen (1 holländer, und 1 schweizer. Chemiker, 1 Belgier, 3 Russen, 3 Russinnen, 5 Kroatinnen). Vorübergehend waren noch 3 Italiener und 2 Franzosen eingestellt. Die Erfahrungen mit diesen Arbeitskräften waren zum grossen Teil befriedigend. Ferner haben uns in diesen 3 Jahren 6 Studenten und 7 Studentinnen, teilweise dienstverpflichtet, während der Hochschulferien im ganzen gute Dienste geleistet.

Zu Angestellten befördert wurden ein im Büro längere Zeit tätiger Kriegsbeschädigter und 2 Fachwerker vor ihrer Einberufung. Von 13 Anlernlingen wurden nach bestandener Prüfung 10 Laborwerker.

Die Umstellung auf die im Kriege vorherrschenden Untersuchungen brachte ein Zurückgehen der Untersuchung von Zwischenprodukten zu Gunsten der der aliphatischen Produkte und damit eine Mehrbelastung der von Herrn Dr. Bandel geleiteten Gruppe. Auch sonst sind viele Verschiebungen vorgekommen, die Änderungen innerhalb der einzelnen Gruppen notwendig machten, die Gruppeneinteilung selbst aber unberührt liessen.

Den Personalangelegenheiten und der Führung der Belegschaft wurde, teilweise mit Unterstützung durch die Walter der D.A.F., besonders Sorgfalt gewidmet, insbesondere durch die monatlichen Betriebsappelle und durch dauernde Einwirkungen durch Besprechungen, Aushang u.s.w. Ferner boten das 40jährige Arbeitsjubiläum des Schlossers Moritz (17.8.40) und die 25jährigen des Laborangestellten Dötsch (5.5.41), des Fachwerkers und Zellenwalters Janker (15.2.42), der Angestellten Kraft (20.2.42) und Bender (12.3.42) und des trotz Wehrmachtdienstes anwesenden Chemikers Hauptmann Dr. Meyer Gelegenheit zu kameradschaftlicher Betätigung.  
(19.11.42)

#### B. Laboratoriums-Einrichtungen.

Den vorher stark fühlbaren räumlichen Unzulänglichkeiten des Analytischen Laboratoriums konnte in den Jahren 1940 und 1941

durch Hinzunahme der nördlichen Hälfte des 1. Stockes von Ch 10 abgeholfen werden. Im November 1940 bezog im 1. Stockwerk die mikroanalytische Gruppe 4 besonders zweckentsprechend hergerichtete Räume und Ende Februar 1941 die makro- und halbmikro-elementaranalytische Gruppe 3 weitere Räume.

Die Beschaffung notwendig gewordener Einrichtungen und Apparate wurde im Laufe der Zeit immer mehr erschwert. Trotzdem gelang es (unter strenger Einhaltung der Vorschriften für die Bescheinigung von Dringlichkeiten), alle grösseren Hemmungen zu überwinden. Von den zahlreichen apparativen Anschaffungen seien erwähnt:

- 1 aperiodische mikroanalytische Schnellwaage mit Luftdämpfung und Kollimationsablesung „Dampo“ von Bunge,
- 2 aperiodische Analysenschnellwaagen „Anilin“ von Bunge,
- 2 aperiodische Analysenschnellwaagen mit Luftdämpfung von Bunge,
- 1 Semi-Mikrowaage von Sartorius,
- 2 Trockenschränke RT 360 von Heraeus,
- 2 runde elektr. Muffelöfen mit automatischer Temperaturregelung und -Messung,
- 5 elektrische Heizplatten,
- 1 elektrisch geheizter Schalenofen mit Vorschaltwiderstand,
- 1 automatischer CH-Bestimmungsapparat von Ludwigshafen,
- 2 Zusatzgeräte zur mechanischen Brennerfortbewegung bei Elementaranalysen mit Synchronmotor (in Höchst entwickelt und gebaut),
- 5 elektrische Verbrennungsöfen für Mikro-Stickstoffbestimmung auf automatische Brennerfortbewegung umgestellt,
- 1 elektrisch geheizter Rohrofen für 1100° für Sauerstoffbestimmungen,
- 1 Absorptionsorsatz nach Dr. Bahr für die Gasanalyse,
- 1 trockener Kontrollgaszähler als Experimentiergasmesser,
- 1 Gasuntersuchungsapparat Modell „Rührchenie“,
- 8 Feinfraktionierapparate wurden nach meinen Angaben hergestellt (und davon an andere analytische Laboratorien der I.G. 6 Stück abgegeben).
- 1 Leuna-Kolonne zur Trennung von Gasgemischen durch Tieftemperaturfraktionierung,
- 1 Elektro-Schnelldialysator,
- 1 Netzanschlusssteil zum Dielekometer,
- 2 Osmometer nach Schulz,
- 1 Ultrathermostat nach Höppler,
- 1 Trübungsmesser für Stufenphotometer,
- 1 Kalorimeterbombe,
- 1 Godei-Absauggerät mit 4 Brennstellen,
- 1 zweiteilige Glaskammer für das Interferometer,
- 2 „Brunswiga“ - Rechenmaschinen,

2 Dampfstrahlsaugen von Leybold's Nachfolger,  
1 Mikroskop für Mikro-Schmelzpunktsbeobachtung.

Die sonstigen im Jahresbericht 1938/39 erwähnten Einrichtungen haben sich bewährt.

Die Handbücherei wurde durch weitere Bücher, darunter auch solche für die Fortbildung von Hilfskräften, vermehrt.

#### C. Methodenbearbeitung und besondere Arbeiten.

An der Bearbeitung und Fassung von neuen I.G. Analysenmethoden (I.G.A. 614-653) war Höchst Referent für folgende Produkte: Diisobutylene, Piperidin, 2-Naphthalinsulfochlorid, o-Amidosulfosalicylsäure, 2-Butyltoluidin, 1,2-Phenylendiamin, Nitrosylschwefelsäure, Aluminiumchlorid, Pyrazolsäure 2 BZL, Acetonitril, Trikresylphosphat, Dibutylphthalat, o-Toluidinsulfosäure, Trifluormethyl-m-benzoylfluorid und 1,4-Butandiol. Auch an der Ueberholung und Neufassung der seitherigen I.G. Analysen Nr. 401-450 haben wir uns lebhaft beteiligt. Hinsichtlich der sonstigen Mitarbeit in der Anako verweise ich auf die Niederschrift ihrer halbjährlichen Sitzungen. Die von Höchst vierteljährlich in kurzen Angaben ausgetauschten Methoden-Bearbeitungen liegen zusammengestellt diesem Bericht bei. Einzelheiten dieser Bearbeitungen sind aus den Akten des Laboratoriums und den Journalen der Chemiker zu ersehen.

Die laufenden und besonders analytischen Arbeiten der ersten 3 Kriegsjahre waren sehr reichhaltig und zum grossen Teil recht verschieden von den im vorhergehenden Bericht aufgeführten Arbeiten. Ferner sind darunter besonders <sup>viele</sup> nur kurze Zeit vorgekommene Untersuchungen, so dass eine übersichtliche Zusammenstellung, die ausserdem manche geheim zu haltende Angelegenheiten nicht enthalten könnte, sehr zeitraubend und umfangreich wäre. Hervorgehoben seien deshalb nur einige neu oder besonders oft untersuchte Stoffe: Aethylenimin und Derivate, Anthracen und Rückst., Austausch-anstrichstoffe, Bohrmittel Hö, Campfersäure u. Mutterlaugen, Chlor-essigsäure Hö u. Na-Salz, Chlorkohlensäureester-Derivate, Diamine, Dibenzol, Nebelsäure, Entgiftungsstoff N, GM 1, Glycerogen, Imid-base, Isocyanate, Gelbmehl (auch Presslinge), Glykole, Lederöle, Leuchtfarbenbindemittel, Leuchtfolien, Kabelisolierungen, Klebelösungen für Buna und dergl., Konservierungstauchmassen, Kühlflüssigkeiten und Gefrierschutzmittel, Kunstleder, Mersole, Mepasine, Messpone, Mowilith-Lösungen, Nitrosane, Nitrierabfallsäuren (eingehende Untersuchungen), Oxoalkohole, Oxyätnsalz, oxäthylierte Produkte (Waschmittel etc.), Panzer- u. Verbundgläser, Pressstoffe, (Kunststoff-Schichtstoffe), Selloxin, Tarnfarben und -Pappen, Weiss salz, Urethane, Xylolo und Produkte daraus.

Stark zugenommen haben die Bestimmungen von Metallspuren,



vor allem von Quecksilber in den verschiedensten Produkten, die Untersuchung von Kontakten und die direkten elementaranalytischen Bestimmungen von Sauerstoff. Eingeschränkt wurden die Analysen von Düngesalzen, indem von je 3 Wagen nur noch eine Mischprobe untersucht wird.

Der Heeresabnahme und den entsprechenden Untersuchungen auf Einhaltung der technischen Lieferbedingungen, die vom Laborleiter oder dessen Stellvertreter als vereidigte Chemiker bescheinigt werden, unterlagen nur wenige Produkte, besonders seit dem nur noch direkte Ablieferungen abgenommen werden, die an weiterverarbeitende Firmen aber unberücksichtigt bleiben.

Die Abwasseruntersuchungen haben normale Ergebnisse und sehr wenig amtliche Beanstandungen, die sich nur auf den Schwebestoffgehalt bezogen, ergeben.

D. Beschäftigung.

Anzahl der	1940	gegen 1939 ± in %	1941	gegen 1940 ± in %	1942	gegen 1941 ± in %
Analysenproben	41757	- 14,4	41759	0	39263	- 6,0
Punkte für diese Proben	456397	- 3,2	524790	+ 14,9	526302	+ 0,3
Punkte für abgegebene Normallösungen	20956	- 15,1	24847	+ 18,6	30081	+21,2
Punkte für Bearbeitungsaufträge (Kto. Belastung)	13494	+ 57,2	2640	- 80,5	3554	+34,6
Punkte f. Methoden-Bearbtg. Generalia direkt	56760	- 5,7	53650	- 5,5	55699	+ 3,8
Ges. Punktzahl	547607	- 3,1%	605927	+ 10,6	615636	+ 1,6

Die Beschäftigung ist also von ihrem relativen Tiefstand im Jahre 1940 in den folgenden 2 Jahren zunächst stark, dann langsam gestiegen. Sie hat damit die bisher höchste Beschäftigung im Jahre 1937 wieder voll erreicht. Dass die Probenzahlen gleichzeitig erheblich zurückgegangen sind, beruht darauf, dass eingehende Untersuchungen mit vielen Einzelbestimmungen vorwiegen, wozu besonders die Abgabe einfacher Analysenmethoden zur Ausführung in den Betrieben selbst (Betriebskontrolle) und die oben erwähnte Einschränkung der zahlreichen Stickstoffbestimmungen in Düngesalzen auf 1/3 beigetragen haben.



	1940	=%	1941	=%	1942	=%
Betriebe, Betriebs- labors u. Versand, Rohstoffe	246380	54,0	265682	50,7	296393	56,3
Wissenschaftl. La- boratorien, Färbe- rei u. Versuche	157545	34,4	203299	38,7	192706	36,6
Abwasser-Unter- suchungen	14165	3,1	14845	2,8	9435	1,8
Agenturen	20656	4,6	20492	3,9	10424	2,0
I.G.Firmen	7554	1,7	8739	1,7	9006	1,7
Verschiedenes	10097	2,2	11733	2,2	8338	1,6
	456397	100,0	524790	100,0	526302	100,0

Der Anteil der Analysenaufträge seitens der Betriebe ist gegen die Vorjahre weiter angestiegen, der der Agenturen sehr gesunken.

E. Unkosten und Analysenpreis (vgl. beiliegendes Diagramm).

Die Unkosten gliederten sich nach folgender Aufstellung:

	1940	gegen 39 ± in%	1941	gegen 40 ± in%	1942	gegen 41 ± in%
Gehälter u. Löhne	326735	- 7,4	353103	+ 8,1	360168	+ 2,0
Zuschlag hierzu	99410	+ 13,6	112055	+ 12,7	106542	- 4,9
Energien	6784	- 26,9	9439	+ 39,2	8261	- 12,5
Reparaturen	27797	+488,9	29127	+ 4,8	17999	- 38,2
Laborbedarf	38865	0	49329	+ 26,9	49022	- 0,6
Verschiedenes (Amortisation, Steuern, Feuer- schutz etc.)	30705	- 12,4	38371	+ 24,9	45442	+ 18,4
	530296	+ 0,4	591424	+ 11,5	587434	- 0,7

Die Unkosten wurden verrechnet für:

	1940	1941	1942
a) laufende Analysen auf Einzelkonten	RM 462456,-	536231,-	531012,-
b) Methoden-Bearbei- tung u. besondere Ar- beiten auf Einzelkoten	14355,-	3048,-	3384,-
c) Methoden-Ausarbei- tung u. besondere Ar- beiten auf Generalia	53485,-	52145,-	53038,-

RM 530296,- 591424,- 587434,-.

Die starke Zunahme der Unkosten im Jahre 1941 entspricht etwa der Leistungssteigerung, ist jedoch ausser den dadurch gerechtfertigten höheren Personal-, Material- und Energiekosten auch auf höhere Zuschläge, Materialpreise und Steuern zurückzuführen.

Der Punktpreis ist mit vorübergehenden Schwankungen fast konstant geblieben.

*Bhumrich*

An die Mitglieder der analytischen Kommission  
in Bi. Le. o g. 2X. Le. anorg. Lu. Hüls  
Ma. Me. Off. Opp. Ue. Wo. Schkopau.

Bag 3413  
Targel 22/19

Zusammenstellung der Methoden-Bearbeitungen im I. Quartal 1940.

1.) Tolidin-3.3'-disulfosäure.

Tolidin-3.3'-sulfosäure lässt sich nach den bei Benzidin-3.3'-dicarbon-säure ermittelten Arbeitsweise tetrazotieren und kuppeln. Der Tetra-zotierwert ist auch bei technischen Produkten reproduzierbar und sicher, während der Kupplungswert wegen der Schwerlöslichkeit der Tetrazoverbindung darunter liegt und sich bei zunehmender Verdünnung dem wahren Gehalt nähert.

2.) 3-Amino-4-oxydiphenyl.

Die Diazotierung wurde durch verschiedene Ausführungen, die übereinstimmende Werte gaben, gesichert. Auf einen Gehalt an Orthodiaminoverbindung, die ebenfalls nur 1 Mol unter Ringschluss verbraucht, lässt sich aus der Differenz zwischen Gesamt-N und Nitritverbrauch schließen.

- Nitrit

3.) 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon roh. Bestg. von Bispyrazolon.

Das Roh-Pyrazolon wird mit Benzol aus einer mit Sandschicht versehenen Frittenröhre extrahiert, der Rückstand mit n-Natronlauge aufgekocht, abfiltriert und mit heissem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat samt Waschwasser wird mit HCl neutralisiert, wobei das vorhandene Bispyrazolon ausfällt und hierauf abfiltriert, getrocknet und gewogen wird. Nach dem Wägen wird verascht und die Asche (Kieselsäure etc.) von der Auswage abgezogen.

4.) Terephtaloylchlorid.

Die Löslichkeitskorrektur bei der Bestimmung von Terephtaloylchlorid durch Kondensation mit Anilin, die nach Le (2) zu vernachlässigen sei, wurde zur Sicherstellung richtiger Versandanalysen ermittelt. Wir fanden unter den Bedingungen der Vorschrift für Isophtaloylchlorid von Le eine Löslichkeit des reinen Terephtaloyldianilids von 0,008 g in 100 ccm Filtrat entsprechend einer Löslichkeitskorrektur von +0,030 oder etwa 1 % Gehaltserhöhung, die ebenso wie die annähernd gleich hohe für Isophtaloylchlorid zu berücksichtigen ist.

5.) Anilin.

Zur schnellen Bestimmung von Anilin in wässriger Lösung, z.B. wenn die Bromierung wegen der Anwesenheit anderer Brom verbrauchender Stoffe (Phenol) nicht anwendbar ist, eignet sich gut die Methode von Spacu und Voicu (C.1927, I, 1191), nach der mit überschüssigem Cu<sup>++</sup> und Rhodanlösung geschüttelt und im Filtrat das nicht verbrauchte Rhodan nach Volhard zurücktitriert wird. Die Bestimmungen und die Untersuchung des komplexen Niederschlages ergaben jedoch, dass nicht 1 sondern 2 Mol Anilin mit 2 Mol CNS<sup>-</sup> und 1 Atom Cu reagieren. Auch muss mindestens 15 Minuten kräftig geschüttelt werden, um die Umsetzung zu vervollständigen.

6.) Oxalsäure in komplexer Bindung.

In komplexer Bindung, z.B. als Natriumchromoxalat, lässt sich die Oxalsäure nicht auf dem Weg der Fällung als Calciumoxalat nachweisen oder bestimmen. Die Erhitzung mit Braunstein-Schwefelsäure und Bestimmung des gebildeten Kohlendioxyds nach Fresenius-Classen (Treadwell, Quantit. Analyse, 10. Aufl. 363) ergab schon mit reiner Oxalsäure ungenaue und zu niedrige Werte. Dagegen war die  $\text{CO}_2$ -Bestimmung nach der Oxydation des entstehenden CO mit Schütze-Kontakt sehr befriedigend. Da ohne Vorschaltung des Kontaktes etwa die Hälfte der  $\text{CO}_2$  erhalten wurde, lässt sich die Oxalsäure in komplexer Bindung auf diesem Wege auch nachweisen.

7.) Hydrierjodzahl.

Nach der Vorschrift von H.P. Kaufmann (Ber. 1937, 2537, Apparat von Bellmann, Münster) wird erst die Hydrierente und dann die Bürette mit Wasserstoff gefüllt. Dabei gelangen sehr leicht Quecksilberkügelchen in die Ente und vergiften den Platinkatalysator, so dass Fehl-Ergebnisse erhalten werden. Wenn man umgekehrt zuerst die Bürette bis zur Marke 0 oder 5 und dann nach Drehen des nun sauberen Dreiweghahns die Ente durch wiederholtes Evakuieren und Einlassen mit Wasserstoff füllt, erhält man stets einwandfreie, reproduzierbare Werte.

8.) Molekulargewichtsbestimmung aus der Dampfdichte.

In dem von U.v. Weber (Angew. Chem. 52; 34) entwickelten Apparat zur Mikromolekulargewichtsbestimmung nach V. Meyer lassen sich infolge der wesentlichen Verbesserungen sehr exakte Bestimmungen auf einfache Weise und rasch hintereinander ausführen. Bedingung ist, dass die Stoffe bei der Temperatur des Heizbades (Diphenyl, Kp. 255°) unzersetzt vollständig verdampfen. Bei ziemlich hochsiedenden Stoffen empfiehlt es sich, abweichend von der Vorschrift, erst 1 Min. nach dem Abwerfen des Gehänges die Verbindung mit der Gasbürette herzustellen. Mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen, Phenolen etc. wurden sehr gute, die kryoskopischen Bestimmungen an Genauigkeit übertreffende Ergebnisse erhalten.

9.) Igepon TSM.

In Igepon TSM, bestehend aus Mischungen von Igepon T und Mesapon N, versagt die Bestimmung der Igeponfettsäuren, weil stets ein Teil der Mepasinsulfosäuren, wahrscheinlich nur Monosulfosäure und Unverseifbares, beim Ausäthern miterfasst wird, während der Rest im Sauerwasser bleibt. Um die erhaltenen Werte korrigieren zu können, wurde im Extrakt eine Schwefelbestimmung ausgeführt, dieser auf das Mol der Monosulfosäure umgerechnet und ebenso wie das nach Spitz und Hönig bestimmte Unverseifbare abgezogen. Es wurden brauchbare, wenn auch nicht sehr genaue Werte erhalten. Versuche auf anderen Wegen zu einer exakten Bestimmung zu kommen, schlugen bisher fehl.

10.) Spaltungsgrad von Glyceriden bei saurem Druckaufschluss.

Der prozentuale Spaltungsgrad von Glyceriden (100. Säurezahl:Verseifungszahl) ist nach 14-stündigem Druckaufschluss mit Salzsäure 1:5 bei 150° nicht 100 % sondern nur ein Bruchteil davon. So stieg hierbei der Spaltungsgrad eines Olivenöls nur von 0,65 auf 14,28 % und der eines Rüböls von 2,91 auf 29,82 %. Eine Schnellbestimmung der Gesamtfettsäuren (einschliesslich Unverseifbarem) ist auf dieser Wege also nicht durchführbar.



11.) Mono- u. Diammoniumphosphat.

Zur Titration des über die Monoammonphosphat-Stufe hinaus vorhandenen Ammoniaks mit Säure in Betriebslösungen verwendet man vorteilhaft Bromphenolblau als Indikator und titriert gerade auf Verschwinden des letzten Blaustichs also auf einen rötlichgrauen Farbton. Methylorange (auf gelborange) ist bei künstlichem Licht in der Nacht weniger zu empfehlen und Methylrot oder Lackmoid, verändern sich beim rein roten Endpunkt dieser Titration nicht mehr deutlich genug.

12.) Mikro-CH-Bestimmung.

Der uns von Lu gelieferte Apparat zur Mikro-CH-Bestimmung mit selbsttätiger Temperaturregelung hat sich bei dauernder Benutzung seit 2 Monaten sehr gut bewährt.

13.) Mikro-Methoxylbestimmung.

Bei Methoxylbestimmungen in flüchtigen Stoffen wird ein Teil der Einwage unangegriffen weggeführt. Durch Anbringung eines kleinen Rückflusskühlers (vgl. Ind. and Eng. Chem. Anal. Ed. 11, 174) über dem Reaktionskölbchen, wird dieser Uebelstand behoben.

14.) Resorcin, Verteilung zwischen Wasser und Aether.

Das System Resorcin-Wasser-Aether wurde in weitem Bereich bei 20° C untersucht als Unterlage für Kolonnen-Extraktionen im Betrieb und daher unter Zusatz von Salzen, wie sie in den Betriebslaugen vorhanden sind. Im Dreiecksdiagramm sind die Konoden stark nach der Wasserseite geneigt. Die Extraktion mit Aether ist also sehr günstig.

15.) Reaktionswärme von Licht-Chlorierungen.

Reaktionswärmen von Chlorierungen, die nur bei UV-Bestrahlung verlaufen, wurden in Dewargefäßen aus Quarzglas im Quecksilberdampflicht bestimmt. Der erhebliche Gang des Calorimeters durch die Einstrahlung und die Verdampfung von Flüssigkeit mit dem Chlor-HCl-Strom müssen berücksichtigt werden. Man erhält dann angenäherte, für Kühlerdimensionierungen brauchbare Wärmetönungen.

16.) Destillationskurven.

a) Die Siedepunktdifferenz zwischen Phenol und dem höchst siedenden Gemisch von 1 Mol Phenol und 1 Mol Anilin (vgl. Anilin 23) wurde für wechselnde Drucke zwischen 100 und 760 Torr ermittelt. Bei 100 Torr ist die Differenz sehr klein und wächst bei steigendem Druck. Bei 760 Torr beträgt sie etwa 3°. Die Extrapolation zeigt, dass eine weitere Druckerhöhung die rektifizierende Trennung sehr erleichtern muss.

b) Die Siedepunkt-Zusammensetzungskurven der Gemische von Propionylchlorid, a- und b-Chlorpropionylchlorid und den entsprechenden Butyrylverbindungen und die fraktionierte Destillation ihrer extrem zusammengesetzten Gemische zeigen, dass an keiner Stelle Azeotropien auftreten. Die Zusammensetzungen wurden refraktometrisch ermittelt.

*Brunner*



I.G.Höchst  
Analyt. Labor.

Bag 3413

Target 22/19

An die Mitglieder der analytischen Kommission  
in Bi. Le. org. 2X. Le. anorg. Lu. Hüls  
Ma. Me. Off. Opp. Ue. Wo. Schkopau.

Zusammenstellung der Methoden-Bearbeitungen im II. Quartal 1940.

1.) 2'-Chlor-4'-nitro-5-methyl-4-methoxy-2-aminoazobenzol.

Gegenüber der Diazotierung in Ameisensäure-Salzsäure ergibt die Diazotierung nach Lösen in starker Schwefelsäure, Giessen auf Eis und Zusatz von Salzsäure erheblich zu hohe Werte. Die sodaalkalische R-Salzkupplung der so erhaltenen klaren Diazolösungen liefert jedoch Werte, die meistens nur wenig unter den Diazotierungswerten liegen.

2.) 2-Naphtol. Bestimmung von 1-Naphtol.

Die von Lu und Wo nachgearbeitete Methode zur Bestimmung von 1-Naphtol in 2-Naphtol nach Ghigi liess sich bei Messung mit dem Stufenphotometer bis zu einem Gehalt von 1 % 1-Naphtol mit Vorteil anwenden. Nach der Vorschrift werden nur 77,5 % d.Th. an Diazolösung angewandt. Bei voller Auskupplung mit einer dazu hinreichenden Menge Diazolösung erhält man dunkle Lösungen, die sich schlechter zur kolorimetrischen Bestimmung eignen.

3.) 4'-Methoxy-4-aminodiphenylamin-2-sulfosäure.

Die direkte und die indirekte Diazotierung (wie in I.G.A.533) ergeben dieselben richtigen Gehalte, die bei reinen Proben mit den aus der Methoxylbestimmung errechneten innerhalb der Fehlergrenzen zusammenfallen.

4.) Pseudocumidin.

Durch Zusatz von KBr bei der Diazotierung lässt sich diese bei ca. 20° rasch zu Ende führen. Die in der I.G.A.427 empfohlenen serienweisen Ansätze sind dann nicht mehr nötig.

5.) Anilin und Phenol nebeneinander.

Ausser Anilin (nach der Cu-Rhodanmethode nach Spacu und Voicu, C.1927, I,1191) kann in Anilin-Phenolgemischen die Summe beider Bestandteile durch Bromierung ermittelt und dann auch der Phenolgehalt errechnet werden. Die Bromierung ergab aber weder in Gegenwart von viel KBr, wie für Anilin allein, noch bei direkter Titration ohne KBr-Zusatz sondern nur als Ueberschuss-Bromierung nach Koppeschar genaue Werte.

6.) 2-Naphthalinsulfochlorid.

Die von Le vorgeschlagene Kondensation mit Cyklohexylamin und Wägung des Kondensationsproduktes gibt richtige Gehaltswerte, wenn die Probe mit Benzol extrahiert und die benzolische Lösung getrocknet wird.- Freie Säure wird mit einer 0,1 n-Tribenzylaminlösung in Eisessig titriert.

7.) Phenole.

Die Bestimmung von Phenol in Phenol-Kresolgemischen nach der Molekulargewichts-Methode von Ibing (Angew.Chem.53,60 und Ebert Angew.Chem. 53,128) führt zu fehlerhaften Ergebnissen. Das wahre mittlere Molekulargewicht der Gemische lässt sich zwar aus der Dampfdichte nach

V. Meyer-Weber (vgl. Molekulargewichtsbestimmung 11) recht genau ermitteln (viel genauer als kryoskopisch in Eisessig), aber die kryoskopischen Mol.-Bestimmungen von Kresolen in Phenol als Lösungsmittel zeigten im Gegensatz zu den Angaben von Ibing sehr starke Abhängigkeiten vom Mischungsverhältnis. Während Ibing behauptet, mit einer molekularen Gefrierpunktserniedrigung für Phenol von 70 richtige Ergebnisse errechnet zu haben, fanden wir bei Bestimmungen in bekannten Gemischen von Phenol mit 2-, 3- oder 4-Kresol viel kleinere Konstanten, z.B. bei 2-Kresol in Phenol nur etwa 55, die mit zunehmendem Kresolgehalt weiter abnehmen, was auch aus den Ep.-Diagrammen der entsprechenden binären Gemischen abgeleitet werden kann und auf erhebliche Misch-Kristallbildungen schliessen lässt. Die Ibing'sche Methode erscheint demnach für Phenol-Kresolgemische unbrauchbar. Vermutlich wird das auch auf viele anderen Homologen- und Isomeren-Gemische zutreffen.

#### 8.) Maleinsäureanhydrid.

Maleinsäureanhydrid liess sich nicht durch Oxydation mit Permanganat, Reduktion mit Titan(3)chlorid, Bromierung oder durch Anlagerung an Sulfit mit brauchbaren Ergebnissen bestimmen. Dagegen führt die Dien-synthese mittels Anthracen in Toluol als Lösungsmittel zu sehr spezifischen und richtigen Bestimmungen auch in Gegenwart anderer Stoffe, z.B. Glykolsäure. Am einfachsten ist es, die Differenz der Säure-Titrationen vor und nach der Dienkondensation auszuwerten.

#### 9.) Hydrierzahl.

Die unter Hydrierzahl (2) behandelte Arbeitsweise nach Kaufmann eignet sich nicht für die Hydrierung flüchtiger Stoffe. Auch eine Kühlung der Ente während des Evakuierens behob diesen Mangel nicht völlig. Dagegen erhielten wir nach der Arbeitsweise von Lu auch in diesen Fällen gute Ergebnisse, wenn der als Lösungsmittel verwendete Eisessig durch Auskochen von gelösten Sauerstoff befreit und bei der Verwendung möglichst wenig mit Luft in Berührung gekommen war. Andernfalls entsprechen 15 ccm Eisessig etwa 2 ccm Wasserstoff, die vom Verbrauch abgezogen werden müssten.

#### 10.) Solidogen B.S.E.

Solidogen B.S.E., das offenbar quarternäre Ammoniumsalze als wesentliche Bestandteile enthält, gibt noch in grosser Verdünnung schwerlösliche Pikrat-Fällungen und lässt sich daher als Imprägnierung auf pflanzlichen Fasern durch die nicht mehr auswaschbare Anfärbung mit Pikrinsäure nachweisen.

#### 11.) Igepon T S M.

Die Gesamtfettsäuren lassen sich einfacher als unter (9) angegeben durch Waschen der Aetherauszüge des Druckaufschlusses und Titration mit alkoholischer Lauge bestimmen. Der Berechnung wird das Mol der Oelsäure (282) zugrunde gelegt. Der Laugeverbrauch des im Produkt enthaltenen Mesapons N nach dem Druckaufschluss etc. ist so klein, dass er vernachlässigt werden kann.

#### 12.) Persulfat neben Wasserstoffsperoxyd.

Wasserstoffsperoxyd wird durch Spuren von Osmiumoxyden in alkalischer Lösung vollständig zerstört (van der Meulen, Rec.trav.chim.Pays bas 58 (1939), 553 verwendet Osmiumtetroxyd, wir setzen eine sehr dünne, alkalische Lösung von Kaliumosmat zu). Anschliessend lässt sich vorhandenes Persulfat in Gegenwart von Phosphorsäure durch überschüssige Ferrosulfatlösung reduzieren und durch Rücktitrieren mit Permanganat zuverlässig bestimmen.

13.) Stickoxydul (Lachgas).

Die übliche Bestimmung von Stickoxydul durch Reduktion mit überschüssigem Wasserstoff über erhitztem Platin (Drehschmidtkapillare) ergibt eine Kontraktion, die dem Volumen des Stickoxyduls gleich ist. Bei Verunreinigung durch Sauerstoff nimmt die Kontraktion stark zu. Versuche, den Wasserstoffverbrauch (Ermittlung des überschüssigen Wasserstoffs durch Verbrennung) zur Bestimmung beider Gase nebeneinander heranzuziehen, führten zu sehr ungenauen Ergebnissen. Ebenso waren alle Absorptionsmethoden für  $N_2O$  in Wasser mit anschliessender Sauerstoff-Bestimmung sehr unbefriedigend.

Zuverlässig und genau ist aber der Sauerstoff für sich durch die Volum-Abnahme beim Ueberleiten des Gases über erhitztes Kupfer im Ubbelohde-Apparat zu bestimmen, da das hierbei ebenfalls verbrennende Stickoxydul keine Volumveränderung verursacht. Voraussetzung ist nur die Abwesenheit von flüssigem Wasser, das allmählich zu Wasserstoff reduziert würde.

Wenn der dreifache Betrag der so ermittelten Sauerstoffmenge von der Kontraktion der Reduktion mit Wasserstoff als Korrektur abgezogen wird, erhält man bei kleinen Verunreinigungen durch Sauerstoff richtige Ergebnisse. Bei grossen Sauerstoffgehalten ist diese Kontraktion, offenbar infolge Bildung  $N_2$ , H- und O-haltiger Nebenprodukte, etwas grösser als die theoretische.

14.) Pyridin.

Eine Prüfung des Effektes der Extraktion von wässrigen Pyridinlösungen (azeotropes, 58%iges Gemisch) mit Trikresylphosphat (anstelle der bisherigen mit Benzol-Zusatz) ergab eine sehr ungünstige Verteilung in den beiden Phasen. Auch lässt sich Pyridin aus Gemischen mit Trikresylphosphat bis  $230^\circ$  nicht vollständig austreiben und damit wiedergewinnen.

*Blumrich*

Destillation

Bag 3413

Taschet ~~28~~ 22/19



Zusammenstellung der Methoden-Bearbeitungen im III.Quartal 1940.

1.) Peroxyde, organische.

Benzoyl-, Toluy- und Oelsäure-Peroxyd wurden bisher zur Gehalts- bzw. Peroxyd-Sauerstoff-Bestimmung durch Titration des aus KJ freigemachten Jods in Eisessig gelöst. Wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Eisessig musste erwärmt werden, wobei Zersetzungen eintreten können. Ausserdem gibt Eisessig schon allein eine nicht zu vernachlässigende Jodausscheidung, die Blindwertbestimmungen nötig machte.

Diese beiden Nachteile werden durch Anwendung von Aceton als Lösungsmittel vollständig vermieden. Die Peroxyde lösen sich gut in kaltem Aceton, und ein Blindversuch ist unnötig. Auf 0,2 g Superoxyd werden 10 ccm Aceton auf 3 ccm 20%ige KJ-Lösung angewandt. Es kann sofort mit 3 ccm Wasser verdünnt und mit Thiosulfat titriert werden. Die Bestimmung ist deshalb sehr schnell ausführbar.

2.) Stearinsäureamid.

Die I.G.Analyse Nr 566 benötigt für den 12 stündigen Druckaufschluss und die anschliessende Bestimmung des Amidstickstoffs und der Gesamtfettsäure sehr lange Zeiten. Zur Betriebskontrolle, insbesondere zur Verfolgung der Umsetzung, haben wir deshalb Schnellmethoden ausgearbeitet.

a) Freie Stearinsäure

Die übliche Säurezahl-Bestimmung durch Titration mit alkoholischer Lauge versagt in Gegenwart von Stearinsäureamid. Der Endpunkt ist dagegen sehr scharf feststellbar, wenn man die Einwage in trockenem Methanol löst und mit methanolischer Natriummethylatlösung titriert.

b) Indirekte Gehaltsbestimmung.

Unter der Voraussetzung, dass im wesentlichen nur Stearinsäure als Verunreinigung vorhanden ist, wird diese von 100% abgezogen. Ammoniak, das durch Destillation mit MgO und Titration ermittelt werden kann, ist meist in so geringer Menge vorhanden, dass es bei der Gehaltsbestimmung nicht berücksichtigt zu werden braucht. Andernfalls wird es ebenfalls abgezogen.

Die Analyse benötigt nur 15 Min. Arbeitsdauer.

3.) Mischpolymerisate von Vinylacetat und Vinylchlorid.

a) Acetylbestimmung.

Die saure Verseifung mit Phosphorsäure verläuft langsam und unvollständig. Bei anschliessender Destillation der Essigsäure mit o-Dichlorbenzol tritt schnell Verkohlungs auf, und es geht HCl in das Destillat über. Deshalb konnte keine schneller ausführbare Arbeitsweise eingeführt werden als die 3-stündige Verseifung mit 0,5 n phosphorischer Lauge mit nachfolgender Eindampfung, Ansäuerung mit Phosphorsäure und Destillation der Essigsäure mit Wasserdampf, 0,1 n Natriumacetat.

HCl mitübergeht. Für die grosse Zahl der Bestimmungen war die Aufstellung vieler Verseifungs- und Destillationsapparate nötig.

- b) Der Chlorgehalt wird, selbst in dünnen, wässrigen Emulsionen, mittels der Burgess-Parr-Methode richtig gefunden.
- c) Eine Farbreaktion der Mischpolymerisate ist die Verfärbung über rosa nach dunkelbraun, die mit alkoholischer Lauge schon in der Kälte, sehr rasch aber beim Erwärmen auftritt. Bei den einzelnen Komponenten, ihren mechanischen Gemengen und bei anderen Kunststoffen ist diese auffällige Verfärbung nie beobachtet worden, so dass die Reaktionen recht spezifisch ist. In Verseifungslösungen dieser Mischpolymerisate können wegen ihrer Färbung überschüssige Lauge oder Chlorid nicht mit Farbindikatoren, sondern nur potentiometrisch titriert werden.

#### 4.) Vinarol (Polyvinylalkohol).

Die Bestimmung von Wasser in Vinarol nach Tausz u. Rumm, durch Xylol-Destillation oder durch Trocknen bei 105° ergibt um das Vielfache zu hohe, schwankende Werte infolge innermolekularer Wasserabspaltung und Aetherbildung. Richtige Bestimmungen erhält man durch längeres Behandeln der Probe mit trockenem Methanol in der Schüttelmaschine und Titration nach Fischer.

#### 5.) Olefine (Hydrierzahl, Bromierung, Jodrhodanzahl, Nachweis der Doppelbindungen.)

- a) Von 2 Platinkatalysatoren Nr. 17 der Membranfilter-Ges., Göttigen ergab der eine normale, der andere sehr niedrige, schwankende Hydrierzahlen eines Roh-Dodecylens. Mit beiden wurden richtige Hydrierzahlen reiner Oelsäure erzielt. Gemische des Roh-Dodecylens mit Oelsäure zeigten einen viel zu niedrigen und nach folgendem weiteren Oelsäurezusatz keinen weiteren Wasserstoffverbrauch. Die niedrigste Fraktion des Roh-Dodecylens, die im Gegensatz zu den höheren besonders niedrige Werte ergab, enthielt 0,04% S, während die hohen S-frei waren. Daraus ergibt sich, dass 1.) flüchtige Schwefelverbindungen Platin-Hydrier-Kontakte unwirksam machen können, 2.) die Giftempfindlichkeit nicht bei allen Pt.-Kontakten gleich ist, 3.) bei verdächtigen oder ganz unbekanntem Stoffen zur Sicherung der Ergebnisse nach der Hydrierung noch ein Zusatz, z.B. von reiner Oelsäure, weiterzuhydrieren ist, um die Erhaltung der Kontaktwirkung zu kontrollieren. Versuche, die Empfindlichkeit der Kontakte gegen S-Einwirkungen zu verringern, sind geplant.
- b) Auch in S-haltigen Roh-Dodecylen werden durch Bromierung mit Brom in Methanol, das mit NaBr gesättigt ist, richtige Bromjodzahlen erhalten. Diese hier schon lange ausgeführte Methode wird auch in der Arbeit von Koch u. Hilberath, Brennstoffchemie 1940, 185 empfohlen. (s.a. Brennstoffchemie 1938, 417).
- c) Bei starker Verzweigung der C-Kette soll auch diese Bromierung versagen und nur noch die Jodrhodanmethode nach H.P. Kaufmann brauchbar sein (Oel und Kohle, 14, 199 (1938)). Für die hier vorgekommenen Olefine ist jedoch die methanolische Bromierung ausreichend und wegen ihrer viel einfacheren Ausführung vorzuziehen.
- d) Tetranitromethan<sup>ist</sup> ein sehr empfindliches Reagens auf Doppelbindungen (auch aromatisch). Z.B. zeigt es weniger als 1% Hepten in reinem Heptan durch augenfällige Gelbfärbung an. Die photometrische Auswertung soll versucht werden.



6.) Acetessigester. Bestimmung der Enolform.

Die Bestimmung der Enolform nach K.H.Meyer (B.45, 2852; Houben, Meth. der organ.Chem. 3.Aufl. I, 220) in alkoholischer Lösung gibt für reinen Acetessigester 8 bis 8,5%. Nach H.Fandre (Angew.Chem.53, 430 (1940) ist das Gleichgewicht in Lösungsmitteln sowohl von der Konzentration als auch der Einstellzeit (beschleunigt durch Zusatz von sehr wenig Soda) abhängig. Die von Fandre in Xylol gefundenen Enolgehalte konnten bestätigt werden. Für eine 8%ige Lösung in Methanol fanden wir 6,5% Enol, also etwas weniger als in Aethanol, in Wasser nur rund 1,5% Enol. Da die Herstellung von Acetessigaryliden durch eine möglichst hohe Enolisierung des Esters begünstigt zu werden scheint, sind solche Bestimmungen von grossem Interesse.

7.) Schwefel. Bestimmung von Arsen.

Zur Bestimmung kleiner Arsengehalte in technischem Schwefel eignet sich die Methode von Rowaan (C.1935, I, 443), bei der das Arsen mit wenig Salpetersäure in Gegenwart von Schwefelsäure oxydiert, der S abdestilliert und das 3-wertig gewordene As mit 0,01 n-Bromidbromat titriert wird. Hierbei geht kein As verloren. Die Bestimmung steht in guter Uebereinstimmung mit der ebenfalls schnell ausführbaren Oxydation mit Salpetersäureüberschuss in Schwefelsäure, wobei der S grösstenteils unangegriffen bleibt, Vertreiben der Salpetersäure durch Abdampfen mit Wasser und Titration des aus KJ ausgeschiedenen Jods mit 0,01n-Thiosulfat (Mikro-Bürette).

8.) Aceton. Wasserbestimmung.

Die Titration von Wasser in Aceton ergibt in vorgelegtem Methanol nur bei schnellem Titrieren eine sofort wieder verschwindende, braune Umschlagsfarbe. Legt man Benzol vor, so verschwindet die Bräunung bedeutend langsamer. Noch viel günstiger verhält sich reines, wasserfreies Pyridin. Die Werte werden in allen Fällen um so niedriger und richtiger, und die Bräunung verschwindet umso langsamer, je grösser die Verdünnung des Acetons mit den Lösungsmitteln ist. Bei Anwendung von mindestens 10 Volumen Pyridin auf 1 Volum Aceton bleibt ein deutlicher Umschlag mehrere Minuten lang bestehen, so dass auf diese Weise der Wassergehalt auch bei mässig schnellem Arbeiten recht genau bestimmt werden kann.

9.) Chlorpropionylchlorid.

Zur Bestimmung von b- in a-Chlorpropionylchlorid, wie es bei der Rektifizierung in Fraktionen anfällt, eignet sich am besten die Erstarrungspunktsbestimmung. Da bei den unter -30° liegenden Erstarrungstemperaturen eine Impfung aus vorbereiteter Impfmasse nicht gelang, die Unterkühlung aber stets etwa 30° betrug, wurde die Probe zunächst bei etwa -60° abgekühlt, dann bis auf wenige Kristalle aufgetaut und wieder langsam abgekühlt, bis sich das Thermometer auf den E.P. einstellte. Verwendet wurden geeichte Toluolthermometer mit gleicher Skala und gleicher Eintauchung, so dass sich die sehr grossen Korrekturen für den herausragenden Faden erübrigten. 1% verunreinigende b-Verbindung entspricht in der E.P.-Kurve 0,3 - 0,4°.

10.) Braunkohlenteer.

Die Bestimmung von Paraffin, Phenolen und Basen in dem bei Verschwelungen erhaltenen Braunkohlenteer wurde bisher in dem Destillat des Teers ausgeführt. Es wurde nun geprüft, ob die hierbei erhaltenen Werte mit den tatsächlichen Gehalten im nicht destillierten Teer übereinstimmen, oder ob Veränderungen und Zersetzung beim Destillieren eintraten. Hierzu wurde der Teer mit Normalbenzin ausgezogen, die filtrierte LÖ-

- 4 -

sung abgedampft und das Paraffin als Fällung aus a) Aether-Alkohol, b) Amylalkohol-Alkohol und c) Butanon bei  $-20^{\circ}$  mit guter Uebereinstimmung erhalten. Phenole und Basen dürfen nicht nach dem Ausfällen des Paraffins und Vertreiben der Lösungsmittel bestimmt werden, da hierbei Verluste eintreten könnten. Sie werden aus dem filtrierten Auszug einer besonderen Teereinwage in Normalbenzin durch Ausschütteln mit Natronlauge bzw. Schwefelsäure abgetrennt und aus der Volumveränderung berechnet.

Es zeigte sich, dass sowohl die Paraffin- als auch die Phenolgehalte der Teere erheblich höher als die nach vorherigem Destillieren waren.

#### 11.) Oxyäthansulfosäure.

Die nach einem neuen Verfahren hergestellte Oxyäthansulfosäure enthält u. a. Aethionsäure und Aethensulfosäure als Verunreinigungen. Erstere wird aus der beim Verseifen entstehenden Säure ermittelt und bei der Reingehaltsbestimmung berücksichtigt, da sie durch Chromsäure ebenfalls zu Sulfoessigsäure oxydiert wird. Aethensulfosäure, die durch verdünnte Chromsäure nicht oxydiert wird, kann durch Bromierung bestimmt werden.

In manchen Proben liess sich das vorhandene Sulfat nicht oder nur ganz unvollständig als Bariumsulfat fällen. Die Vermutung, dass analog zur ähnlichen Wirkung der Dinaphtylmethansulfosäure die Anwesenheit hochmolekularer Sulfosäuren die Ursache sein könnte, erwies sich insofern begründet, als lange aufbewahrte, zum grossen Teil polymerisierte Aethensulfosäure, die in schlechteren Produkten auch vorhanden ist, diese Eigenschaft in besonders hohem Masse zeigt. Sie weist aber auch im Gegensatz zu ihrem Monomeren einen Oxydationswert gegen Chromsäure auf, so dass sie zu hohe Oxyäthansalz-Gehalte vortäuscht. Eine spezifischere Bestimmung für letztere war andererseits nicht aufzufinden. So haben alle Acylierungsmethoden für die OH-Gruppe versagt. Neuerdings zeigt das Produkt keine Behinderung der Sulfatfällung mehr, ist also kaum mehr mit polymeren Sulfosäuren verunreinigt und mit seinem analytisch gefundenen Reingehalt richtig bewertet.

*Blauerich*

Zusammenstellung der Methoden-Bearbeitungen im IV. Quartal 1940.

1.) Polyvinylalkohol.

Manche Betriebspartien von acetalhaltigem Polyvinylalkohol zeigten eine abnormal niedrige Trübungstemperatur ihrer erwärmten, wässrigen Lösungen, wobei sich mit zunehmender Erwärmung Flocken bilden, die sich schliesslich als zweite, konzentrierte Phase absetzen. Es wurde durch Analyse (Methoxyl-, Aldehyd-, Acetyl- und Aschengehalte) nachgewiesen, dass die Erscheinungen nicht von Verunreinigungen, sondern von dem Methoxygehalt (Verätherung mit dem als Lösungsmittel verwendeten Methanol) abhängt. Der den Trübungspunkt erhöhende bzw. erniedrigende Einfluss verschiedener Salze, der mit dem auf Lösungen von Methylcellulose, Igepale und Polyvinylmethylether ganz parallel geht, bestätigt diese Aufklärung, da es sich in allen Fällen um eine Eigenschaft von Aethersauerstoff enthaltenden, hochmolekularen Stoffen handelt. Ferner wurden Massnahmen und Zusätze zur Vermeidung der unerwünschten Erscheinungen angegeben.

2.) Glykolsäure.

Eine spezifische Methode für die Bestimmung von Oxy-carbonsäuren neben anderen Carbonsäuren ist in der Arbeit von Willard u. Joung (Amer. Chem. Soc. 52, 132; C. 1930 I 2775) behandelt. Durch Erhitzen mit eingestellter Cerisulfatlösung und Schwefelsäure werden Oxysäuren oxydiert, während Mono- und Dicarbonsäuren einschliesslich Ameisensäure, Maleinsäure etc. jedoch mit Ausnahme von Oxalsäure unangegriffen bleiben. Das überschüssige Cerisalz wird mit Ferrosulfatlösung potentiometrisch (wir. arbeiteten nicht mit AgCl- sondern mit Kalomel-Elektrode) zurücktitriert. Der Umschlag ist sehr scharf. Nach der Methode wurde reine Glykolsäure, die zu Kohlendioxyd und Ameisensäure oxydiert wird, und zwar mit theoretischem Verbrauch, richtig gefunden und Glykolsäure als Nebenprodukt in sehr unreinen Celluloseglykoläthern bestimmt. Hierzu wurde zunächst zur Abtrennung von anderen, leicht oxydablen Verunreinigungen mit Methanol und der Trockenextrakt nochmals mit Aether extrahiert. Die Methode dürfte sich auch für die Bestimmung von Milchsäure (z.B. in Silagen), Weinsäure u.s.w. neben Carbonsäuren und anderen sonst störenden Verunreinigungen vorteilhaft verwerten lassen.

3.) Oxyäthansulfosäure.

Die für die Bestimmung von Glykolsäure (s.d.) neben schwerer oxydierbaren Carbonsäuren etc. sehr brauchbare Oxydation mit Cerisulfat eignet sich auch für die Bestimmung von Oxyäthansulfosäure. Gegenüber der Oxydation mit Chromsäure hat sie den Vorteil der mildereren Wirkung, so dass manche möglichen Verunreinigungen nicht miterfasst werden.

4.) Mehrfache C - C - Bindungen (Bromierung, Hydrierung)  
(Hinweis unter "Ölefine", "Bromzahl" und "Hydrierzahl")

Die bisher am allgemeinsten anwendbare Methode zur Bestimmung von

sung abged  
b) Amylalk  
stimmung  
des Paraff  
hierbei Ve  
Auszug ein  
mit Natron  
derung bei  
Es zeigte  
der Teere

11.) Oxyä

Die nach  
u.a. Aeth  
wird aus  
Reingehalt  
falls zu  
verdünnte  
stimmt we  
In manchen  
unvollstän  
ähnlichen  
molekulare  
begründet  
Aethersulf  
diese Eig  
im Gegens  
auf, so d  
fischere  
So haben  
dings zeig  
also kauf  
analytisc



Mehrfachbindungen in Olefinen und deren Derivaten, die Addition von Brom in Methanol, das mit NaBr gesättigt ist (s. Bromzahl 1, III/39) wurde nochmals an Gemischen reiner Stoffe erprobt. Nach der Arbeitsweise von Höchst, die sich von der von Kaufmann (Wizöff-Methoden, 2. Aufl. 93) durch Weglassen anderer Lösungsmittel und Eingiessen der Reaktionslösung in überschüssige KJ-Lösung (nicht umgekehrt!) unterscheidet, wurden stets einwandfreie, reine Additionswerte erhalten, selbst dann, wenn alle anderen Methoden mehr oder weniger versagen. Auch an dreifache Bindungen werden glatt 2 Atome Brom addiert, während die Hydrierung 4 Atome Wasserstoff verbraucht. So liessen sich auch dreifache Bindungen neben zweifachen in Gemischen bestimmen. Zur Hydrierung mittels Pt-Katalysatoren (s. Hydrierzahl 4, II/39, 5, III/39) ist noch nachzutragen, dass nach dem Durchleiten des Wasserstoffes so lange geschüttelt werden muss, bis das Wasserstoffvolumen durch Sättigung des vorgelegten Katalysators und Eisessigs konstant geworden ist. Dann erst darf die Substanz eingebracht werden. Ein praktischer Apparat mit 4 Büretten zu je 50 ccm und gemeinsamer, einzeln ausschaltbarer Schüttelvorrichtung wurde entwickelt.

5.) Styrol.

Zur Bestimmung von Styrol in Polymerisaten konnten wir weder die Methode von Gwyn Williams (Journ. Chem. Soc. 1938, 247), die mit einer Lösung von Brom in Eisessig arbeitet, noch die Methode von Hüls (Bericht Dr. Schattner v. 28.3.40), die eine Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff in bestimmtem Ueberschuss anwendet, gebrauchen. Bei beiden Methoden tritt ausser der Addition eine mit steigendem Ueberschuss an Brom zunehmende und recht hohe Werte erreichende Substitution (wahrscheinlich auch im Polymerisat) ein, so dass bei unbekanntem Styrolgehalt, also auch unbekanntem Br-Ueberschuss, überhaupt keine brauchbaren Werte erhalten werden können.

Wie schon in zahlreichen anderen Fällen, ergibt auch hier die Bromierung mit einer methanolischen, mit NaBr gesättigten Bromlösung nach Hö (s. Bromzahl) stets richtige Styrolgehalte, sowohl in reinem und technischem Styrol als auch in Polymerisaten. Man kann hierbei sogar einfach mit der Bromlösung direkt auf bleibende Gelbfärbung titrieren, also für Serienbestimmungen sehr schnell arbeiten. Proben, die in Methanol ungenügend löslich sind, lösen wir in Essigester.

Wenn bei wässrigen Polystyrol-Latices durch Methanol störende Ausflockungen verursacht werden, kann auch eine direkte Titration mit Brom in 80%iger Essigsäure zum Ziel führen, während eine Lösung von Brom in Eisessig auch zur direkten Titration unbrauchbar ist, weil schon am Anfang der Titration eine bleibende Gelbfärbung auftritt.

6.) Furfuralkohol und Furfurol.

Bei der Gehaltsbestimmung von Furfuralkohol sind als Verunreinigungen Furfurol und hydrierte Furfuralkohole zu berücksichtigen. Bei dem Versuch, die Doppelbindungen zu bestimmen, versagte die Addition von Jod, die z.B. nach Wijs nach einstündiger Einwirkung nur etwa 20%, nach zwei Stunden etwa 35% der Theorie erreichte. Bei der Rücktitration des überschüssigen J trat ausserdem ein ständiges Nachbläuen auf.

Die mineralische Bromierung für Furfurol (Kullgren und Tyden Z.f. analyt. Ch. 82, 333) ist auf Furfuralkohol, der mit HCl schnell polymerisiert, nicht anwendbar.

Die methanolische Bromierung nach Höchst (s. Bromzahl) führte dagegen bei mässigem Bromüberschuss und einer Einwirkungsdauer von ca. 90 Min. zu einer quantitativen Anlagerung und steigt erst in viel längeren Zeiten erheblich über die Theorie. Die Hydrierung kommt nicht in Frage, weil sie über die Tetrahydro-

I. G. Höchst  
Analyt. Lab.

Zusammens

1.) Polyv

Manche Be  
eine abno  
gen Lösun  
die sich  
Es wurde  
halte) na  
gen, sond  
mittel ve  
Der den T  
schiedene  
Igepale u  
se Aufklä  
Aethergau  
wurden Ma  
scheinung

2.) Glyko

Eine spez  
ben ander  
(Amer. Che  
eingestel  
oxydiert,  
säure, Ma  
fen bleib  
potention  
mel-Elekt  
Nach der  
Ameisens  
richtig  
Cellulos  
nung von  
und der  
Die Meth  
(z.B. in  
sonst st

3.) Oxyä

Die für  
baren Ca  
eignet s  
über der  
Wirkung,  
werden.

4.) Mehr  
(Hin

Die bish

Verbindung hinaus offenbar zu einer langsamen Ringspaltung führt. Dagegen ist eine Bestimmung der Hydroxylgruppe durch Acetylierung unter gewissen Vorsichtsmassnahmen bei dreistündigem Erhitzen auf 100° zur Gehaltsbestimmung geeignet.

Furfurol selbst konnte aus den gleichen Gründen weder durch Jodaddition noch durch Hydrierung bestimmt werden. Geeignet ist ebenfalls die methanolische Bromierung, bei der nur 2 Br addiert werden, und ferner die Oximierung, die aber bei Gegenwart von Furfuralkohol mit Hydroxylamin und nicht mit dessen Chlorhydrat vorgenommen wird, um Verharzungen durch HCl zu vermeiden. Der Gehalt an Furfurol vom Gesamt-Bromierungswert abgezogen ergibt den Furfurolalkohol-Gehalt. Aus Hydroxyl-Bestimmung und Furfuralkohol-Gehalt lässt sich der Hydrierungsgrad des Alkohols, praktisch ausgedrückt in % Tetrahydrofurfuralkohol, berechnen.

7.) Cyanamid. Bestimmung von Harnstoff neben Cyanamid. (Hinweis unter Harnstoff.)

Es sollte festgestellt werden, ob Cyanamid beim Erhitzen in wässriger Lösung in Harnstoff übergeht. Die Methode von Caro und Schück (Angew. Ch. 23, 2410/1910), die auf der Ausfällung von Cyanamid und Dicyandiamid als Silbersalze und Bestimmung des Harnstoffes aus dem N-Gehalt des Filtrates beruht, erschien nicht empfindlich und spezifisch genug. Dagegen liess sich durch die Urease-Methode in ihrer Mikro-Ausführung (s. Harnstoff) feststellen, dass nach einstündigem Kochen einer 1,5%igen, wässrigen Cyanamidlösung nur bei höherem pH Harnstoff entsteht. (Zu etwa 15% in 0,3 n-Sodalösung). Der Harnstoff könnte nach Ausfällung des Cyanamid-Silbersalzes isoliert und identifiziert werden.

8.) Quecksilber. Hg, Hg(I) und Hg(II) nebeneinander.

Quecksilber in verschiedenen Oxydationsstufen (Katalysator) lässt sich in organischen Stoffen, insbesondere in Acetaten und Propionaten, bestimmen, indem man diese zunächst mit Ammonacetat oder Pyridin löst, das metallische Hg aus der Lösung auf einem dichten Porzellan-filtratiegel abfiltriert, im Filtrat das Hg(I) mit HCl als HgCl ausfällt und beides nach Auswaschen und Trocknen wägt. Als Differenz zu dem Gesamt-Hg-Gehalt, der nach Aufschluss durch Ausfällen als HgS ermittelt wird, erhält man das Hg(II). *und Wiegen*

9.) Chlor und Brom nebeneinander.

Die Nachprüfung der Trennungsmethode von Cl und Br von Longinescu und Prudeanu (C. 1940 I, 3150), die auf der Behandlung der gewogenen Ag-Fällung mit NH<sub>3</sub>, Zusatz von KBr und HNO<sub>3</sub> und Wägung des Niederschlags beruht, ergab keine befriedigende Genauigkeit der Bestimmungen.

10.) Methylenchlorid. Viskosität.

Bei der Bestimmung der Viskosität von Methylenchlorid bis zu - 75° herunter zeigte es sich, dass schon sehr geringe Wassergehalte die Werte bei tiefen Temperaturen stark erhöhen. Selbst 0,003% Wasser machen sich noch bemerkbar, was auf die an den Wänden ausfrierenden Kryohydrate zurückzuführen ist.

11.) Vanadin in Elektrodenkohlen.

In Elektrodenkohlen wurde zunächst das Vanadin nach einer Vorschrift von Bitterfeld (Chlor-Fako-Referat) kolorimetrisch bestimmt nach alkalischen Aufschluss der Asche, Lösen in Schwefelsäure, Zusatz von Phosphor- und Flusssäure und Oxydation mit Perhydrol. Aus der Extinktion der Gelb-Brann-Lösung (Stufenphotometer) und einer Eichkurve wird der Gehalt ermittelt. Die erhaltenen Werte stimmten unter sich u. mit den ebenfalls stark schwankenden, spektroskopisch ermittelten Gehalten nicht überein. Wir haben deshalb vorgezogen, die Bestimmungen in einwandfreier Weise gravimetrisch durch Fällung als Merkurvanadat und Vergleichen zu V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auszuführen.

*Viskosität*



Bag 3413

Torget 22/19

Zusammenstellung der Methoden-Bearbeitungen im I. Quartal 1941.

1.) 2-Phenylendiamin.

Die bisherige Gehaltsbestimmung durch Ringschluss-Diazotierung ergab für ein reines 2-Phenylendiamin nach Feststellungen von Wo und Hö erheblich über 100 % liegende Werte. Die hierbei auftretende schwache Gasentwicklung deutet auf eine Neben- oder Folgereaktion hin. Nach verschiedenen Versuchen (essigsäure Lösung, Zusatz von Cu-Salz, stark salzsaure Lösung), die teilweise Verbesserungen brachten, fanden wir, dass die Diazotierung in stark salzsaure Lösung unter Zusatz von Eis bei etwa  $-10^{\circ}$  mit sehr scharfem Endpunkt gut übereinstimmende Werte ergibt, die nur noch um wenige Zehntel % über der Theorie liegen also brauchbar sind.

2.) Hydrierzahl.

Zur Ermittlung des Anwendungsbereichs der quantitativen Hydrierung in Eisessig wurden verschiedene aliphatische und aromatische Verbindungen mit Pt-Katalysatoren hydriert. Es ergab sich, dass ausser Olefinen, Vinylverbindungen und höhermolekularen ungesättigten Kohlenwasserstoffen einschliesslich Crotonsäure auch Acrylsäure und Methacrylsäure und deren Ester, Maleinsäure und Fumarsäure (in Wasser), die nicht quantitativ bromierbar sind, glatt durch Hydrieren bestimmt werden können, nicht aber Acrylsäurechlorid und Maleinsäureanhydrid. Aldehyd- und Ketogruppen werden wohl stets mithydriert. Auch gesättigte Carbonyl-Verbindungen, wie Butyraldehyd und Cyclohexanon, verbrauchen 2 Atome Wasserstoff. (Vgl. Mitteilung Lu v. 3.5.40). 1,4-Buten- und Butindiol verbrauchen annähernd 2 H mehr, als der Absättigung der Mehrfachbindungen entspricht.

Bei reduzier- oder hydrierbaren aromatischen Verbindungen mit Ausnahme von Kohlenwasserstoffen, wie Styrol, das quantitativ hydrierbar ist, blieb der Wasserstoffverbrauch nicht bei der Reduktion der Substituenten bzw. Anlagerungen an Doppelbindungen der Seitenketten stehen. Die Kernhydrierung verläuft meistens gleichzeitig unter Verbrauch von 0,5 bis 2 Atome H und schreitet dann langsam aber ständig weiter fort. Dies wurde für Nitrobenzol, Benzaldehyd, Zimtsäure (in Wasser), 3-Nitrozimtsäureäthylester und 2,2'-Azotoluol festgestellt. Letzteres wird schnell zum Hydrazotoluol hydriert, das langsam weiter Wasserstoff aufnimmt. Chlorbenzol (Verbrauch 8 H unter HCl-Abspaltung) und Pyridin wurden jedoch annähernd quantitativ in kurzer Zeit vollständig hydriert. Die Mitteilung von Lu, dass Naphthalin auf diesem Wege nicht hydriert werden kann, wurde bestätigt gefunden.

3.) Feinfraktionierung.

Unter Berücksichtigung der Arbeiten von Podbielniak, insbesondere seiner Beobachtungen über Trennwirkung und Zurückhalten ("hold up") von Laboratoriumskolonnen, wurde eine Rektifiziervorrichtung mit 5 mm I.D.-Spiraldrahtkolonne, Isolierquarzglasmantel, elektr. geheizten Kussenmantel, fein regulierbarer Gasbeheizung des Schliff-Destillier-Kölbchens und in weiten Grenzen regulierbarer Dephlegmierung entwickelt und erprobt. Die gute Trennwirkung und geringe Zurückhaltung gestattet bei genügender Sp.-Differenz scharfe Fraktionierungen von 25-50 ccm Flüssigkeit in 4-8 Stunden, die oft direkt nach Übergangenen, genau

gemessenen Mengen bei entsprechenden Siedepunkten als quantitative Analyse ausgewertet werden können. Eine Vollanalyse erfordert die Verdrängung der höchstsiedenden Anteile durch einen noch höher siedenden Zusatz, wie schon von Le gefunden. In anderen Fällen wurden Teildestillate oder der Rückstand weiter chemisch ohne Störungen durch die scharf abgetrennten Bestandteile analysiert. Bei auftretenden Azeotropien muss ebenfalls chemisch oder physikalisch (Brechungsindex etc.) weiter aufgelöst werden. Für höheres Vakuum konnte die Kolonne trotz verschiedener Massnahmen gegen Stossen und Uberspritzen nicht brauchbar gemacht werden, so dass ihre Anwendung auf Siedebereiche bei normalem Druck oder mässigem Unterdruck bis etwa 250° beschränkt ist. Sie hat sich zur Analyse von verschiedensten, vor allem aliphatischen Gemischen bewährt.

#### 4.) Mikro-Stickstoffbestimmung (Dumas).

Die vorhandenen elektrisch geheizten Mikro-Stickstofföfen nach Flaschenträger (von W.C.Heraeus) sind seit einiger Zeit durch Einbauen eines Synchronmotors mit Schraubenspindel, automatischer Ausschaltung und Summersignal in der Endstellung zur mechanischen Fortbewegung des verschiebbaren Heizteiles eingerichtet worden und arbeiten sehr befriedigend.

Die im Bericht Le 21/1940 angegebene, neuartige Verbrennungsmethode wurde mit diesen Öfen unter Ersatz des elektrisch geheizten durch einen Gebläsebrenner mit Ausstrahlungsschutz ausgeführt. Schwer verbrennende Substanzen konnten allerdings trotz Verwendung von Sauerstoff im Gebläse nur sehr langsam vollständig vergast werden. Anstelle der von Le vorgeschlagenen Umkehrspülung bewährte sich, wie schon länger für die O-Bestimmung nach Lu, eine hier entwickelte Schleusenkommer mit Schliffkappe und Schleusenbahn an ihren beiden Enden. Sie ermöglicht das Einbringen des Schiffchens mittels eines Drahtes, ohne dass überhaupt Luft in das Verbrennungsrohr eindringen kann, und vermeidet die bei der Umkehrspülung nachteilige Erhitzung des Schiffchens vor Beginn der Verbrennung.

#### 5.) Fette im Leder.

Ausser den durch Lösungsmittel ausziehbaren Fetten kommen in Leder sogenannte "maskierte" Fette vor, besonders in Chromledern. Sie wurden in der Weise bestimmt, dass die Probe in 8%iger alkoholischer Natronlauge unter Erwärmen gelöst, der Alkohol auf dem Wasserbad weggedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und zur Zersetzung von Salfonaten mit Salzsäure gekocht und hierauf das Fett ausgeäthert und gewogen wurde.

#### 6.) Aethylenoxyd neben Schwefeldioxyd.

Die Methode von Deckert (Z.f.anal.Ch.82,297) zur Bestimmung von Aethylenoxyd in Gasen durch Absorption in einer salzsauren Chlor-natriumlösung und acidimetrische Bestimmung des HCl-Verbrauches ist auch bei Anwesenheit von Schwefeldioxyd im Gas anwendbar, wenn man dieses anschliessend jodometrisch bestimmt und in Rechnung setzt. Vorteilhafter wird das Aethylenoxyd ohne Beeinflussung durch das Schwefeldioxyd durch Absorption in einer Eisessiglösung eines Basenchlorhydrates und wasserfreie Titration der frei gemachten Base mittels Perchlorsäure bestimmt.

#### 7.) Mineralöl in Servital OL konz.

Eine von der ungarischen Zollbehörde gewünschte Bestimmung von Mineralöl in Servital OL konz. liess sich nicht durch Ausschütteln mit Petroläther aus 50% alkoholischer Lösung ausführen, weil hierbei auch erhebliche Mengen des Igopals aufgenommen werden, so dass zu hohe Werte erhalten werden. Versuche, das Igopal mit Schwefelsäure, Phosphorschwefelsäure

oder Aminosulfosäure sulfierend vorzubehandeln, lieferten schwankende, meist noch zu hohe Werte. Schliesslich wurde ein kurzes Schütteln des Petrolätherauszuges aus 50%iger alkoholischer Lösung mit 96%iger Schwefelsäure, Scheiden, Waschen mit Sodalösung und Wägen des gründlich von Petroläther befreiten Rückstandes als Näherungsmethode angegeben, die bei einem Mineralölgehalt von 33 % Fehler bis zu -1,5% und +4 % aufweist.

#### 8.) Weichmacher, Wasserlöslichkeit von

Die meist geringe Löslichkeit von Weichmachern in Wasser, deren Ermittlung in zahlreichen Fällen erforderlich war, lassen sich aus den Brechungsindices des reinen Weichmachers, der gesättigten Lösung und des Wassers (1,333 bei 20°) in % der Lösung berechnen. Auf diese Weise konnten schon kleine Löslichkeiten mit einem Refraktometer, sehr kleine mit einem Interferometer gut reproduzierbar bestimmt werden.

#### 9.) Cyclohexanon neben Aldehyden in Polyvinylacetalen.

Die Acetale werden durch Kochen mit Phosphorsäure d=1,3 unter Zusatz von etwas Hydroxylaminsulfat gespalten und die Carbonylverbindungen im Stickstoffstrom überdestilliert. In einem aliquoten Teil des Destillates wird die Summe der Carbonylverbindungen durch Oximierung festgestellt. In einem anderen Teil wird der Aldehyd mit Methon ausgefällt und acidimetrisch ermittelt. In Vorversuchen wurde festgestellt, dass Cyclohexanon durch Kochen mit Säure in Gegenwart kleiner Mengen von Hydroxylaminchlorhydrat oder -sulfat quantitativ abgespalten wird und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist. Die Oximierung von Anon verläuft sehr rasch. Wässrige Lösungen von Cyclohexanon geben mit gesättigter Lösung von Methon auch nach wochenlangem Stehen keine Spur einer Fällung. Aus der Differenz der Gesamttoximierung und Methonfällung errechnet sich der Gehalt an Cyclohexanon. In Gemischen bekannter Zusammensetzung von Cyclohexanon und Acetat- bzw. Butyraldehyd wurden fast theoretische Werte für Aldehyd und Anon gefunden. Für Gemische mit Propionaldehyd ist eine Methode in Ausarbeitung.

#### 10.) Calciumarseniat-Spritzmittel.

Die biologische Reichsanstalt schreibt zur Bestimmung des HCl-unlöslichen Rückstandes von Calciumarseniat-Spritzmitteln gegen Kartoffelkäfer eine Schlammung mit Wasser unter genau einzuhaltenden Bedingungen, Nachbehandlung des Schlamm-Rückstandes mit Salzsäure, Wägung und mikroskopische Untersuchung auf Teilchengrösse vor. Unsere Nachprüfung hat die Sicherheit der Ergebnisse und ihre Uebereinstimmung mit den biologischen Befunden bestätigt.

#### 11.) Destillation.

Die Siede- und Kondensationskurven von Essigsäure-Essigsäureanhydrid-Gemischen wurden aufgestellt. Sie zeigen einen sehr flachen, aber sonst normalen Verlauf ohne Azeotropie.

*B. B. B.*



Zusammenstellung der Methoden-Bearbeitungen im II.Quartal 1941.

1.) Paramin-harnstoffsäure (4.4'-Diaminodiphenylharnstoff-3'-disulfosäure).

Die höchsten und am besten reproduzierbaren Gehaltswerte erhält man durch indirekte Tetrazotierung einer höchstens 0,005-molaren, schwach sodaalkalischen Lösung mit 0,2 n-Nitrit, wobei keine Tetrazo-Verbindung ausfällt. Eine quantitative Kupplung der Tetrazolösung war mit verschiedenen Komponenten und Zusätzen bisher nicht zu erreichen. Wir erreichten etwa  $\frac{2}{3}$  des berechneten Wertes mit R-Salzkupplungen.

2.) 4-Toluolsulfosäure.

Zuverlässiger als die bisher angewandte Bestimmung von Gesamt-S nach Burgess-Parr (kleine Einwage von inhomogener, hygroskopischer Probe) und Schwefelsäure-S durch Aussalzen der Sulfosäure und Fällung als Bariumsulfat ist die Herstellung einer Generallösung aus grosser Einwage (100-250 g), acidimetrische Titration der Gesamtsäure (muss aschefrei sein) und Abziehen der Schwefelsäure, die ohne Aussalzung nach der Vorschrift von Le mit Bariumchlorid gegen Rhodizonat titriert wird.

3.) Sulfation-Bestimmung nach der Rhodizonatmethode.

In vielen Fällen liess sich die von Le verbesserte titrimetrische Rhodizonatmethode von Mutschin und Pollak sehr gut zur  $SO_4^{2-}$ -Bestimmung benutzen. In Gegenwart von sehr grossen Salzmengen, z.B. nach Schmelzaufschlüssen, ist der Umschlag für genaue Bestimmungen zu undeutlich. Je mehr Salze und Bariumsulfatniederschlag vorhanden ist, desto langsamer erfolgt der Umschlag, bis er schliesslich überhaupt ausbleibt bzw. der instabile Indikator vorher zersetzt ist. Ebenso konnte die Methode leider nicht benutzt werden in Gegenwart von Emulgier- und Netzmitteln, weil dann kein Umschlag zu beobachten war. Auch eine vorhergehende Behandlung mit Merck'scher Entfärbungskohle ergab bisher unaufgeklärte Bestimmungsfehler.

4.) Feinfraktionierung. (Apparat zur Analyse von Flüssigkeitsgemischen durch Feinfraktionierung).

Eine sehr bedeutende Verbesserung der Feinfraktionierung wurde erzielt, indem wir die Drahtspirale in der Kolonne durch ein rotierendes Band ersetzten. (Vgl. Bericht vom 13.5.41, Seite 4). Das Band besteht aus einem 3,5 mm breiten Streifen eines 0,5 mm dicken V2A-

blechs, der an einem Chromnickeldraht hängt und durch einen Motor ~~in schnelle~~ in schnelle Umdrehungen versetzt wird. Die Abdichtung am oberen Ende, das nur bei niedrigsiedendem Destillat gekühlt wird, besteht aus Kapillaren-Abschnitten mit Gummiüberzug. Ein schräger Ansatz mit Erweiterung für das Thermometer führt das Destillat ab. Die Trennung ist schon bei etwa 300 Umdrehungen je Minute viel besser als vorher und wird bei 1000 Umdrehungen sehr scharf. Eine Steigerung auf 3000 Umdrehungen bringt noch eine kleine Verbesserung. Früher nicht befriedigend trennbare Gemische zeigen scharfe Fraktionierungsstufen. So liessen sich Iso- und n-Butanol, Anilin und o-Toluidin, sowie Phenol-, o-, m- + p-Kresol und Xylenole gut trennen. Ein Phenolöl (grössere Mengen Neutralöl stören und müssen vorher entfernt werden) konnte, abgesehen von dem zu geringen Unterschied zwischen m- u. p-Kresol sicherer bestimmt werden als es mit chemischen Methoden bisher möglich war. Diese Trennungen werden noch weiter bearbeitet.

5.) Naphthalin neben anderen Kohlenwasserstoffen.

Anstelle der Verdampfung von Naphthalin in einem Gasstrom und Absorption in Pikrinsäurelösung nach Glaser, haben wir die Feinverteilung, auf die es dabei ankommt, durch Verdünnen der Probe mit Methanol und Eingiessen in die überschüssige, fast gesättigte Pikrinsäurelösung unter Rühren vorgenommen. Bei nicht zu kleinen Naphthalingehalten, also bei mässigen Ausscheidungen von Kohlenwasserstoffen, trat kein Einschliessen von Naphthalin ein und dieses wurde durch Titrieren der überschüssigen Pikrinsäure im Filtrat richtig gefunden. Da die Kohlenwasserstoffe vorwiegend Leuchtöle waren, die eine ähnliche Flüchtigkeit wie Naphthalin besitzen, treten auch bei Anwendung der verschiedenen Arbeitsweisen der Glaser'schen Methode (vgl. Chem.techn. Untersuchungsmethoden) bei geringen Naphthalingehalten Oelausscheidungen während der Absorption und Minderbefunde durch Einschliessen von Naphthalin ein.

6.) Methylimid-Bestimmung (Mikro).

Zur Sicherung der Methylimidbestimmung nach Pregl und Lieb wurden ~~verschiede~~ verschiedene, reine Präparate untersucht. Die erreichten Werte stimmten bei Coffein und Adrenalin befriedigend mit der Theorie überein während Tropin und Theophyllin etwas zu niedrige Ergebnisse zeigten.

7.) Carboxylgruppe.

Wir haben die von Le berichtete Bestimmung von Amino- und Oxy-carbonsäuren durch Abspalten der Carboxylgruppe bei Gegenwart von



Brom nachgeprüft und für die 2- u. 4-Amino- u. Oxybenzoesäuren als sehr geeignet gefunden. Die entsprechenden Metaverbindungen und die 1.2- 3.6- u. 1.4- 2.5-Dioxybenzoldicarbonsäuren spalten ihre Carboxylgruppen nur langsam und unvollständig ab, während die Nitro- u. Chlorbenzoesäuren ebenso wie aliphatische Amino- und Oxycarbonsäuren nur wenig angegriffen werden. Alle diese Säuren liessen sich jedoch nach der HCl-Eindampfungsmethode (siehe Carboxylgruppe 1 u. 2) durch die Cl<sup>-</sup>-Titration in guter Uebereinstimmung mit der acidimetrischen Titration bestimmen.

*Baurisch*

Zusammenstellung der Methoden-Bearbeitungen im III.Quartal 1941.

1.) Sulfat-ion. Schnellfällung für gravimetrische Bestimmung.  
Für die Beschleunigung der Sulfatfällung für gravimetrische Schwefelbestimmungen (vgl. Sulfation 15, Pikrinsäurezusatz) ist der von Mutschin u. Pollak (Z.f.anal.Ch. 108, 316) beobachtete Einfluss von 10 % Aceton auf die Entstehung grosser Bariumsulfatkristalle in saurer Lösung mit besonders gutem Erfolg verwertbar. Man erhält auch in Gegenwart von viel Salz richtige Ergebnisse, wenn man die Bariumchloridlösung unter gutem Rühren tropfenweise zusetzt. Bei Zugabe der Lösung in einem Guss fallen die Werte zu hoch aus. Der angegebene Zusatz von Ammonchlorid hat keinen erheblichen Einfluss. Der Niederschlag setzt sich schnell ab und kann meist schon nach 15 Minuten abfiltriert werden.

2.) Isocyanate, Bestimmung aromatischer neben aliphatischer.  
Für die laufende Bestimmung von Diphenylmethan-4.4'-diisocyanat neben Oktodecylisocyanat hat sich die Verseifung mit starker Salzsäure bei mässiger, allmählich gesteigerter Temperatur mit anschliessender, direkter Tetrazotierung des entstandenen aromatischen Diamins als geeignet erwiesen. Das daneben entstandene aliphatische Amin verbraucht unter den gleichen Bedingungen kein Nitrit, so dass das aromatische Isocyanat neben aliphatischen auf diesem Wege richtig gefunden wird. Die Verseifung liess sich weder mit verdünnten Säuren noch mit Laugen quantitativ durchführen.

3.) Triphenylphosphat. Trikresylphosphat.  
Phosphorbestimmung.

Aufschlüsse von Triphenyl- und Trikresylphosphat mit Aetzkali und Salpeter führen fast immer zu Verpuffungen und Verspritzen der Schmelzen. Dagegen lassen sie sich in Burgess-Parr-Bomben glatt durchführen. Die Schmelze wird nach dem Lösen mit Salpetersäure angesäuert und mit etwas Natriumbisulfatlösung versetzt, wobei sich die Schwermetallsuperoxyde, die durch Angriff der Bombe entstanden sind, lösen. Nach Wegkochen des Schwefeldioxyds wird die Phosphorsäure nach einer der üblichen Methoden bestimmt.

4.) Formaldehyd auf der Faser. Quantitative Bestimmung.  
Von den verschiedenen Methoden, die für die Bestimmung von Formaldehyd auf der Faser in Betracht kommen, ergab die jodometrische Bestimmung

nach Romijn zu hohe Gehalte. Sie ist nicht spezifisch und daher beeinflusst durch abgespaltenen Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd oder andere flüchtige, reduzierende Stoffe aus der Faser oder aus Appreturen.

Die Sulfitmethode und Methonmethode lieferten in geeignet verbesserter Arbeitsweise richtige Werte. Erstere ist von flüchtigen, reduzierenden Verunreinigungen unabhängig, letztere ist für Aldehyde ganz spezifisch.

Während die erwähnten Methoden eine Isolierung des Formaldehyds durch Destillation mit verdünnter Säure voraussetzen, lässt sich die Hydroxylaminmethode ohne Destillation, einfach durch Erhitzen mit einer gemessenen Menge Salzsäure und Hydroxylaminchlorhydrat in einer verschlossenen Flasche und Rücktitrieren ausführen. Voraussetzung ist lediglich, dass die Probe keine Ketone oder anderen Aldehyde enthält.

Die Brauchbarkeit der Methode wurde durch Formaldehyd-Bilanzen (Bestimmung des angewandten, des auf der Faser gebundenen und des abdestillierbaren Formaldehyds) gesichert. Ihre Ergebnisse stimmten mit den der Sulfit- und Methonmethode auch bei S-haltigen Zellwollen gut überein. Auch in mit Kaurit KF ausgerüsteten Fasern kann so der Formaldehydgehalt bestimmt werden.

#### 5.) Wasserbestimmung in mit Formaldehyd behandelten Fasern.

Zur Formaldehydbestimmung auf der Faser muss deren Wassergehalt berücksichtigt werden, der bei Lagerung in Luft von gleicher Feuchtigkeit und Temperatur mit steigendem Formaldehydgehalt beträchtlich abnimmt. Die Trockenmethode erfasst nicht nur Wasser sondern auch einen erheblichen Teil des Formaldehyds. Von den verschiedenen, geprüften Methoden sind nur die Destillation mit Benzol oder Xylol (volumetrisch) und die schneller und mit viel kleineren Einwagen ausführbare Titration mit J-SO<sub>2</sub>-Lösung nach Fischer geeignet.

Der Vergleich dieser Methoden ergab gute Uebereinstimmung der erhaltenen Werte.

#### 6.) Formaldehyd. Bestimmung mittels Methon.

Für die Bestimmung von Formaldehyd nach der Methon-(Dimedon)-Methode sind die von Yoe und Reid (Ind. and Eng. Chem. Analyt. Ed. 13, 238) neuerdings festgestellten optimalen Bedingungen von besonderer Bedeutung. Das pH der Lösung soll 4,6 oder wenig höher, auf keinen Fall aber niedriger sein und der Niederschlag muss im Vakuum bei höchstens 60° getrocknet werden. Andernfalls erhält man zu niedrige Ergebnisse.

#### 7.) Dialyse.

Der Schnell-Dialysator von Prof. Brintzinger (von Schott, Jena) hat

sich in der Kunststoffanalyse zur Entsalzung von Lösungen hochmolekularer Stoffe (auch Eiweiss) ausserordentlich bewährt. Der Gleichstrom zur Elektrodialyse wird mit Spannungen bis zu 250 Volt von einem Trockengleichrichter geliefert. Als Anode muss Pt verwendet werden, wenn das Dialysat metallfrei sein soll. Als Membran eignet sich am besten Cellophan Nr. 300 (20 Mikron dick). Ein Liter Lösung mit 1 - 2 % Salz lässt sich meist schon in 2 Stunden salzfrei erhalten, wobei die Stromstärke auf ca. 10 Milliampere sinkt.

8.) Aldehyde. Aldehydbindendes Mittel.

Um bei der sauren Spaltung von modifizierten Harnstoffharzen und von Methylol-Urethanen sowie aus Gemischen von Alkoholen und Aldehyden nur die Alkohole abdestillieren und bestimmen zu können, ohne dass (Form-)Aldehyd mit übergeht und die Bestimmung stört (spez. Gew., Acetalbildung), hat sich von verschiedenen, möglichen Abfangmitteln 3-Phenylendiamin besonders bewährt. Es hält den Aldehyd auch bei langem Kochen mit Säure fest gebunden.

9.) Quecksilberoxyd.

Zur schnelleren Gehaltsbestimmung von Quecksilberoxyd hat sich das Auflösen in Kaliumjodidlösung (wenig Wasser) und Titrieren mit Säure bewährt. Der Verbrauch von KJ kann bei Titration mit 0,1 n-HCl aus Mikrobüretten sehr klein gehalten werden. Unlösliche Verunreinigungen sind sofort als Rückstand erkennbar.

10.) Dicyandiamid. Reaktionswärme mit flüssigem Ammoniak.

Zu vorgelegtem Dicyandiamid-Pulver wurde in eine kalorimetrische Bombe flüssiges Ammoniak von gleicher Temperatur aus einem kleinen Gefäss mit Stickstoff von 10 Atü gedrückt. Die Temperaturerhöhungen waren nur sehr klein. Die Anlagerungswärme und Lösungswärme heben sich also fast auf und die im grossen beobachtete Temperaturerhöhung beim Drücken mit Ammoniakgas entspricht nur dessen Kondensationswärme.

11.) Flammpunktsbeeinflussung durch Methylenchlorid-Zusatz.

Eine Nachprüfung der Beeinflussung des Flammpunktes von Lösungsmitteln durch Methylenchlorid (Farbenzeitung 46,464) bestätigte, dass kleine Zusätze zunächst den Flammpunkt etwas erniedrigen. Obgleich selbst unentflammbar, begünstigt Methylenchlorid in kleinen Anteilen infolge seiner eigenen, erheblichen Verbrennungswärme die Entzündbarkeit. Die Erscheinung ist bei Chloroform- und Tetrachlorkohlenstoff-Zusätzen wegen der kleineren Verbrennungswärmen und Flüchtigkeiten nicht zu beobachten.

12.) 4-Nitrobenzoesäure.

Der für eine Verarbeitung sehr schädliche, kleine organ. Chlorgehalt

3  
19



Zusammenstellung der Methoden-Bearbeitungen im IV. Quartal 1941.

1.) 1-Nitro-2-naphthyläthyläther.

Die Feststellung von Le, dass die Nitrogruppe in 1-Nitro-2-naphthyläthyläther nicht richtig bestimmbar ist, konnten wir insofern bestätigen, als die üblichen Methoden viel zu niedrige Werte ergaben. Bestimmungen in der reinen Substanz mit Titan(3)chlorid mit Citratpufferung und die Kupplung der mit Zn und HCl reduzierten und dann diazotierten Substanz ergaben nur noch um 1-4 bzw. 1-3 % zu niedrige Werte.

2.) Aminosulfosaures Blei.

Im basischen Blei-Aminosulfonat wird die Aminosulfosäure nach Ausfällung der Hauptmenge des Bleis durch HCl im Filtrat durch Nitrittitration und der Bleigehalt nach Abrauchen mit Schwefelsäure in der üblichen Weise als Bleisulfat richtig bestimmt.

3.) Sulfatbestimmungen.

Anwendbarkeit und Verbesserungen der titrimetrischen Sulfatbestimmung nach der Rhodizonat- und Bariumchromatmethode und der gravimetrischen Bestimmung mit Schnellfällung werden nach Erfahrungen und Bearbeitungen zusammenfassend behandelt. Letztere ist für die Bestimmung von  $SO_4^{2-}$  in Gegenwart der verschiedensten Verunreinigungen und grosser Salzgehalte (z.B. nach Schmelz-Aufschlüssen) geeignet, während die titrimetrischen Methoden in manchen Fällen zu niedrige Gehalte ergeben.

4.) Phenanthren.

In Rohanthracen und Rohcarbazol lässt sich ausser den in den I.G. Analysen enthaltenen Bestimmungen das Phenanthren annähernd richtig ermitteln durch Oxydieren mit Jodsäure, Ausziehen mit Bisulfatlösung, Kondensation mit 2-Phenylendiamin und Wägung des Kondensationsproduktes (vgl. Chmielewski, C. 1940 II, 2929). Die Ergebnisse dieser Methode liegen zwar einige % d.W. zu tief, was aber bei kleinen Phenanthrengehalten vernachlässigt oder annähernd korrigiert werden kann (+ 5 % d.W.).

5.) Verseifbarkeit von Mowilith und Acronal.

Die Verseifbarkeit von Mowilithen und Acronalen durch Säure ist mangels ihrer Löslichkeit in stark wasserhaltigen Lösungsmitteln schwer festzustellen, hat aber auch keine grosse praktische Bedeutung. Mit alkoholischer Salzsäure (mit kleinem Wassergehalt) erhielten wir bei 20% in Mowilithen eine sehr kleine, in Polyacrylsäureäthylester eine etwas grössere und in Polyacrylsäurebutylester keine Spaltung. Die alkalische Verseifung bei 20% mit alkoholischer Kalilauge ergab nach 2-4 Stunden in Mowilithen eine mehr oder weniger vollständige, in Acronalen aber nur eine 20-25%ige Verseifung.

6.) Weichmacher in Kunststoffen.

Weichmacher werden im allgemeinen durch Eintrocknen von Kunststofflösungen oder Emulsionen auf dünnem Aluminiumblech und Extraktion der eingetrockneten Folien mit Aether oder Petroläther bestimmt. Aus konzentrierten Emulsionen lassen sich jedoch keine genügend dünnen Filme erzeugen, so dass zu niedrige Weichmachergehalte gefunden wurden. Eine quantitative Bestimmung gelang jedoch auch in dicken

Filmen durch warme Extraktion (oberhalb des Erweichungspunktes z.B. bei 70°) mit geeigneten Lösungsmitteln. So erhielten wir in Filmen aus mehr als 60 %igen Polyvinylacetat-Emulsionen im Heissextraktor mit Isopropanol richtige Gehalte an Weichmachern, wobei die geringe Menge von Polymeren, die mit in Lösung gegangen war, vor dem Trocknen und Wägen des Extraktes durch Benzinzusatz ausgefällt und abfiltriert wurde. Im Extrakt wurden Trikresylphosphat durch P-Bestimmung und Phthalsäureester als Kaliumphthalat bestimmt.

#### 7.) Alkylphenolharze (Alkyphen, Luphen).

Qualitativ sind Alkylphenolharze, wie Alkyphen und Luphen, nachzuweisen durch die positive Reaktion auf aromatische Ringe (s. Waschmittel 3), Ausbleiben der Kupplungsreaktion nach Verschmelzen mit Natronkalk (Reaktion auf Phenolharze u.a.) und ihre Löslichkeit in Benzin. In Gemischen, z.B. mit Polyvinylchlorid, können sie quantitativ nach Lösen, z.B. in Methylenchlorid und Ausfällen der Beimischung mit Benzin im Filtrat bestimmt werden.

#### 8.) Chlordiphenylharz (Clophenharz W).

Chlordiphenylharz ist durch Benzin ausfällbar und daher in Mischungen mit benzinunlöslichen Stoffen bestimmbar. Die Reaktion auf aromatischen Kern (s. Waschmittel 3) ist negativ, weil das Harz nicht durch Nitriersäure angegriffen wird.

#### 9.) Hydroxylgruppe und andere acetylierbare Gruppen.

Acetylierungen nach I.G. Analyse 20/13 sind nicht anwendbar bei zu leichter Verseifbarkeit der Acetylprodukte durch Wasser, bei Anwesenheit zu schwach-saurer Carboxylgruppen oder von Carboxylgruppen neben sauren phenolischen Hydroxylgruppen, so dass sich die Acidität nicht genau bestimmen lässt, bzw. in Gegenwart von Aminen (tertiäre!), oder, wenn bei der Acetylierung saure Spaltprodukte entstehen (z.B. Chlorpentanole, die HCl abspalten, wobei allerdings auch das abgespaltene Chlor bestimmt und berücksichtigt werden kann). In solchen Fällen, die zahlreich vorgekommen sind, hat sich die Methode bewährt, die Acetylierung mit einer genau gewogenen Menge Essigsäureanhydrid bekannten Gehaltes im Einschussrohr vorzunehmen, den Ueberschuss an Anhydrid mit 3-Nitranilin zu binden und dessen Ueberschuss durch Diazotieren zu bestimmen. In wasserfreien Proben ergibt die Methode sehr gute Werte, die von den erwähnten Komplikationen nicht beeinflusst werden. Selbstverständlich können auch andere acetylierbare Gruppen ( $-NH_2$ ,  $-NH$ , SH und evtl.  $H_2O$ ) auf diese Weise ermittelt werden.

#### 10.) Acrylsäure- und Methacrylsäure-Ester und -Amide.

Die Messung der Verseifungsgeschwindigkeit von monomerem Acrylsäure- und Methacrylsäureäthylester in überschüssiger 0,25 n-alkoholischer Kalilauge bei 20° ergab für ersteren eine etwa 3mal so grosse Anfangsgeschwindigkeit wie für letzteren. Nach 24 Stunden ist der Methacrylsäureester aber auch schon zu 75 % gespalten. Acrylsäurediisobutylamid war unter denselben Bedingungen nach 24 Stunden überhaupt nicht, Acrylsäurediphenylamid nur zu 3 % verseift.

Die saure Verseifung mit 0,05 n-Salzsäure in 50%igem Alkohol bei 20° ergab eine Spaltung der Acrylsäure- und Methacrylsäureester von 2 bzw. 1 % nach 24 Stunden, während die beiden Amide überhaupt nicht angegriffen wurden.

#### 11.) Prop

Best

Zunä

a- und b-  
wobei inf  
Anstelle  
Tensionsb  
nommen, d

#### 12.) 2.3-

Die  
wurden du  
Alkalisal  
 $2,3 \cdot 10^{-5}$

#### 13.) Rauc

Die  
ein merk  
Bestimmun  
von Luft  
Verbrennu  
wurden u.  
stellt, d  
nung wirk

11.) Propionylchlorid und a- und b-Chlorpropionylchlorid.

Bestimmung der Dampfdruck- und Siedepunktskurven.

Zunächst wurden die Dampfdruckkurven von Propionylchlorid und a- und b-Chlorpropionylchlorid nach der statischen Methode bestimmt, wobei infolge absorbierter Gase erhebliche Ungenauigkeiten entstanden. Anstelle der mit diesen Stoffen schwierig zu handhabenden dynamischen Tensionsbestimmungen wurden schliesslich die Siedepunktskurven aufgenommen, die ebenfalls zweckdienlich waren.

12.) 2.3- und 2.6-Oxynaphtoesäure. Dissoziationskonstanten.

Die Dissoziationskonstanten von 2.3- und 2.6-Oxynaphtoesäure wurden durch Leitfähigkeitsmessungen der freien Säuren und ihrer Alkalisalze bestimmt und für erstere zu  $9,3 \cdot 10^{-4}$ , für letztere zu  $2,3 \cdot 10^{-5}$  gefunden.

13.) Rauchkammerlösche.

Die Untersuchung von Rauchkammerlöschen ergab bei einer Probe ein merkwürdiges Verhalten. Der C-Gehalt ging bei aufeinanderfolgenden Bestimmungen ständig zurück (von 74,8 unter 72 % C). Beim Ueberleiten von Luft im kalten Verbrennungrohr wurden in 8 Stunden bereits eine Verbrennung von 1,1 % C festgestellt. In den vorhandenen 25 % Asche wurden u.a. nicht weniger als 0,35 %  $Mn_3O_4$  und 0,45 %  $V_2O_5$  festgestellt, die offenbar als Sauerstoffüberträger bei der kalten Verbrennung wirkten.

*Blumend*

19

es z.B. Filmen. Faktor mit Menge nen und iert und  
nachzu- asch- mit it in antita- nischung  
Mischun- aroma- t durch  
bei zu wesen- n neben nicht), oder, Chlor- altene len, die Acetylie- ten ydrid mit zu Werte, Selbst- H, SH  
cryl- koholi- osse er Meth- isobu- ot  
ol bei von 2 ht.

Zusammenstellung der Methoden-Bearbeitungen im I. Quartal 1942.

1.) Malonsäure.

Von verschiedenen Methoden zur Bestimmung von Malonsäure hat sich nur die Fällung als Bariummalonat und Bestimmung des überschüssigen Bariumchlorids im Filtrat als brauchbar und einigermaßen spezifisch erwiesen (vgl. Coutille, J.f.prakt.Ch.73,76. Als Zusatz bei der Fällung kann Methanol anstatt Aethanol verwendet werden.) Sie ergab in einem reinen Präparat nahe an 100 % Mol.104.

Die Methode der Abspaltung der CO<sub>2</sub>-Gruppe mittels Schwefel- oder Phosphorsäure ergab keinen quantitativen Verlauf. Die saure, heisse Permanganat-Titration ist ganz unspezifisch und hat einen unscharfen Endpunkt.

2.) Tetrabutylorthosilikat. (Orthosilikate, flüchtige organische).

Der Kieselsäureanteil ist im Tetrabutylorthosilikat und wahrscheinlich auch in anderen flüchtigen, organischen Orthosilikaten in einfacher Weise bestimmbar, indem man eine Einwaage von etwa 1 g in einer bedeckten Platinschale mit 10 ccm konz. Schwefelsäure und 5 ccm konz. Salpetersäure versetzt, wobei unter heftiger Reaktion (Abzug!) der Aufschluss selbsttätig vor sich geht. Die Schwefelsäure wird abgeraucht und die zurückgebliebene Kieselsäure nach dem Glühen gewogen.

3.) Azeotrope Gemische.

Mittels der Feinfraktionierung mit Drehbandkolonne können azeotrope Gemische recht genau ermittelt werden. Zunächst wird die am niedrigsten siedende Komponente bis zum konstanten Siedepunkt, der an einem geeichten Anschütz-Thermometer abgelesen wird, destilliert. Dann werden die anderen Komponenten durch den Thermometerstützen aus einer Pipette einlaufen gelassen und weiter destilliert. Veränderte Uebergangstemperaturen zeigen Azeotropien an. Die Zusammensetzung des Destillates kann aus Wägungen oft mit genügender Genauigkeit ermittelt werden. Sie wird, wenn möglich, kontrolliert und noch genauer festgestellt aus einer Analyse des azeotropen Gemisches. Gesichert werden die Ergebnisse durch neuerliche Fraktionierung der erhaltenen azeotropen Fraktion. Die Siedepunkte werden auf 760 Torr umgerechnet (vgl. I.G.A.20/1) oder mit noch grösserer Sicherheit durch Extrapolieren aus den Siedepunkten von mehreren Destillationen bei verschiedenem Barometerstand gefunden.

Beispiele:

Anilin u. 1.2.4-Trichlorbenzol: Sp. 184,0°/760 Torr (also wenig unter unter dem des Anilins von 184,4°) mit 5,1 % Trichlorbenzol (aus Wägungen und Cl-Bestimmungen).

Anilin u. 1-Chlornaphthalin: Keine merkliche Azeotropie.

Vinylacetat u. n-Heptan: Sp. 71,9°/760 Torr (Vinylacetat; Sp. 72,7°/760 Torr) mit 78,5 % Vinylacetat (aus Bromierungen nach Hö).

Vinylacetat u. Essigsäure: Keine merkliche Azeotropie.

4.) 2-Xylol.

Die von Lu mitgeteilte Methode der Mülhausener Chemischen Werke lieferte viel zu niedrige und schwankende Gehalte an 2-Xylol. Der Niederschlag von 2-Xylolsulfosäure-Cu ist erheblich wasserlöslich, so dass nicht ausgewaschen werden darf. Die darin enthaltene Schwefelsäure verursacht Dunkelfärbung bis Verkohlung beim vorgeschriebenen Trocknen.



5.) Aromatische Ringe. Nachweis und Bestimmung.

Manche schwerlösliche aromatische Verbindungen z.B. hochchlorierte Diphenyle lassen sich durch Nitrierung, Reduktion, Diazotierung und Kupplung nicht nachweisen, weil sie durch Nitriersäure nicht angegriffen werden. In solchen Fällen ist der Nachweis und sogar eine Bestimmung aromatischer Ringe durch Hydrieren am Platinoxidkontakt möglich unter Berücksichtigung von eventl. aliphatischen, durch Bromieren bestimmbaren Doppelbindungen.

6.) Druckpasten. Pigment, Kautschuk und Alkydalbestimmung.

Pigment, Kautschuk und Alkydale wurden in Sheridye-Druckpasten bestimmt, indem wir sie mit Xylol verdünnten, das Wasser azeotrop abdestillierten, das Pigment durch Zentrifugieren, Auswaschen mit Xylol und Trocknen als Pulver wogen und aus der Xylollösung des Bindemittelgemisches das Xylol durch Wasserdampf-Destillation entfernten. Hierauf wird mit alkoholischer Lauge verseift, der Alkohol verjagt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und der zurückbleibende Kautschuk abfiltriert, getrocknet und gewogen. Im Filtrat werden in üblicher Weise Phthalsäure und Fettsäuren bestimmt.

7.) Ester. Bestimmung der Alkoholkomponenten.

In Estern und Estergemischen, besonders auch in Weichmachern, wie Palatinolen und Albanolen und in depolymerisierbaren Polyestern, wie Poly-acrylsäure und -methacrylsäureestern, lassen sich die Alkoholkomponenten bestimmen, indem man in hochsiedenden Alkoholen Aetznatron löst, bis zur Wasserfreiheit abdestilliert (zur Vermeidung von Azeotropie), nach dem Erkalten die wasserfreie Einwaage zuzügelt, unter Rückfluss verseift, die abgespaltenen Alkohole in ein Destillierkölbchen abdestilliert (einschliesslich eines genügenden Nachlaufs an dem verwendeten höher siedenden Alkohol) und der Feinfraktionierung unterwirft. Als hochsiedende Alkohole eignen sich Glykol (Sp. 197°) und Cuminalkohol (Sp. 248°, löst aber nur wenig NaOH), weniger Aethylglyserin lässt. (Homog. Azeotr. Sp. ca. 126°). Auf diese Weise wurden in Weichmachern und anderen Gemischen mehrere veresterte Alkohole sicher festgestellt und bestimmt. Die Säurekomponenten konnten durch Abdestillieren, Ausschütteln (Fettsäuren) oder Fällen (Phthalsäure) aus den Verseifungsrückständen ermittelt werden.

8.) Zündpunkte von Lösungsmitteln etc.

Um zuverlässige Unterlagen für explosionsgefährdete Betriebe zu erhalten, die aus den spärlichen und schwankenden Literaturangaben nicht abzuleiten waren, wurden die Mindest-Wandtemperaturen eines isolierten, dickwandigen Aluminiumzylinders ermittelt, bei welchen eingetropfte Flüssigkeiten in Luft Verpuffungen ergaben. Die Werte waren befriedigend reproduzierbar. Von den zahlreichen Feststellungen sind die am niedrigsten gefundenen Zündpunkte für Schwefelkohlenstoff mit 120°, Acetaldehyd mit 154°, Diäthyläther mit 185°, Crotonaldehyd mit 199°, Amylnitrit mit 210°, Acetaldehyd mit 247° und Acetessigestern mit 260° gefunden worden. Ester (Acetate, Vinylchlorid) zeigen Zündpunkte von 400° bis 500° u.a.m.

9.) Quecksilberoxyd.

In technischem Quecksilberoxyd wurde der HgO-Gehalt durch Schütteln mit starker KJ-Lösung, Abfiltrieren eines eventl. Rückstandes (Hg etc.) und Titrieren mit Säure gegen Methylorange bestimmt. Verunreinigendes Hg wird durch Schütteln mit dünner HCl, Abfiltrieren, Lösen des Filterrückstandes in kalter, dünner Salpetersäure (Merkuroverbindungen bleiben hierbei unlöslich zurück) und Fällen als HgS bestimmt.

10.) Alu

Zur kontroll und Zurü grössere Natriumstimmt.

Bei ausreich

11.) Dest

Für vom Siede Fajans-App Verhältni Inhalt, d schlossen derselben werden ko

12.) Bari

Die (Diss. Gie Sauerstoff sagen, wi und Auffa ausgeführ Proben Pe

13.) Aeth

Aeth von -15,3 eine ober bei +19,5 fungen oh fall durch stimmungen funkenzünd

10.) Aluminiumchloridlösungen. Schnellmethode.

Zur schnellen Untersuchung von Aluminiumchloridlösungen (Betriebskontrolle) wird die Gesamt-HCl durch Kochen mit überschüssiger Lauge und Zurücktitrieren gegen Phenolphthalein, die freie HCl durch einen grösseren Zusatz von kalt gesättigter gegen Phenolphthalein neutraler Natriumoxalatlösung und Titrieren mit NaOH gegen Phenolphthalein bestimmt.

Bei Einhaltung der ermittelten Bedingungen sind die Ergebnisse ausreichend genau und sicher.

11.) Destillation. Verbesserter Apparat zur Bestimmung von Siede- und Kondensationskurven.

Für die Bestimmung der Zusammensetzung der Phasen in Abhängigkeit vom Siedepunkt haben die bisher benutzten Vorrichtungen (verbesserte Fajans-Apparate) für Methylamin-Wassergemische wegen der extremen Verhältnisse versagt. Mit einem neu entwickelten Apparat mit grösserem Inhalt, der zum Temperatenausgleich ganz von einem Aluminiumblock umschlossen ist, liessen sich viel genauere Werte erzielen, wobei aus derselben Füllung mehrere Flüssigkeits- und Dampfproben entnommen werden konnten.

12.) Bariumferrat (Eisensuperoxyd-Bariumoxyd).

Die Analyse von Bariumferrat  $BaFeO_4$  liess sich nach H. Borck (Diss. Giessen 1908, S. 12) gut durchführen. Die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs, für welche die bekannten massanalytischen Methoden versagen, wird durch Zersetzen mit Salpetersäure im Kohlendioxidstrom und Auffangen und Messen des frei gewordenen Sauerstoffs über Lauge ausgeführt. Anstelle von Salpetersäure hat sich bei einigen unreinen Proben Perchlorsäure als geeigneter erwiesen.

13.) Aethylenimin. Flammpunkt, Explosionsgrenzen.

Aethylenimin (Vorsicht, gefährlich!) zeigt bei einem Flammpunkt von  $-15,3^\circ$  in Luft eine untere Explosionsgrenze von 2,7 - 3 Vol. % und eine obere Explosionsgrenze von 21 Vol. %, entsprechend einer Sättigung bei  $+19,5^\circ$ . Bei höheren Gehalten treten aber auch noch schwache Verpuffungen ohne Flammenteerscheinung auf, die wohl auf den exothermen Zerfall durch die elektrische Funkenzündung zurückzuführen sind. Die Bestimmungen wurden in einer Kugel von 5 cm Durchmesser mit Induktorkunzenzündung in der Mitte bei  $20-30^\circ$  und etwa 750 Torr ausgeführt.

*Blumrich*

118

chlorier-  
erung  
cht an-  
r eine  
ntakt  
ch Bro-

rn, wie  
n, wie  
holkom-  
atron  
Azeo-  
er Rück-  
bchen  
em ver-  
nter-  
und  
nylgly-  
entwäs-  
n Weich-  
er fest-  
stillie-  
n Ver-

e zu  
ben  
es iso-  
einge-  
aren  
sind  
f mit  
d mit  
r mit  
unkte

hütteln  
g etc.)  
endes  
Filter-  
blei-

Zusammenstellung der Methodenbearbeitungen im II. Quartal 1942.

1.) Tylose HB.

Eine Vorschrift von Biebrich zur Bestimmung von Tylose in Gemischen liess sich mit einer Verbesserung auf alle Fälle anwenden, in welchen keine in der angewandten methanolisch-wässrigen Salzsäure schwerlöslichen oder unlöslichen, durch Chromsäure oxydierbaren Nebenbestandteile vorhanden waren.

Die in der Säure unlösliche Tylose HB wird nach Auswaschen mit Methanol in Natronlauge gelöst und ihr Oxydationswert mit Bichromat-Schwefelsäure ermittelt. Zum Filtrieren wurden anstelle von Papier Glasfritten benutzt, die die weitere Bestimmung nicht stören.

In Gegenwart von Igepon T, das sich auf die angegebene Weise nicht abtrennen lässt, versagt die Methode.

2.) Neutralfett und Seifenfettsäuren in Igeponen, Mesapon u.a.

Der von Hö zur Verhinderung von Emulsionen beim Ausschütteln mit Petroläther früher eingeführte 50%ige Aethylalkohol kann, ausser durch 10-20%ig-n-Propylalkohol nach Me, auch durch 20-40%igen Isopropylalkohol ersetzt werden. Zunächst wird 20%iger Isopropanol angewandt und nur dann verstärkt, wenn die Trennung der Schichten noch nicht scharf genug ist. Als Waschflüssigkeit für die Petrolätherschicht wird vorteilhaft Wasser anstelle von verdünntem Alkohol benutzt.

3.) Chlorierte Fettsäuren in Igeponen, Fettsäurechloriden u.a.

Bei der Bestimmung von Gesamtfett in Igeponen aus Chlorfettsäuren werden je nach der Art der Verseifung schwankende Werte gefunden, weil hierbei wechselnde Mengen Kettenchlor mit abgespalten werden. Es wurde nun versucht, eine Verseifungsmethode zu finden, die auch das Kettenchlor vollständig abspaltet, um auf einfache Weise das Gewicht der entsprechenden Oxyfettsäuren zu erhalten und unter Berücksichtigung des gesamten Kettenchlorgehaltes auf die chlorierte oder auf die ursprünglich nicht chlorierte Fettsäure umrechnen zu können. Eine solche Verseifungsmethode konnte nicht gefunden werden. Saure und alkalische, verschieden energische Verseifungen verschiedener Dauer, einschliesslich Aetzkalkschmelzen bis 200°, ergaben noch Cl enthaltende Fettsäuren. Deshalb bleibt nur übrig, die chlorierten oder chlorfreien Fettsäuren aus einer weiteren Chlorbestimmung in den erhaltenen Fettsäuren zu berechnen. Liegen keine Kondensationsprodukte sondern Säurechloride vor, so kann die Verseifung ohne merkliche Abspaltung von Kettenchlor mit Wasser bewirkt werden, so dass die unveränderten chlorierten Fettsäuren erhalten werden.

4.) Schmälzen mit Emulgator STS. Bestimmung von Mineralöl.

Aus Schmälzen, die Emulgator STS neben wenig Olein und viel Mineralöl enthalten, lässt sich das letztere nicht mit Petroläther aus 50%igem Alkohol ausziehen, sondern wird als unten abgesetzte Schicht in einem graduiertem Rohr abgelesen, in dem man die Probe mit Methanol-Aethanolgemisch (10:1) ausgeschüttelt hat. Die Methode ist zuverlässig.

5.) Gasanalysenapparat »Ruhrochemie«.

Der Gasanalysenapparat »Ruhrochemie« mit Tramm'schen Pipetten und Verbrennungsteil von Feddeler, Essen ist den bisher benutzten (von Göckel, Berlin) vorzuziehen. Aufbau, Handhabung, Schnelligkeit der Absorption und Ergebnisse sind sehr befriedigend.



6.) Vinylacetat. Nachweis von Verunreinigungen, besonders von Aethylenoxydderivaten.

Nach längerer Bearbeitung konnte in technischem Vinylacetat als Verunreinigung, die häufig die Polymerisation stark verzögert oder ganz verhindert, Divinylacetylen nachgewiesen und bestimmt werden. Aldehyde und Diacetyl wurden als nicht vorhanden oder unwirksam ausgeschlossen. Dagegen ging die Verzögerung mit der Intensität einer Farbreaktion mit Pyridin parallel, die für Aethylenoxydderivate spezifisch ist. An der Luft gestandenes Divinylacetylen gibt die Reaktion ebenfalls und macht auch aus Chlorhydraten Amin frei, das sich wasserfrei titrieren lässt, dürfte also ein analoges Oxyd enthalten. Da nun die Kurven der Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit von den Wellenlängen für die Pyridinfärbungen von oxydiertem Divinylacetylen und von nicht polymerisierenden, technischen Vinylacetat einander sehr ähnlich sind und schon ein Zusatz von 0,05% Divinylacetylen die Polymerisation stark verzögert, ist dieses als Ursache anzusehen. Die schnell ausführbare Ermittlung der Extinktion der Pyridinreaktion im Stufenphotometer gibt ein sehr empfindliches Mass für die schädliche Verunreinigung, die sich dann betrieblich so weit zurückdrängen liess, dass das Produkt seitdem immer normal polymerisierte.

7.) Flüchtige Säuren, besonders Fettsäuren in Wasser.

Die Bestimmung von 2 flüchtigen Fettsäuren nebeneinander in dünner wässriger Lösung war bisher unbefriedigend. Aus der Verteilung zwischen 2 Lösungsmitteln oder durch die verschiedene Flüchtigkeit (vgl. D.C.Dyer, Journ.biolog.Chem.28, 445) liessen sich keine brauchbaren Ergebnisse erzielen. Für die letztere Methode haben wir durch Ausschalten der grössten Fehlerquellen, insbesondere der apparativen und Temperatureinflüsse und Festlegung weiterer Bedingungen eine grössere Genauigkeit erzielt. Die Methode lässt sich einfach und schnell ausführen. Der Apparat wird niemals auseinandergenommen. Wertvoll ist schon die damit erzielbare sichere Feststellung, ob und welche einheitliche Säure in einer erhaltenen dünnen Lösung enthalten ist, ob und welches binäre Säuregemisch vorliegt u.a.m.

Ausser flüchtigen Fettsäuren, die besonders nach Oxydation der entsprechenden Aldehyde aus Polyacetalgemischen bestimmt wurde, lassen sich auch andere flüchtige Säuren, wie Benzoesäure, Toluylsäuren etc., wahrscheinlich auch flüchtige Amine nebeneinander auf diese Weise bestimmen. Die niederen aliphatischen Aldehyde sind hierfür mit Ausnahme des Formaldehyds zu flüchtig und für Alkohole fehlt eine genaue Gesamtbestimmung in dünner Lösung.

8.) Vinylacetat, polarographisch.

Versuche, Verunreinigungen in technischem Vinylacetat auf polarographischem Wege zu ermitteln, ergaben in 50%iger alkoholischer Lithiumchlorid-Grundlösung zunächst ein starkes Maximum, das aber nicht von Peroxyden herrührte sondern von gelöstem Sauerstoff, der durch Wasserstoff ausgetrieben werden konnte. Reinstes Vina gibt keine Reduktionsstufe, technische Proben aber eine bei 2,1-2,2 V. Sie scheint durch Divinylacetylen verursacht zu werden, das bei etwa 2,2 V. eine Stufe zeigt. Frische und länger gestandene Proben zeigen jedoch Unterschiede in der Ausbildung der Stufe. Dieses Verhalten bestätigt das Ergebnis der chemischen Untersuchung (siehe diese), wonach ursprünglich vorhandenes Diva an der Luft einerseits in Peroxyde andererseits in Aethylenoxydderivate übergeht.- Von Diacetyl, das ebenfalls als Verunreinigung vermutet wurde und bei 1,0 V eine Reduktionsstufe zeigt, war in den Polarogrammen von technischen Vina-Proben keine Spur zu finden.

9.) Diacetyl

Der Na polarograph und Fällung auf diese man polarisationsstufe

10.) Stick

Die F von Le (Be besserung kammer) be Rückstände Einwaage e wirkt, auch heizt. Um durch die so einges Die Verbre ten.

11.) 4-Oxy

Eine Wasserbest beim Troch hohe Wert anwendbar Wasser bi zulässig.

12.) Oxät

Wie v.Candié mit einem tative Ni wird. Der isolierte fungrück fache Aus 2,4-2,5-f Die Ausschütt (Abwesenhe ge Werte.

13.) Chlo

In G sich Chlo (Komplexb wir durch



9.) Diacetyl, polarographisch.

Der Nachweis und die Bestimmung kleinster Mengen Diacetyl ist polarographisch viel empfindlicher ausführbar als durch Oximierung und Fällung des entstandenen Dimethylglyoxims mit Nickelsalz. Während auf diese Weise Mengen unter 0,1 % nicht mehr bestimmbar sind, erhält man polarographisch noch bei 0,002 % Diacetyl eine deutliche Reduktionsstufe bei 1,0 Volt.

10.) Stickstoff, halbmikro und mikro.

Die Bestimmung von Stickstoff durch Verbrennung nach der Methode von Le (Ber. Le 21/1940) ergab auch mit den hier ausgearbeiteten Verbesserungen (Schleusenbahn anstatt Rückspülung und Schamotte-Heizkammer) bei manchen Substanzen etwas zu niedrige Werte und Kohlerückstände. Es wurde nun gefunden, dass ein Zusatz von Nickeloxyd zur Einwaage eine vollständige Verbrennung und richtige Ergebnisse bewirkt, auch wenn man nur mit einem guten Bunsenbrenner oder elektrisch heizt. Um mit einer Rohrfüllung sehr lange auszukommen, wird jeweils durch die Schleuse vor dem Schiffehen eine oxydierte Kupfernetzrolle so eingeschoben, dass sie zum grössten Teil in dem Langofen liegt. Die Verbrennung dauert 15-20 Minuten, die ganze Bestimmung 25-30 Minuten.

11.) 4-Oxybenzoesäure. Wasserbestimmung.

Eine Nachprüfung der von Off (Schr. v. 28.4.42) beanstandeten Wasserbestimmung in 4-Oxybenzoesäure nach I.G.A. 552 bestätigte, dass beim Trocknen bei 100° keine Konstanz und bei langer Dauer viel zu hohe Werte erhalten werden. Die Bestimmung nach Tausz und Rumm ist anwendbar, jedoch auch ohne Zusatz von Anilin, das nur für stark wasser bindende Säuren nötig ist. Ebenso ist die Methode von Fischer zulässig.

12.) Oxäthylierte Verbindungen.

Wie in unserer Coloristischen-Abteilung von Dr. Haakh und Doris v. Candié gefunden, geben Leonil O und andere oxäthylierte Verbindungen mit einem aus Resorcin und Traubenzucker bestehenden Reagens quantitative Niederschläge, wenn der pH-Wert der Lösung unter 5 eingestellt wird. Der nach längerem Stehen, Filtrieren, Auswaschen und Trocknen isolierte Niederschlag wird mit Alkohol ausgezogen und dessen Verdampfungsrückstand gewogen. Wir erhielten für Leonil O stets die 3,8-3,9-fache Auswaage und bei der Uebertragung auf Igepal für Igepal W das 2,4-2,5-fache und für Igepal C das 2,9-3,0-fache der Einwaage.

Die ebenfalls von obigen Bearbeitern angegebene Bestimmung durch Ausschütteln mit Butanol liefert unter bestimmten Voraussetzungen (Abwesenheit butanollöslicher Verunreinigungen etc.) ebenfalls richtige Werte.

13.) Chlor-Ion neben Merkuri-Ion.

In Gegenwart von viel Merkurisalz in salpetersaurer Lösung lässt sich Chlor-Ion nicht quantitativ als AgCl fällen oder titrieren. (Komplexbildung). Erst nach heissem Fällen mit Sodalösung erhielten wir durch Titrieren des Filtrates nach Volhard stets richtige Werte.

*B. Murrich*

Zusammenstellung der Methoden-Bearbeitungen im III. Quartal 1942.

1.) Capronsäure-Isomere. Identifizierung.

Ob in Estern, z.B. Weichmachern mit Triäthylenglykol als Alkoholkomponente, n-Capronsäure oder eine ihr isomere Verbindung als Säureverbundenen Nachweis durch Destillation der isolierten Säure aus dünner Lösung mit Wasserdampf (vgl. Fettsäure 11) II/42) noch durch folgende spezifische Reaktion der Capronsäure entschieden werden:  
Nur n-Capronsäure bildet ein sehr schwer in Wasser lösliches Zinksalz, das sofort als weisser Niederschlag ausfällt, wenn man sie in kleiner Menge zu 10%iger Zinksulfatlösung zusetzt.  
Ferner ist aus dem Schmelzpunkt (Misch-Schmelzpunkt) des über das Säurechlorid hergestellten Säureamids sicher feststellbar, welche der isomeren Säuren vorhanden ist (n-Capronsäureamid Fp. 99,0-99,5°, Diäthyllessigsäureamid Fp. 111,4°, Isocapronsäureamid Fp. 119°).

2.) Harnstoffharze. Nachweis.

Eine für Harnstoffe (auch Thioharnstoff) und deren Derivate spezifische Reaktion, die zum Nachweis von Harnstoffharzen gute Dienste leistet, ist das Erhitzen mit einer Mischung von Aceton, Wasser, Salzsäure (D 1,163) und Furfurol (im Verhältnis von 20:20:10:1 ccm) zum Sieden und Stehenlassen. Die Lösung wird bei Gegenwart von Harnstoffharz in 1/2 bis 1 Stunde orange bis rot. (Unterscheidung von Melaminharzen).

3.) Acrylsäurediphenylamid.

Proben von Acrylsäurediphenylamid mit starken Unterschieden in der Polymerisier-Neigung zeigten keine auswertbaren Verschiedenheiten im Ep.,  $n_D$  und Lichtdispersion. Dagegen ergaben alle schlecht polymerisierenden Proben mit  $HNO_3$ -haltiger 80%iger Schwefelsäure die bekannte tiefblaue Farbreaktion des Diphenylamins, das als Stabilisator für das Monomere wirkt, ähnlich wie das zu gleichen Zwecke verwendete Thiodiphenylamin.

4.) Phenole und Neutralöl. Bestimmung in Schwelwässern u.a.

Nach der Arbeitsweise der I.G.A. 640 Methode I (Aetherextraktion) fanden wir nur 84-86 % des Phenols einer bekannten Lösung wieder. Durch Zusatz von n-Butylamin zur ätherischen Lösung, Abdestillieren des Aethers und des grössten Teils des Butylamins mit der Drehbandkolonne, Wägen des Rückstandes und Abziehen des darin titrierten Butylamins wurde das Phenol richtig gefunden. Annähernd richtige Werte konnten auch nach dem einfachen Abfraktionieren der Mischung aus einer samt Kolonne wägbaren Vorrichtung erhalten werden.  
Die Arbeitsweise ist auch auf die sonst ebenso fehlerhafte Bestimmung von Neutralölen anwendbar.

5.) Jod in Flugasche.

Die von Dickens und Middel (Stahl und Eisen 62,518, Die Chemie 55, 239) angewandte Arbeitsweise zur Bestimmung von kleinen Mengen Jod im Gichtstaub (0,02 - 0,04 % J) durch Ausziehen mit  $CS_2$  und Titration ergab für unseren Kesselflugstaub keinen Jodgehalt. Nach der wesentlich genaueren Methode der Oxydation zu Jodat vor der Titration fanden wir darin nur 0,0003 - 0,0008 % J.

6.) Gase. Löslichkeit in Flüssigkeiten.

Die Löslichkeit von reinen Gasen war bei verschiedenen Temperaturen bis zu 100° in verschiedenen Flüssigkeiten zu bestimmen. Hierfür haben wir die statische Methode (vgl. Ostwald-Luther, Phys. chem. Mess. 5. Aufl., 338) dahin abgeändert, dass ein Kölbchen mit kapillarem, mit Zweiweghahn versehenen Hals in einem heizbaren Bad geschüttelt wird. Den Blindwert für den Raum über der Flüssigkeit haben wir interpoliert zwischen dem Gewicht der vollständigen und einer teilweisen Füllung, bei der nach Auspumpen von Luft und Dampf die eingeströmte Menge eines nachweislich kaum absorbierbaren Gases (z.B.  $N_2$ ) gemessen wird. Die Interpolierung wird bezogen auf die gewogene Füllung nach dem Hauptversuch (abzüglich des berechneten Gewichts des aufgenommenen Gases). Hierdurch werden die Fehler durch die teilweise sehr grossen Tensionen vermieden, die dann, ebenso wie die Dichten der Flüssigkeiten bei den verschiedenen Temperaturen nicht besonders bestimmt zu werden brauchen. Die so vervollkommnete Methode hat sich für nicht zu kleine Löslichkeiten als sehr brauchbar erwiesen.

7.) Kupfer und Arsen. Mikrobestimmung in organ. Arsinverbindungen.

Da Arsensäure jodometrisch nicht neben Cu bestimmbar ist und die Gegenwart von As eine genaue mikro-elektrolytische Cu-Bestimmung verhindert, wird nach dem mit wenigen Tropfen Schwefelsäure auszuführenden Aufschluss vorher das As als Magnesiumammoniumarseniat gefällt und bestimmt.

8.) Quecksilber. Mikrobestimmung.

Die Mikrobestimmung von Quecksilber durch Destillation auf Gold und Wägung (vgl. Quecksilber 11 u. 12) liess sich, insbesondere für Serienbestimmung (z.B. Hg in Natriumsulfid), abkürzen und noch genauer gestalten, indem die Mikrofiltertiegel mit dem ganzen Sulfidniederschlag in das im hinteren Teil entsprechend erweiterte Verbrennungsrohr eingeschoben werden, anstatt besondere Einwagen der Sulfide zu machen.

9.) Hydrierungen. Naphthalin.

Die Mitteilung von Op, dass sich Naphthalin mit Platinoxid-Katalysator gut hydrieren lässt, konnten wir bestätigen. Die früheren negativen Versuche waren mit Katalysatoren der Membranfilter-Ges. Göttingen ausgeführt. Mit  $PtO_2$  stellten wir mit der Theorie für Dekahydrierung gut übereinstimmende Wasserstoffverbräuche fest.

*Blumenthal*

I. G. F.  
Analyt

Zusamm

1.) Th

Zu  
bestim  
Sublim

2.) Ac

Die  
Dämpfe  
durch  
Methyle  
nierter

schrei  
wasser  
schwer  
Verasch  
Der Geh  
Teil de

traler  
Erhitze  
Methyle  
N-Atome

von HB  
kalten  
imin be  
Aus

in Wass  
ersehen  
der Ver  
der Ver  
Reingeh

3.) But

Der  
aldehyd  
wird du  
Butanol  
Zahlen,  
von But  
kann de  
Wasser  
Fraktio  
genazeo  
ergibt  
unreini  
und uns

4.) Aet

Für  
eine ei  
Nachdem  
mit HCl  
gefunde  
Aethyle

Zusammenstellung der Methodenbearbeitungen im IV. Quartal 1942.

1.) Thiodiphenylamin.

Zur qualitativen Prüfung von technischem Thiodiphenylamin wurden bestimmt: Wasser nach Fischer, Asche, Erstarrungspunkt (rein 184,752) Sublimationsrückstand und Chlorion ( $\text{AlCl}_3$ ).

2.) Aethylenimin.

Die Einwage (Wägebipette, Vorsicht! Nicht auf die Haut bringen, Dämpfe nicht einatmen) wird in Wasser gelöst. Der Gesamtgehalt wird durch kalte Titration eines aliquoten Teils mit n-Salzsäure gegen Methylorange ermittelt. Er beträgt bei einem sorgfältig feinfraktionierten Produkt nahezu 100 % Mol. 43 und ändert sich auch beim fortschreitenden Polymerisieren nicht, solange das Produkt vollständig wasserlöslich geblieben ist. Kleine Mengen von NaOH (Stabilisator, schwer löslich) werden durch Abdampfen (Abzug!) mit Ammonkarbonat, Veraschen und Titrieren bestimmt und von dem Gesamtgehalt abgezogen. Der Gehalt an monomeren Aethylenimin wird in einem weiteren aliquoten Teil der Lösung durch Zusatz von überschüssiger, gesättigter, neutraler NaBr-Lösung (NaCl genügt nicht) und überschüssiger n-HCl, Erhitzen zum schwachen Sieden (2 Minuten) und Rücktitrieren gegen Methylorange mit n-NaOH bestimmt. Ausser den Chlorhydraten an allen N-Atomen bildet sich hierbei aus dem Aethylenimin unter Anlagerung von HBr 2-Bromäthylamin, so dass nach Abzug des Verbrauches der kalten Titration (Gesamtgehalt) der Reingehalt an monomeren Aethylenimin berechnet werden kann.

Aus Molekulargewichtsbestimmungen durch Gefrierpunktserniedrigung in Wasser (Produkt muss noch wasserlöslich sein! Impfen!) war zu ersehen, dass auch in wässrigen Lösungen Polymerisationen gegenüber der Verseifung zu Aethanolamin überwiegen. Das mittlere Mol.-Gew. der Verunreinigungen (Polymeren) lässt sich dann nach dem ermittelten Reingehalt Mol. 43 berechnen (vgl. I. G. A. 20/33).

3.) Butyraldehyd.

Der Gesamtgehalt von technischem, durch Hydrieren von Crotonaldehyd gewonnenen Butyraldehyd, einschliesslich vorhandener Acetale, wird durch Oximierung bestimmt. Als Verunreinigungen kommen vor allem Butanol und Acetale in Frage. Acetylierungen ergeben viel höhere OH-Zahlen, als dem vorhandenen Butanol entspricht, was durch die Bildung von Butylidendiacetat erklärt werden kann. Durch Feinfraktionierung kann der Reingehalt annähernd ermittelt werden, wobei vorhandenes Wasser nach Fischer bestimmt und abgezogen oder noch besser vor der Fraktionierung durch Trocknen mit Gips entfernt werden muss (Heterogenazeotropes von Wasser und Butyraldehyd vom Sp. 67,52). Ferner ergibt sich aus den weiteren Fraktionierungsstufen eine kleine Verunreinigung vom Sp. von fast 1002 (Crotonaldehyd-Azeotropes?), Butanol und unscharf zwischen 162-1652 siedende Verunreinigungen (Acetale?).

4.) Aethylenharnstoffe.

Für die als Appreturmittel verwendeten Aethylenharnstoffe wurde eine einfache Methode zu deren Bestimmung in Flotten benötigt. Nachdem andere Wege versagt hatten, wurde in der heissen Titration mit HCl in Gegenwart von viel NaBr eine brauchbare Schnellmethode gefunden. Nur das noch monomere Produkt wird durch Anlagerung an den Aethyleniminring erfasst. von HBr



5.) Zündpunkte.

Die Zündpunkte (vgl. Zündpunkt 1) werden stets in feuchter Luft bestimmt.

Weitere Messungen ergaben für Butylacetat rein 3900 (85%ig 3700), für Methylchlorid weit über 5000 und für Dimethyläther 2650.

6.) Igepale, sulfierte.

Die sulfierten Igepale spalten beim Kochen mit Salzsäure ihren ganzen Schwefel als Schwefelsäure ab, sind also keine Sulfo Säuren sondern Schwefelsäureester. Sie verhalten sich auch sonst ähnlich wie Fettalkoholsulfonate, indem sie beim Zersetzen mit HCl unverseifbares Öl abspalten und mit Eulan NK und Fuchsinacetat Fällungen ergeben. Von den Sulfonaten sind sie aber unterscheidbar durch folgende Reaktionen:

- 1.) Sie liefern, ebenso wie normale Igepale, beim Erhitzen mit HBr unter Druck Äthylenbromid,
- 2.) ihr Verbrennungsgeruch ist ähnlich dem der Igepale,
- 3.) ihr aromatischer Kern (s.d.) lässt sich nachweisen,
- 4.) das Spaltprodukt mit HCl ergibt mit Wasser eine Emulsion, die sich allmählich als Öl am Boden absetzt, während Fettalkohole leichter sind als Wasser,
- 5.) sie nehmen Brom nur unter Substitution auf (Feststellung nach Mc Ilhiney).

7.) Chloropren.

Untersuchung auf Reinheit (vorläufige Mitteilung).

Die Feinfraktionierung von Chloropren ergab bis zu 80 % konstante Uebergangstemperatur. Dann beginnt trotz Stabilisator allmähliche Polymerisation und Zersetzung. Die Fraktionen zeigen etwas steigendes Brechungsvermögen (rein np<sub>20</sub> 1,4582). Destillate unter normalem Druck zeigen etwas höhere Dichte (rein d 20/40 0,9509), höheren Brechungsindex und wesentlich höheren Gehalt an reaktionsfähigem Chlor, zum Teil auch höheren Peroxyd Gehalt, als Destillate im Vakuum. Der polymerisierte Anteil kann auch durch Messung der Trübung nach Zusatz von Methanol bestimmt werden.

8.) Malonsäure.

Malonsäure wird in wässriger, schwefelsaurer Lösung von Cerisulfat in der Hitze oxydiert, obwohl sie keine Oxysäure ist. (Vgl. Glykolsäure 1). Hierbei werden eigenartigerweise von 1 Mol genau  $6\frac{2}{3}$  Äquivalente Sauerstoff verbraucht. Die Bestimmung ist unter Rücktitration mit Ferrosulfat (Ferroin-Indikator oder potentiometrisch) zuverlässig ausführbar.

9.) Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte.

Zum Nachweis von Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten in noch nicht gehärtetem Zustande (Methylolstufe) in wässriger Lösung und zu ihrer Unterscheidung von Harnstoff-Formaldehydprodukten wurden folgende Fällungsreaktionen aufgefunden, die von den Harnstoffprodukten nicht gegeben werden: Pikrinsäure...gelb, P-Wo-Säure...weiss, P-Mo-Säure...weissgelb, Methylorange...rot und Ponceau 3 R...rot.

10.) Chlorkohlensäure-Methyltaurin-Fettalkohol-Kondensationsprodukte.

Aus den Produkten lassen sich die Fettalkohole nur durch Druckaufschluss, nicht aber durch Kochen mit Salzsäure abspalten und bestimmen, wobei sie allerdings etwas Cl-haltig anfallen, so dass eine Korrektur/ nötig ist, um genaue Werte zu erhalten. Die Fettalkohole werden vor- teilhaft mit Petroläther aus der 20-40% Isopropylalkohol enthaltenden Lösung ausgeschüttelt. / durch Cl-Bestimmung

11.) N

I  
Zeit r  
rimetr  
dazu b  
thylgl  
führun  
schlag  
bestim

12.) Z

Z  
deren  
Lösung  
durch  
und en  
als Zr

11.) Nickel, Zink und Calcium nebeneinander.

In Betriebsproben soll laufend Ni neben viel Zn und Ca in kurzer Zeit recht genau bestimmt werden (Nitrate). Die Genauigkeit der kolorimetrischen, spektrographischen und polarographischen Methoden reicht dazu bisher nicht aus. Es gelang aber, das Ni durch Fällung mit Dimethylglyoxim, das Zn durch Titration mit Ferrocyankalium (nach Ueberschlags nebeneinander ohne Trennungen in höchstens 4 Stunden genau zu bestimmen.

12.) Zirkon. Mikrobestimmung.

Zur Bestimmung von Zirkon in Textilien und Filz wird unter besonderen Bedingungen die Sulfatasche im Mikromasstab in schwach saurer Lösung mit Phosphat gefällt und das Zr von mitgerissenem Al und Fe durch Erhitzen mit Natronlauge, Lösen des Rückstandes in Schwefelsäure und endgültige Fällung mit Thiosulfat abgetrennt. Es wird nach Glühen als  $ZrO_2$  gewogen.

*B. Müller*

Rechter Luft

(85%ig 370g),  
265g.

Säure ihren  
Phosphorsäuren  
ähnlich wie  
inversifizbares  
erhalten.  
folgende Reak-

n mit HBr

lösung, die  
alkohole

lung nach

% konstante  
mäßliche  
s steigendes  
normalem Druck  
Brechungs-  
chlor, zum  
. Der poly-  
h Zusatz von

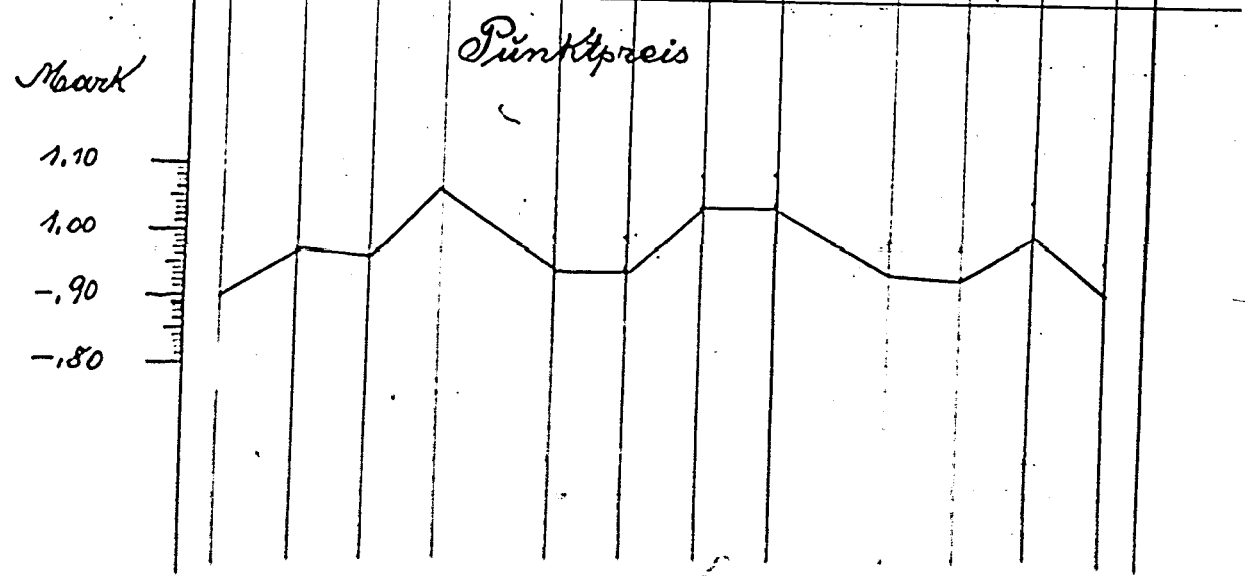
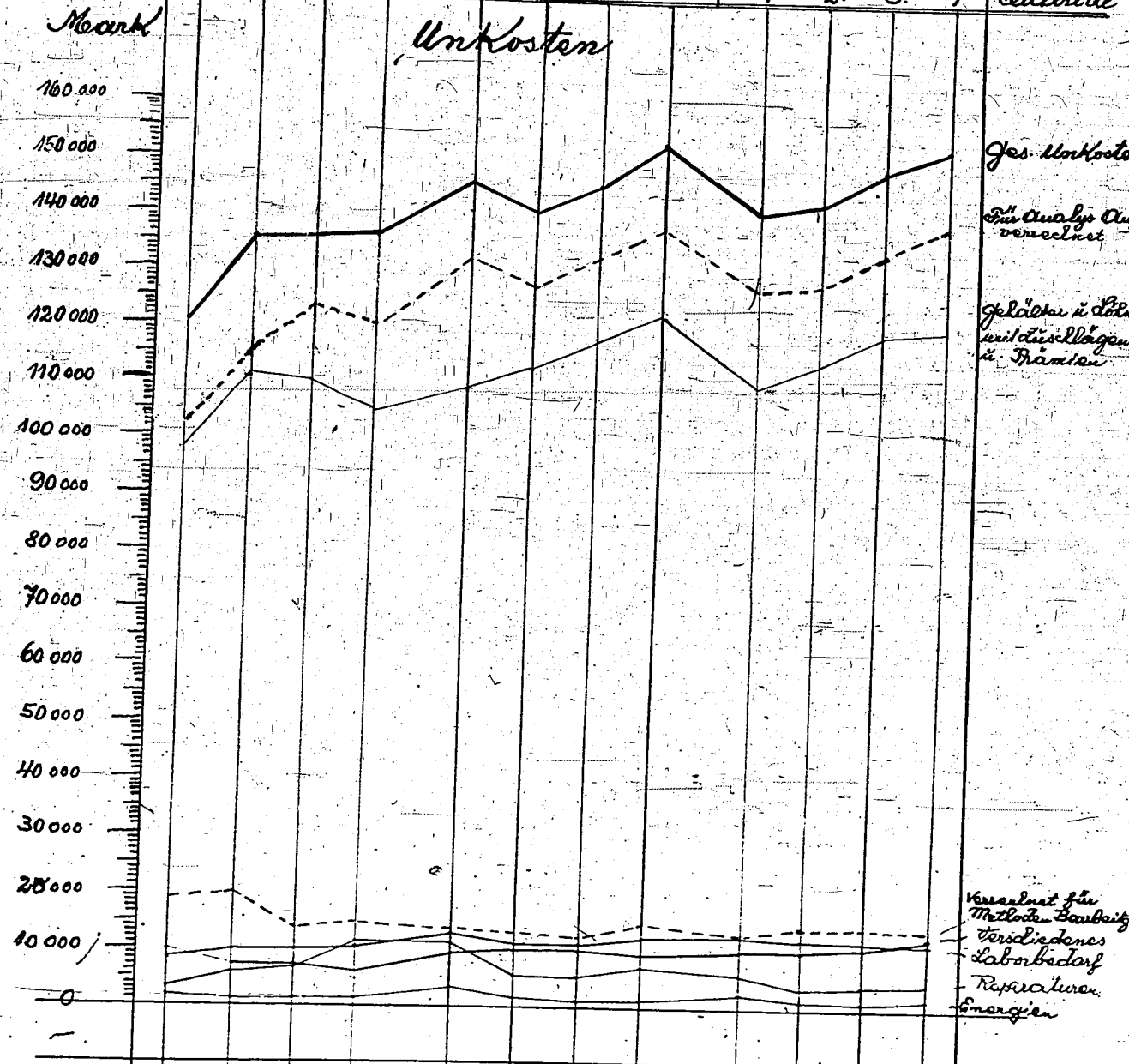
on Cerisulfat  
.Glykol-  
62/3  
er Rücktitra-  
sch) zuver-

ukten in  
Lösung und  
wurden fol-  
fprodukten  
ss, P-Mo-  
t.

asprodukte.

a Druckauf-  
ad bestimmen,  
o Korrektur/  
orden vor-  
thaltenden  
ng

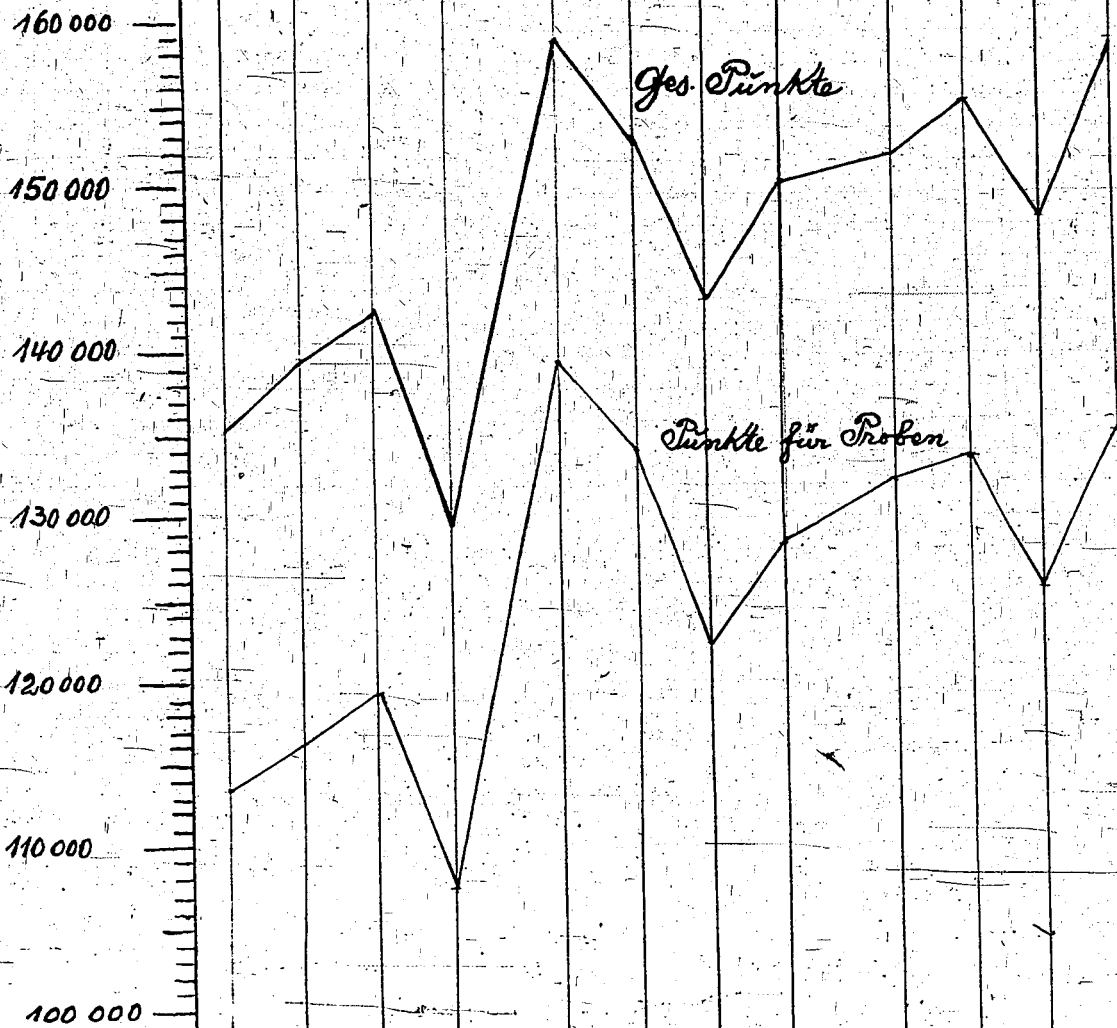
		1941				1942				Jahr	
										Quartal	
Jahr	Quartal	1	2	3	4	1	2	3	4	Jahr	Quartal



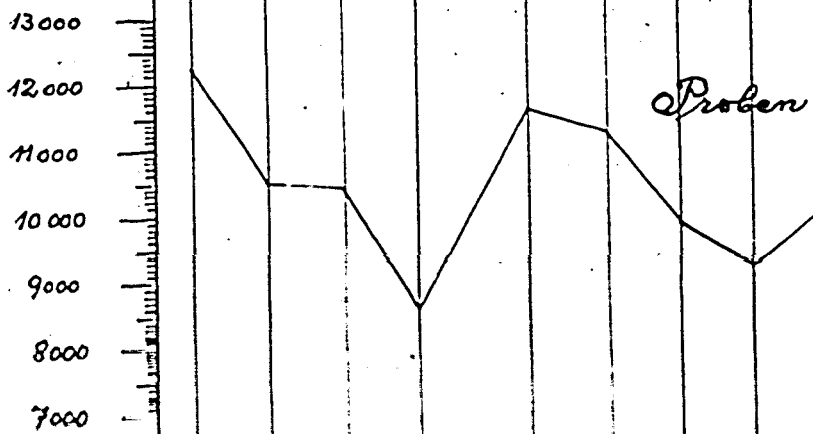
13  
2/19

Jahr	1940				1941				1942				Jahr
Quartal	1.	2.	3.	4.	1.	2.	3.	4.	1.	2.	3.	4.	Quartal

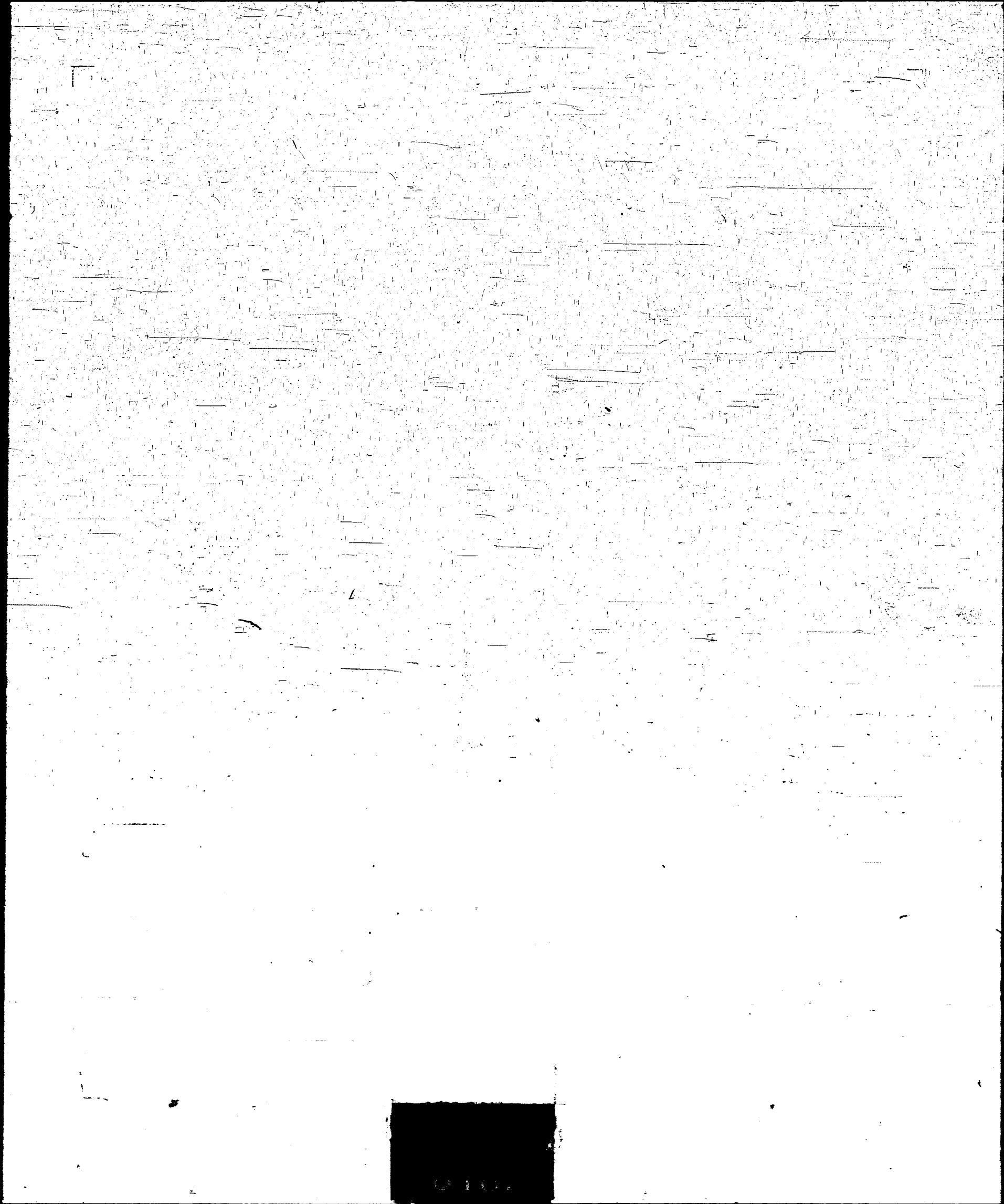
Beschäftigung



Bag 3418  
Target 22/19







Doc 100

Correspondence on production  
of butadiene from Naphta -  
May 1942

Bag 3413

Target 30/4.17 - 1

-  
nd

-  
L.

Dr. OTTO AMBROS  
G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

LUDWIGSHAFEN A. RH.,  
Fernsprecher 6496

22. Mai 1942 St.

Doeb60 -

196.5

Herrn Direktor Dr. ter Meer  
I.G. Farbenindustrie A.G.  
Frankfurt (Main)

Zugel 30/417  
Bag 3413

Sehr geehrter Herr Dr. ter Meer!

Ich nehme Bezug auf unser gestriges Telefonat und überreiche Ihnen hiermit einen Bericht, aus dem hervorgeht, welches Interesse die katalytische Zersetzung von Sprit zur Herstellung von Butadien hat. Dies verstärkt sich besonders bei Anlagen, die in kurzer Zeit mit geringen Mitteln und vor allem unter Ersparnis von NE-Metallen errichtet werden sollen. Ich denke dabei in erster Linie an das Projekt Frankreich, das wir in diesem Bericht auch schon behandelt haben. Ob man auch Terni noch umstellen soll, möchte ich gerne bei unserem Besuch in Italien, vielleicht Ende Juni / Anfang Juli, besprechen, nachdem wir in unseren Ludwigshafener Versuchen etwas weiter gekommen sind.

Entscheidend für die ganze Frage sind jetzt die Arbeiten zur Herstellung von Kontakten, die Ausbeuten von 69% und mehr liefern, und damit die Herstellung eines Butadiens aus Sprit zum gleichen Gestehpreis ermöglichen, wie er sich bei übereinstimmenden Aldehydpreisen nach dem Vierstufen-Verfahren ergibt. Bei dem jetzigen Stand auf Basis der Ludwigshafener Versuchsergebnisse ist das Vierstufen-Verfahren natürlich immer noch überlegen. Für schwedische Verhältnisse, wo wir vielleicht mit Spritpreisen von 15 Pfg. rechnen dürfen, ist das Vierstufen-Verfahren heute schon nicht mehr diskutabel. Diese Überlegung ist auch insofern interessant, als es ja in Amerika gelungen ist, auf Basis billigen Crack-Aethylens zu ähnlichen Preisen von Sprit zu kommen.

Es ist sehr bedauerlich, daß wir auf Grund der damaligen Höchster Vorarbeiten, die zu Ausbeuten führten, welche stark unter den italienischen Zahlen lagen, die Untersuchungen nicht fortgeführt haben.

./.

Unglücklicherweise haben wir auch in Ludwigshafen zurzeit so wenig Kräfte frei, daß auch hier die Untersuchungen nur langsam vorwärts kommen werden. Wir sind eben stark belastet mit den vielen laufenden Buna-Projekten und mit der Entwicklung des Reppe-Verfahrens. Trotzdem werden wir alles versuchen, schnellstens hier zu einer Klärung zu kommen.

Ich darf abschließend bemerken, daß wir die ganze Angelegenheit sehr vertraulich behandeln, da sie im gegenwärtigen Stadium der Verhandlungen wegen des Russenvertrages sich doch anders auswirken könnte, als wir es bisher annehmen durften.

Mit besten Grüßen

Ihr

*H. Müller*

Anlage



I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

**Geheim!**

Dr. At/2

22. Mai 1942

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88 StGB. Besprechung am 21. Mai 1942; Teilnehmer: Ambros, Mach Alt.
2. Weitergabe nur verflochten bei der Übertragung als „Einschreiben“.
3. Aufbewahrung unter Verschluss im Spritbutadienverfahren für Buna Frankreich.

Es wird die Frage der Umstellung des Buna-Projektes Frankreich auf das Verfahren der Herstellung von Butadien aus Sprit erörtert. Da noch nicht feststeht, mit welcher Butadienausbeute aus Sprit im großtechnischen Maßstab gerechnet werden kann, wurden bei der überschlägigen Prüfung 3 Ausbeuten betrachtet:

- 1.) 30 kg Butadien  $\frac{1}{2}$  kg Sprit, d.i. 51% d.Th.; derzeitige Fahrweise in Ferrara
- 2.) 37 " "  $\frac{1}{2}$  kg " d.i. 63% d.Th.; Durchschnittsausbeute der ersten Versuche in Lu mit dem Russenkontakt
- 3.) 40 " "  $\frac{1}{2}$  kg " d.i. 68% d.Th. Ausbeute die im Versuchsmaßstab bereits erreicht und überschritten wurde. Bei den Versuchen in Lu mit dem Russenkontakt wurde als bisher höchste Ausbeute in einer Periode 69,5% d.Th. erzielt.

Buna S		12 000		
Butadien	(0.82)		9 840	
Sprit		32800	-26600	24600
Aldehyd	(0.97)	32800	26000	24000
Acetylen	(0.62)	19840	16120	14880
Karbid	(3.3)	65000	53000	49000
Butadienausbeute $\frac{1}{2}$ kg Sprit		30	37	40
Butadienausbeute in % d.Th.		51	63	68
Spritbedarf $\frac{1}{2}$ kg Butadien		333	270	250

Wenn die Ausbeute 37 kg Butadien  $\frac{1}{2}$  kg Sprit erreicht und überschreitet, wird der Karbidbedarf für 12 000 Jato Buna durch die Produktion eines großen Ofens gedeckt. Da Anglofort aber mit Wasserstrom arbeitet und deshalb nicht immer voll fahren kann, muss das Werk mindestens einen Reserveofen haben.

Es erscheint zweckmäßig, die Fabrikation der Vorstufen bis zum Hohepfit in Anglofort durchzuführen und diesen in Lyon auf Butadien und Buna weiterzuverarbeiten.

-2-

I. G. FARBENINDUSTRIE

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Dr. At/W.

22. Mai 1942

Bei den Ludwigshafener Versuchen mit dem Russenkontakt wurde als Nebenprodukt Athylen in einer Ausbeute von ca. 10% der Butadienmenge erhalten (bei einer Durchschnittsbutadienausbeute von 63% d. Theorie). Da Buna S auf 100 Teile Butadien 11 Teile Athylen erfordert, reicht also dieser Anfall zur Deckung des Bedarfs der Styrolkomponente nicht ganz aus. Es müsste eine kleine Ergänzungsanlage zur Erzeugung von Spritathylen vorgesehen werden.

Eine überschlägige Schätzung der Anlagekosten im Anschluß an die Kostenzusammenstellung vom 6.3.1942 (Dr. Mach) führt zu folgenden Summen:

Werk Anglefort:

<u>A. Fabrikationen:</u>	Fabrikationsanlagen bis Acetaldehydfabrik (einschl.)	RM. 13.7 Mio	
	Sprittfabrik ohne Reindestillation	2.- "	
	Wasserstoffherzeugung nach Messerschmidt 4000 m <sup>3</sup> /h ohne Kompression	3.- "	
			18.7 Mio
<u>B. Hilfsanlagen</u>			7.1 "
<u>C. Nebenanlagen</u>			2.2 "
<u>D. Anlage-Nebenkosten</u>			1.6 "
<u>E. Unvorhergesehenes</u>			1.3 "
	<u>Anglefort</u>	<u>RM.</u>	<u>30.9 Mio</u>

Werk L y o n

<u>A. Fabrikationen:</u>	Sprittlager	RM. 0.5 Mio	
	Butadienfabrik (Crackung und Aufarbeitung)	" 6.- "	
	Athylbenzolfabrik	" 1.5 "	
	Styrolfabrik	" 2.5 "	
	Buna S-Fabrik	" 7.9 "	
	Hilfsfabrikationen	" 0.8 "	
			19.2 Mio
<u>B. Hilfsanlagen:</u>	Dampfzentrale	RM. 1.- Mio	
	Wasserwerke	" 0.4 "	
	Stickstoff- & Pressluftanlage	" 0.4 "	
	Fremdstromanschluss	" 0.4 "	
	Stromverteilung	" 0.5 "	
	Rohrbrücken u. Leitungsnetze	" 2.0 "	
	Geländeaufschluß usw.	" 2.0 "	
	Verkehrsanlagen	" 1.2 "	
			7.9 Mio
<u>C. Nebenanlagen:</u>			3.- "
<u>D. Anlagennebenkosten</u>			3.- "
<u>E. Unvorhergesehenes</u>			2.- "
	<u>L y o n</u>	<u>RM.</u>	<u>35.1 Mio</u>

Durchschlag

-3-

OTIOS

K O D A K S A F E I Y

I. G. FARBENIND.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

-3-

Dr. At/W

22. Mai 1942

Buna Frankreich: Anglefort und Lyon RM. 66.- Mio  
nach Umrechnung auf franz. Verhältnisse " 60.- "

Es ergibt sich also eine Verminderung der Anlagekosten um RM. 10.- Mio oder 13% der ursprünglichen Summe.- Ferner ist eine Verkürzung der Bauzeit zu erwarten, sowie Einsparungen an Metallen durch Wegfall der Hochdruckanlagen.

Die Umstellung des französischen Projektes auf die Spritcrackung muss also ernsthaft in Erwägung gezogen werden, zumal da es sich um eine kleine Anlage handelt, für die das Verfahren besonders geeignet erscheint.

Die Arbeiten am Bunawerk Terni sind schon zu weit fortgeschritten, als dass hier noch eine Umstellung erörtert werden müsste.

Die endgültige Entscheidung in der Wahl des Verfahrens für Buna Frankreich und andere künftige Bunaprojekte wird davon abhängen, welche Ausbeutergebnisse bei der Spritcrackung in der nächsten Zeit in Ferrara und in der Ludwigshafener Versuchsanlage erzielt werden.

Dem in der Anlage beigefügten Kurvenbild sind die Butadienpreise zu entnehmen, die sich nach dem 4-Stufen- und nach dem Spritcrackungsverfahren bei gegebenen Aldehyd- und Spritpreisen und verschiedenen Ausbeuten errechnen.

*Alt*

Anlage.

1002 4720-1004-3170

Durchschlag

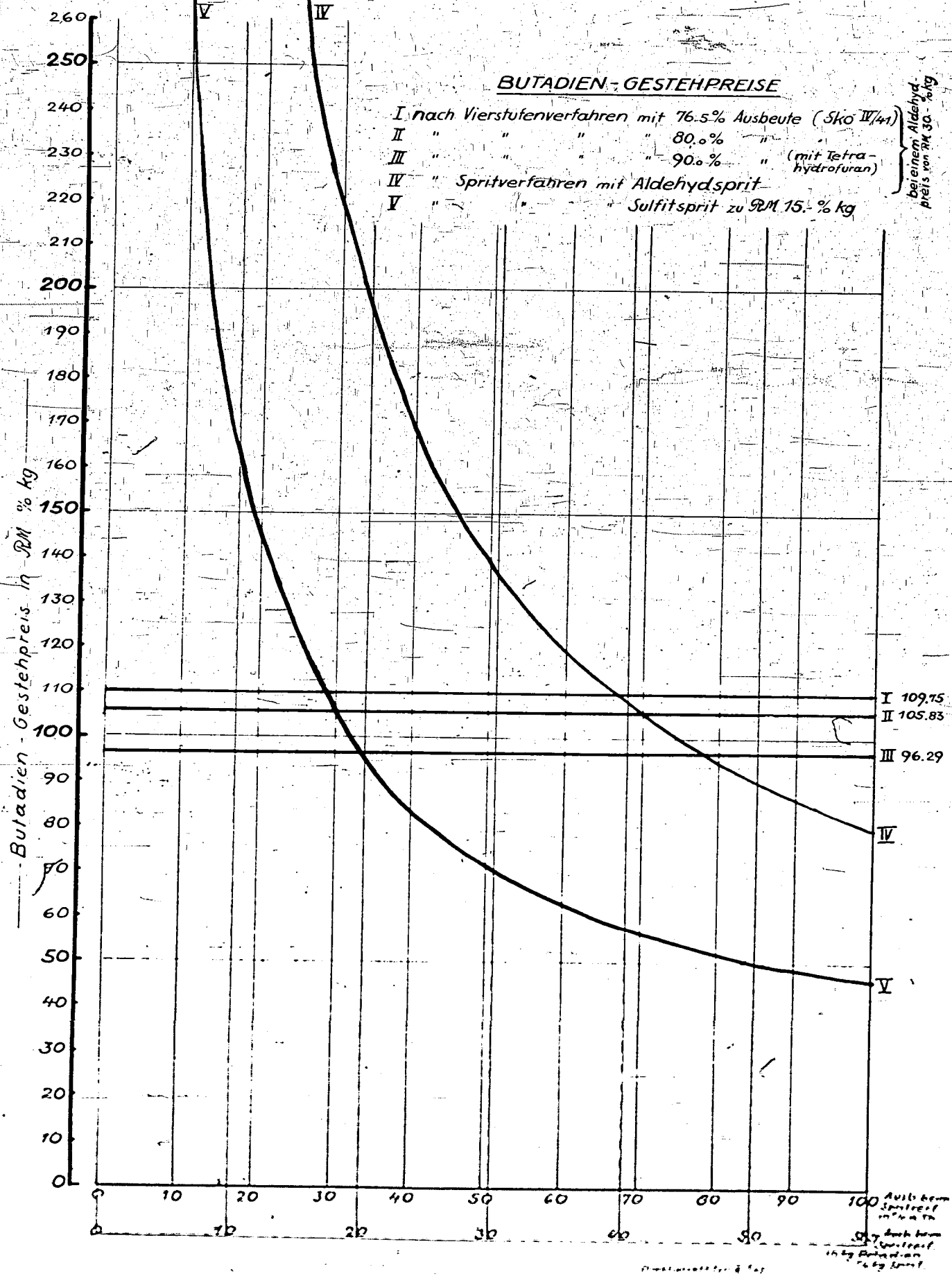
1000018

I.G. FARBENFABRIK

BUTADIEN-GESTEHPREISE

- I. nach Vierstufenverfahren mit 76.5% Ausbeute (SKO II/41)
- II " " " " 80.0% " "
- III " " " " 90.0% " (mit Tetrahydrofuran)
- IV " Spritverfahren mit Aldehydsprit
- V " " " " Sulfitsprit zu RM 15.- % kg

bei einem Aldehydpreis von RM 30.- % kg



I 109.75  
II 105.83  
III 96.29

IV

V

Ausbeute beim Spritverfahren in %  
Spritverbrauch in kg Butadien pro kg Sprit



Erläuterungen zum Schaubild: Butadiengestehpreise

\* Vierstufenverfahren: 
$$P_a = \frac{166.7}{R_1} (1.20 \cdot A + 5.19) + 20.00$$

dabei bedeutet:  $P_a$  = Gestehpreis % kg Butadien

$R_1$  = Ausbeute in der Butadienstufe in % d. Th

$A$  = Preis % kg Acetaldehyd.

Dabei ist in den Stufen Acetaldehyd bis Reinbutol mit runden Zahlen der Schkopauer Kalkulation vom IV./41 gerechnet, die vom Acetaldehydpreis unabhängigen Kosten in der Butadienstufe sind unter Einbeziehung aller Gutschriften mit RM. 20.-- % kg Butadien eingesetzt. Nach der Kalkulation des IV/41 Sko betragen sie RM. 22.--, nach Abzug der Gutschriften RM. 19.--

Linie I :  $R_1 = 76.5$ ;  $A = \text{RM. } 30.--$  % kg;  $P_1 = \text{RM. } 109.75$  % kg

Linie II :  $R_1 = 80$ ;  $A = \text{RM. } 30.--$  % kg;  $P_2 = \text{RM. } 105.83$  % kg

Linie III:  $R_1 = 90$ ;  $A = \text{RM. } 30.--$  % kg;  $P_3 = \text{RM. } 96.29$  % kg

b) Spritverfahren

1) mit Aldehydsprit

$$P_b = \frac{170}{R_b} (0.97 \cdot A + 6.00) + 20.00$$

dabei bedeutet:  $P_b$  = Gestehpreis % kg Spritbutadien

$R_b$  = Butadienausbeute in % d. Theorie

$A$  = Preis % kg Acetaldehyd

Da für die Cracking aldehydhaltiger Rohsprit Verwendung finden kann, ist für die Hydrierung ein Spensatz von RM. 2.50 % kg Sprit ausreichend. Die Kosten für Wasserstoff sind mit RM. 3.50 (80 m<sup>3</sup> zu RM. 4.40 m<sup>3</sup>) eingesetzt. Die vom Acetaldehydpreis unabhängigen Kosten in der Butadienstufe wurden in Übereinstimmung mit der Berechnungsweise beim 4-Stufenverfahren unter Einbeziehung evtl. Gutschriften mit RM. 20.-- % kg Butadien angenommen.

Linie IV :  $A = \text{RM. } 30.--$  % kg

2) mit Sulfitaprit

$$P_b = \frac{170}{R_b} \cdot S + 20.00$$

dabei bedeutet:  $P_b$  = Gestehpreis % kg Spritbutadien

$R_b$  = Butadienausbeute in % der Theorie

$S$  = Preis % kg Sulfitaprit

Linie V :  $S = \text{RM. } 15.--$  % kg.

**Durchschlag**

Chefingenieurbüro, den 5. Mai 1939.

Minutes of conference in Oppau  
May 3, 1939, re. (Michael)  
recycle synthesis process with  
iron catalyst

Bay 3413

Target 30/4.197 - 2

Chefingenieurbüro, den 5. Mai 1939.  
Gebh./Fr.

B e s p r e c h u n g

am 3. Mai 1939 in O p p a u über

Benzin - Anlage.

Anwesend: Dr. Pier  
Dr. Becker  
Dr. Michael  
+ 2 weitere Teilnehmer  
Dr. Möller  
Dipl. Ing. Gebhardt.

an-  
ten,

Oppau hat ein abgeändertes Verfahren zur Herstellung von Benzin auf der Basis Kohlenoxyd - Wasserstoff in den letzten Jahren ausgearbeitet, das im wesentlichen dadurch gekennzeichnet ist, dass

- 1.) als Katalysator anstelle von Kobalt (Fischer-Tropsch) gesintertes, <sup>alkalisiertes</sup> Carbonyleisen verwendet wird,
- 2.) es bei Druck (20 Atm.) arbeitet,
- 3.) die Reaktionswärme nicht durch Wärmeleitung, sondern durch den starken Heissgas-Kreislauf abgeführt wird, wobei bei einer sehr kurzen Verweilzeit ( $3/4''$ ) die Kontakt-Reaktionstemperatur 300 bis 350°, möglichst jedoch nur 320 bis 330°, beträgt.

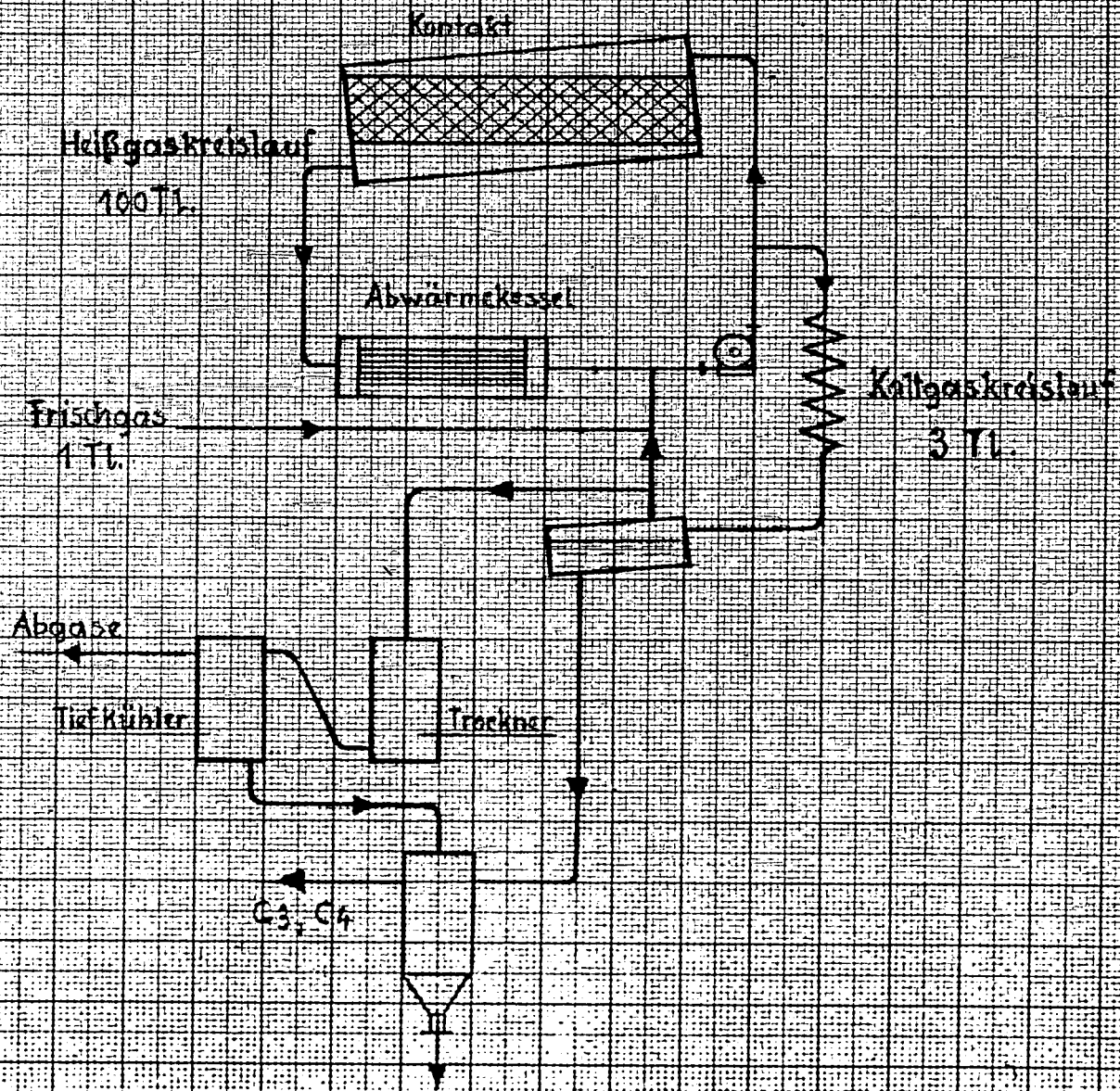
Die gegenwärtig nach diesem Verfahren betriebene Versuchsanlage hat eine Leistung von 300 kg/Tag. Eine zweite grössere Versuchsanlage mit 4 cbm Kontaktraum = 3 bis 4 tato Benzin ist im Bau und soll im Juli 1939 fertig werden. Die endgültige technische Einheit des Kontaktofens schätzt man vorläufig auf ca 20 cbm.

Charakteristisch für das Verfahren ist, dass hierbei in sehr hohem Masse ungesättigte Verbindungen anfallen.

Alles Weitere kann aus beiliegenden Tabellen in Schematas entnommen werden.

Anlagen

Anlage 1



Ffm. Höchst, den 5. V. 39. r.

0115



1 kg Produkt → 7 cbm Paraffin = 4 kg Koks.

1 Nm<sup>3</sup> Reingas  
(0,55 kg Koks-Bedarf)

Umsetzung 91/2 %

Abgas b.

nach Entfernung von CO<sub>2</sub>

20 % CH<sub>4</sub>, 75 % H<sub>2</sub>, 3-5 % C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>  
(Methan)

195 g Primär-Produkt

160 g

3 g CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>  
(Methan, Äthan)

1 g Paraffin

10 g flüss. Produkte

21 g Diresalble  
< 2% O<sub>2</sub>

83 g Benzin  
< 3-4% O<sub>2</sub>

Benzin-Raffinate:  
über Ionende ohne Druck  
bis 100° C 50-55 %

51 Pt. = 25°  
78 g raff. Benzin  
mit 15% O<sub>2</sub>

14 g Alkohole  
(im Produkt Wasser)

90% Wasser 10% Produkt

5% Acetaldehyd

10% Aceton

55% Äthano

20% Propano

10% C<sub>2</sub> und höhere  
Alkohole

41 g Gase

10 g C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>  
(Äthylen)

16 g C<sub>3</sub>  
(Propylene)

15 g C<sub>4</sub>  
(Butylene)

75-85% unges. 85-90% unges.

daraus geminnbar:

Isopropyläther 12 g Isooktan

Mengen-Angaben nach  
neueren Ergebnissen.

ungesättigt 70-80% (i.Z. = 190)

- 1.) 1 kg verwertbares Produkt (bezogen auf 160 g Primär-Produkt) ≥ 4 000 kcal im Heißgaskreislauf
- 2.) Kontakt : 320 - 330 ° C Betriebs-Temp.
- 3.) Verweilzeit : t = 3/4 " Kontakt
- 4.) Betriebsdruck : 20 Atm  
Frischgas : Kaltgaskreislauf : Heißgaskreislauf = 1 : 3 : 100
- 5.) Frischgas-Zusammensetzung : CO : H<sub>2</sub> = 4 : 5,  
dabei Umsatz 91-92 %  
Bei Frischgas-Zusammensetzung CO : H<sub>2</sub> = 9 : 10  
Umsatz-Steigerung bis 95 %
- 6.) 800 = 1000 kg / Tag-cbm Kontaktraum.

4.11.1935.

Montage 2

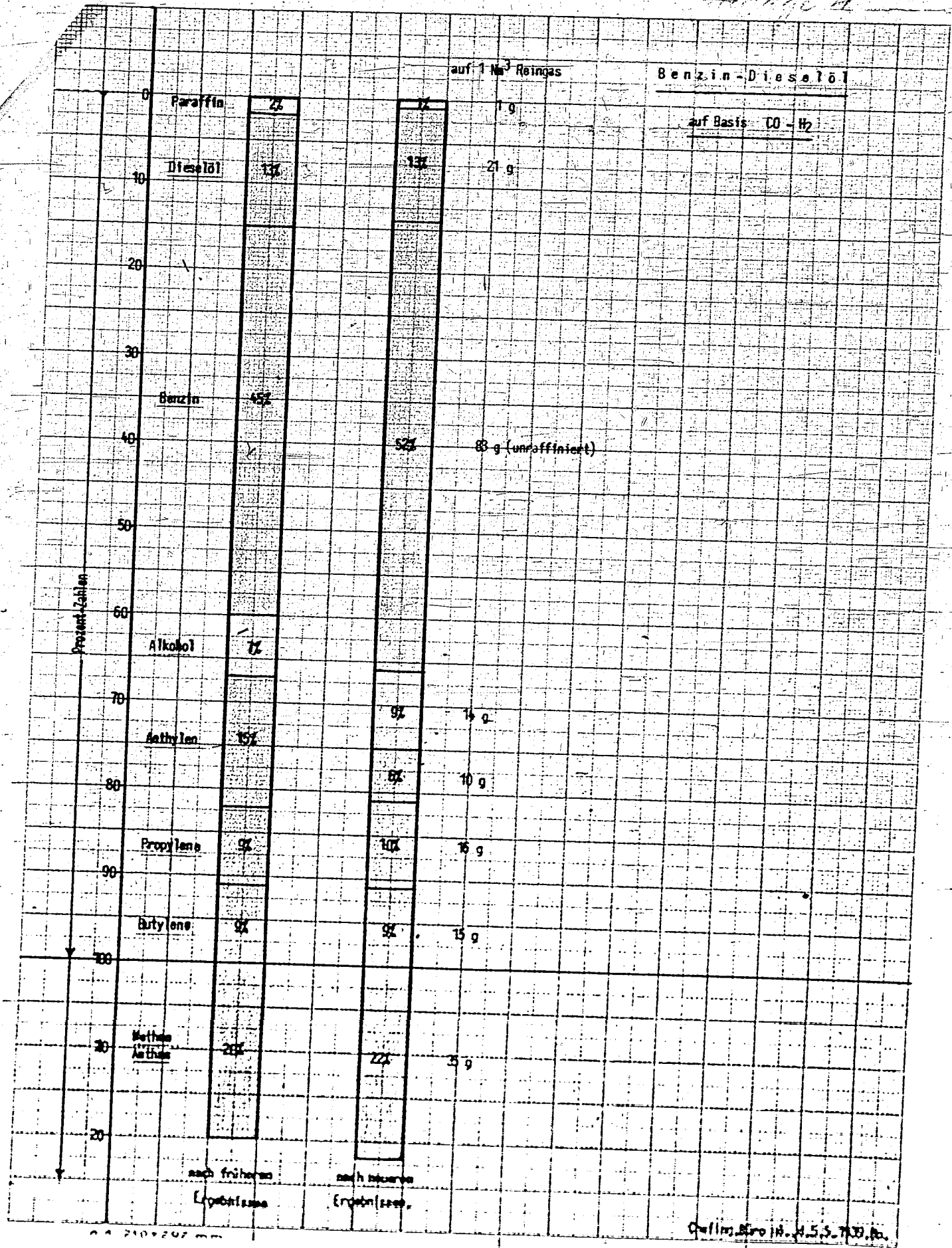
Autage 3

Nach neuen Ergebnissen:

<u>Bedarf</u>	g	g	kg	t
Reingas	1 (cbm)		10,1 (cbm)	500 000 000 (cbm)
Koks		1 000	5,50	280 000
<u>Produkte:</u>				
Dieselöl 21%	99	180	1	50 000
Benzin 79%	(5)			
Paraffin	1	1,82	0,01	500 - 1 000
Alkohole	14	25,5	0,141	7 000
Aethylen	10	18,2	0,101	5 000
Propylene	16	29,1	0,162	8 000
Butylene	15	27,3	0,152	7 500
	160			
Methan / Aethan	35	63,6	0,354	18 000
	195			
Abfallsäure kcal			6 500	

Ffm.-Höchst, am  
5.5.1939.

George H



O I I E

Mengen - Uebersicht.

Für eine Erzeugung von 50 000 Jato Benzin + Dieselöl (80 : 20) werden gebraucht ca. 280 000 Jato Koks oder die entsprechende Menge Braunkohle oder Braunkohlen-briketts. Die Brennstoffmengen für die Energie-Erzeugung sind hierin nicht enthalten, jedoch kann ein grösserer Teil der notwendigen Energien durch Ausnutzung der Reaktionswärme gedeckt werden.

Hauptproduktion.

Benzin + Dieselöl	50 000 Jato
80                    20	

Nebenproduktion.

1) Aethylen	5 000 Jato	
Propylen	8 000 Jato	
Butylen ( $\frac{1}{3}$ n, $\frac{2}{3}$ iso)	7 500 Jato	20 - 21 000 Jato
2) Methan / Aethan	ca. 18 000 Jato	
75                    25		
3) Paraffin	500 - 1 000 Jato	
4) Alkohole	ca. 7 000 Jato	

Propylen und Butylen fallen in konzentrierter Form an und könnten so leicht auf Polymerbenzin, Isopropyläther oder Isooktan verarbeitet werden. Bei Aethylen ist grundsätzlich die Möglichkeit z.B. der Verwertung auf Polymerbenzin oder Oxyd vorhanden, jedoch fällt das Aethylen nur sehr verdünnt im Abgas an, also mit dem Methan / Aethan, Wasserstoff, CO<sub>2</sub> und Rest CO. Deshalb bisher nicht bewertet.

Unklar ist ebenso die Möglichkeit der Verwertung des Methan / Aethan im Lichtbogen, da es im Abgas nur in 15%iger Konzentration anfällt, deshalb bisher auch nicht bewertet. Da Linde-Trennung nicht lohnend, bleibt vorläufig nur Verwertung als Heizgas.

Anzustreben wäre Verbesserung des Verhältnisses von CO : H<sub>2</sub> im Wassergas (normal 4:5 auf 9:10 und darüber), da dann  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>-Gehalt im Abgas niedriger (bisher 70-75%) und dann Verwertung der Abgase im Lichtbogen möglich. Prüfung der Frage, ob O<sub>2</sub>-Zusatz bei



Wassergas-Herstellung rentabel, da dann CO-Gehalt günstiger.

Verwertung der konzentriert anfallenden  $C_3/C_4$ -Olefine im Lichtbogen wirtschaftlich nicht möglich, da Wert 20 - 25 RM pro 100 kg (Bewertung bei Herstellung von Polymerbenzin).

Zusammensetzung der Alkohol-Fraktion.

Acetaldehyd		350	Jato
Aethanol	3 800 - 3 900		Jato
Aceton		700	Jato
Propanol		1 400	Jato
$C_4$ und höhere Alkohole, Keten usw.		700	Jato
		7 000	Jato.

Bag 3413

Target 30/ Opportunity

J. G. Farben - Leverkusen

Process for preparation of  
polymerisation products  
of tetra-hydro-furan

Box 3413

00122

Box 3413

00123







THE UNIVERSITY OF CHICAGO  
DIVISION OF THE PHYSICAL SCIENCES  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
5708 SOUTH CAMPUS DRIVE  
CHICAGO, ILLINOIS 60637  
TEL: 773-936-3700  
FAX: 773-936-3701  
WWW: WWW.CHEM.UCHICAGO.EDU

00126





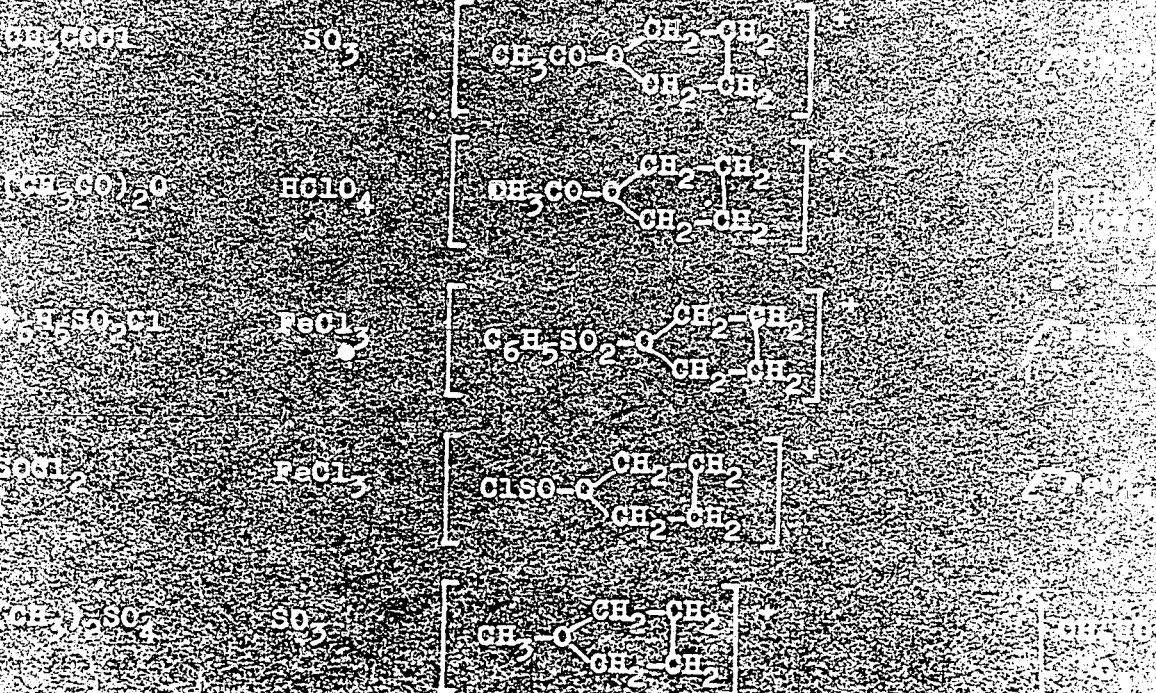






Konvertierungs-Zusatzstoff  
chemisch

Handelsname  
K 211 4 011 1011



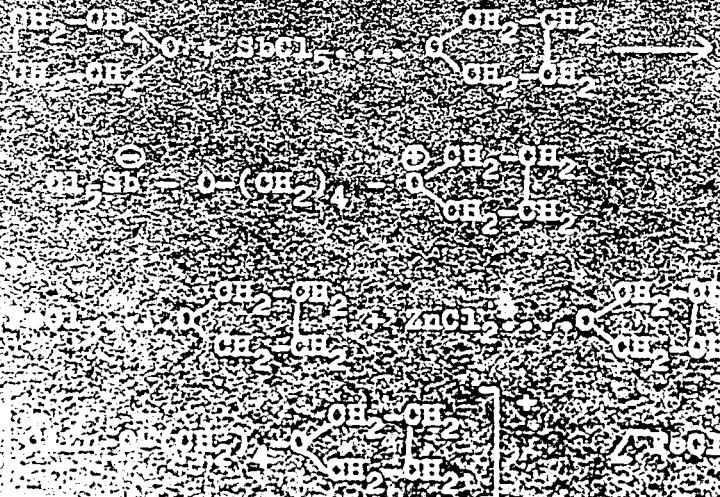
Bei der Verwendung starker Säuren und der Halogenwasserstoffsäuren (Fall 5) ist das primäre Reaktionsprodukt ein Oxoniumsalz, das sich erst mit einer weiteren Reaktion zum Chlorid zu einem tertiären Oxoniumsalz umsetzt. Bei der Reaktion mit Säureanhydriden, z.B. Phosphorsäure, wird ein tertiäres Oxoniumsalz als solches erhalten, welches als Zusatzstoff angewendet werden kann. Bei der Verwendung von Säureanhydriden, die als Zusatzstoffe zu Acrylnitrilen umsetzen, erfolgt die Umwandlung der Verbindung von Säureanhydriden zu Oxoniumsalzen aus den beiden Komponenten. Bei der Verwendung von Säureanhydriden, die als Zusatzstoffe zu Acrylnitrilen umsetzen, erfolgt die Umwandlung der Verbindung von Säureanhydriden zu Oxoniumsalzen aus den beiden Komponenten.

00130

Spezifisch wirken auch elektroophile Metalle, wie z. B. Zinn, Kupfer, Nickel, Palladium, Platin, Gold, Silber, in gewissem Umfange polymerisierend auf Vinyl- und Acrylnitril ein. Im Falle des Antimonpentachlorids tritt eine merkliche Wirkung ein, diejenige der tertären Oxoniumsalze ist aber schwächer. Bei anderen, z. B. bei Borfluorid und Zinn-tetrachlorid, ist die Wirkung ebenfalls gering. Es wurde gefunden, dass diese durch Verwenden von Mischungen der Halogenide untereinander wesentlich gesteigert werden kann. Als geeignete Mischungen seien genannt:

- Aluminiumchlorid - Zinn-tetrachlorid
- Eisenchlorid - Titan-tetrachlorid
- Eisenchlorid - Zinn-tetrachlorid
- Eisenchlorid - Zinnchlorid.

Die Polymerisation mit Hilfe elektrophiler Metalle, wie z. B. Zinn, Kupfer, Nickel, Palladium, Platin, Gold, Silber, und Antimon, erfolgt entweder allein oder in Mischung untereinander, wird durch die Lösung in die Darstellung tertärer Oxoniumsalze aus Ammonium- und Metall- und Nichtmetallhalogenidätheraten, folgendermaßen dargestellt:





Tetrahydrofuran mit den oben beschriebenen Katalysatorkomplexen  
von 1,2-Oxydverbindungen durchgeführt. Es wurde festgestellt,  
dass man hierbei Mischpolymerisate von Tetrahydrofuran und  
Oxydverbindungen erhält. Geeignete 1,2-Oxydverbindungen sind:

- Athylenoxyd
- 1,2-Propylenoxyd
- $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Butylenoxyd
- Epichlorhydrin
- 1-Phenoxy-2,3-propenoxyd
- Butadiendioxyd
- Resorcin-bis-glycidäther und andere

Mit der Herstellung von Mischpolymerisaten kann man die von  
Tetrahydrofuranpolymerisation beschriebenen Polymerisations-  
mittel verwenden. Besonders vorteilhaft ist es, hierbei darauf  
zu achten, dass sich eines der schwer deformierbaren Halogenkomplexe  
ausbilden  $[BF_3]$ ,  $[FeCl_4]$  oder  $[SbCl_6]$  in der Reaktion  
nicht bildet.

Es wurde weiter gefunden, dass das Trimethylenoxyd (1,3-Dioxolane)  
in seinem Verhalten gegenüber Polymerisationsmitteln  
ähnlich dem Tetrahydrofuran steht. Es polymerisiert  
nicht allein, jedoch nicht so heftig wie Athylenoxyd.  
Mischpolymerisate mit Tetrahydrofuran.

Wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, gibt es viele  
Tetrahydrofuran für sich allein oder in Mischung mit  
Oxydverbindungen zu polymerisieren. Wenn in der  
Beschreibung der Reaktionsbedingungen  
halber nur von der Polymerisation mit  
Tetrahydrofuran die dortigen Ausführungen  
zu entnehmen sind.

Die Polymerisation ist ausgehend von  
Tetrahydrofuranpolymerisation, erkennt man  
die Polymerisation der Reaktionsbedingungen

Die Polymerisation des Tetrahydrofurans ist in einem gewissen Grade umkehrbar, z. B. stets dann, wenn als Polymerisationsmittel ein als Zusatzstoff elektrophile Metall- oder Nichtmetalladditionsreagenz verwendet werden. Die Polymerisation führt in diesen Fällen gewöhnlich zu einem Gleichgewicht zwischen Tetrahydrofuran und dem Polymeren, das beim Arbeiten ohne Verdünnungsmittel bei etwa 70-80% Polymerisationsausbeute liegt. Wird das Gleichgewicht durch Auskristallisieren des Polymerisats gestört, so kann die Reaktion bis zu einer Ausbeute von 95% an Polymerisat fortschreiten. Die Umkehrbarkeit der Polymerisation bedingt es auch, dass zur Gewinnung hochwertiger Polymerisate das Polymerisationsmittel und der Zusatzstoff vollständig aus dem Polymerisat entfernt werden müssen.

Werden zur Einleitung der Polymerisation fertige Oxidationsmittel oder solche Polymerisationsmittel verwendet, die bereits ohne einen Zusatzstoff wirken, wie z. B. Chlorsulfonsäure, so sind Polymerisationsgeschwindigkeit und Polymerisationsgrad von der Menge des zugesetzten Katalysators abhängig. Bedient man sich für die Polymerisation des Tetrahydrofurans eines Polymerisationsmittels und eines Zusatzstoffes, so wird die Polymerisationsgeschwindigkeit durch die Menge des Zusatzstoffes bestimmt, während der Polymerisationsgrad von der Menge des Polymerisationsmittels abhängt. Und zwar tritt bei Anwendung eines Überschusses an Polymerisationsmittel gegenüber dem Zusatzstoff sowohl ein vorzeitiger Abbruch der Polymerisationsketten ein, als auch ein Abbau des fertigen Polymerisates, und zwar infolge der Umkehrbarkeit der Polymerisation, auch wegen der ätherspaltenden Wirkung der Oxidationsmittel (vgl. Meerwein-Maier Hüser, J. pr. 134, 51, 1907). Ein nach nach beendeter Polymerisation durch Zugabe des Polymerisationsmittels den Polymerisationsgrad herabzusetzen, ist nicht möglich. Ein Produkt erhalten, wie es geollert würde, wenn die Polymerisation von vornherein mit grösseren Mengen an Polymerisationsmittel eingesetzt worden wäre.



Die Polymerisationsbedingungen können hinsichtlich Temperatur und Druck in weiten Grenzen schwanken. Da die Beständigkeit der Katalysatoren mit steigender Temperatur abnimmt, wird man sich der Temperaturerhöhung zwecks Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit nur bei relativ beständigen Anionen bedienen. Zum Beispiel führt die Polymerisation von Tetrahydrofuran mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von  $\text{BF}_3$  oder  $\text{FeCl}_3$  bei  $90^\circ$  im Autoklaven in wesentlich kürzerer Zeit zu Ende als bei Zimmertemperatur. Ein Arbeiten im Verdünnungsmedium kann von Vorteil sein, um eine zu heftig verlaufende Polymerisation zu mässigen, oder bei der Herstellung von Polymeren mit hohem Molekulargewichtes.

Entsprechend dem dargelegten Reaktionsmechanismus sind die erhaltenen Polymerisationsprodukte streng genommen nicht als echte Polymeren des Tetrahydrofurans von der Zusammensetzung  $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_n$  anzusehen. Sie besitzen vielmehr die allgemeine Formel



mit der Natur der Endgruppen X und Y von den jeweils angewandten Polymerisationsmitteln und den bei der Aufarbeitung vorliegenden sekundären Umwandlungen (Verseifung von Estergruppen, Entfernung von Sulfogruppen usw.) abhängig.

Bei den niedriger molekularen, unter Verwendung grosser Mengen Polymerisationsmittel entstehenden Produkten kann die Natur der Endgruppen von bestimmendem Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften der erhaltenen Polymeren sein. So ist z. B. das bei der Polymerisation des Tetrahydrofurans mit Perchlorsäure entstehende niedermolekulare Produkt



mit der unvollständigen Sulfogruppe in Wasser leicht löslich, während ein mit wenig Chlor- oder Fluorsulfonsäure erhaltenes Produkt nicht in Wasser, aber in Benzol löslich ist.

Der Molekulaufbau der reinen Tetrahydrofuranpolymerisate und ihrer unverzweigter Ketten gestattet eine parallele Ausrichtung der Moleküle, sodass die anfangs öligen oder zähen Produkte beim Steigwerden meistens "kristallisieren" und fest werden. Die Kristallisationsgeschwindigkeit ist jedoch gering und der Erweichungspunkt liegt bei 60°. Die Produkte sind löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen, in aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffen, in vielen Athern, Estern und Ketonen, schwer löslich in aliphatischen und cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen. Die Löslichkeit nimmt ab mit steigendem Molekulargewicht.

Produkte mit niedrigerem Molekulargewicht bleiben bei Zimmertemperatur flüssig.

Die Konsistenz im festen Zustand ist bei den Produkten von mittlerem Molekulargewicht vaseline- bzw. wachsartig und bei denen mit hohem Molekulargewicht mehr und mehr zäh und hornartig.

Bei den Mischpolymerisaten aus Tetrahydrofuran und Athylenoxyd sinkt der Erstarrungspunkt sehr herabgesetzt. Die Mischpolymerisate sind meistens Öle. Sie zeigen ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die reinen Tetrahydrofuranpolymerisate, nur ist die Löslichkeit in aliphatischen und cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen mit steigendem Sauerstoffgehalt noch geringer als bei den reinen Tetrahydrofuranpolymerisaten. Bei Mischpolymerisaten aus Tetrahydrofuran und Athylenoxyd erhält man bei steigendem Athylenoxyd-Anteil schliesslich wasserlösliche Polymerisate. Mischpolymerisate, welche Verbindungen mit mehreren Athylenoxyd-Gruppen, wie z. B. Bis-äthylendioxyd oder Resorcin-bis-glycid-äther polymerisiert werden, sind vernetzt. Sie sind nicht mehr löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen und haben ihre Plastizität verloren.

In den nachfolgenden Beispielen angegebenen Teile sind die



Beispiel 1:

In 43.2 Teilen Tetrahydrofuran (0.6 Mol) löst man 0.38 Teile Triäthylxonium-perfluorid (0.002 Mol) auf. Durch Kühlung mit Wasser hält man die Temperatur auf ca. 10°. Nach 5 Stunden ist die Masse dickflüssig geworden. Nach 24 Stunden versetzt man mit Wasser und destilliert geringe Mengen unverändertes Tetrahydrofuran mit Dampf ab. Von der nach dem Abkühlen erhaltenen festen Masse wird das Wasser abgossen und das Produkt bei 110° getrocknet. Es bildet nach dem Erkalten eine nahezu farblose feste, ziemlich harte Masse.

In ähnlicher Weise erhält man aus 72 Teilen Tetrahydrofuran durch Einwirkung von 6 Teilen Triäthylxonium-tetrachloroferrat ein sehr dickflüssiges, langsam erstarrendes Öl, oder durch Einwirkung von 1 Teil Triäthylxonium-hexachloroantimoniat ein fast farbloses, hartes Reaktionsprodukt in einer Ausbeute von etwa 85 %.

Beispiel 2:

Man löst 1.6 Teile Eisenchlorid in 2 Teilen  $\gamma$ -Chlorbutylacetat. Lässt die Lösung 24 Stunden stehen und fügt dann 7.2 Teile Tetrahydrofuran hinzu. Nach 4 Tagen wird das Reaktionsgemisch nach Zusatz von konzentrierter Weinsäurelösung mit Wasserdampf destilliert und das sich im Destillationsrückstand fest abscheidende Polymer isoliert. Ausbeute: 5 Teile eines festen, schwach gelblich gefärbten Produktes.

In ähnlicher Weise erhält man aus 3.2 Teilen Eisenchlorid, 10 Teilen  $\gamma$ -Dichlordibutyläther und 29.8 Teilen Tetrahydrofuran 18 Teile eines dickflüssigen, beim Abkühlen rasch erstarrenden, schwach gelblich gefärbten Öles.

Beispiel 3:

In 43.2 Teilen Tetrahydrofuran (0.6 Mol) fügt man 0.85 Teile Perfluorborfluoridverbindung des Tetrahydrofurans (Siedepunkt 14 mm) und 0.55 Teile Epichlorhydrin (je 0.006 Mol) hinzu. Man erhält

ebenen wie nach Beispiel 1. Reaktionsprodukt und Ausbeute sind etwa die gleichen wie dort.

Mit gleichem Erfolg kann man statt 0,55 Teilen Epichlorhydrin äquivalente Mengen Athylenoxyd, Propylenoxyd, Butylenoxyd, Cyclohexanoxyd, Phenoxypropenoxyd oder Dodecylphenoxypropenoxyd verwenden.

#### Beispiel 4:

In 72 Teile Tetrahydrofuran werden unter Kühlung 2,66 Teile Aluminiumchlorid gelöst und 1,85 Teile Epichlorhydrin hinzugefügt. Nach 24 Stunden wird mit verdünnter Weinsäure aufgearbeitet. Das zurückbleibende Polymerisationsprodukt bildet ein farbloses, zähflüssiges Öl, das bei längerem Stehen teilweise kristallin wird.

#### Beispiel 5:

Ein Gemisch von 72 Teilen Tetrahydrofuran und 132 Teilen Athylenoxyd lässt man eintropfen in eine Mischung von 45 Teilen Tetraäthylammoniumchlorid und 3 Teilen der Borfluoridverbindung des Tetraäthylammons. Die Temperatur wird während des Zutropfens durch Kühlung auf 50-60° gehalten. Die Apparatur ist mit einem Rückflusskühler versehen, sodass kein Athylenoxyd entweichen kann. Dauer des Eintropfens: 1 1/2 Stunden. Die Reaktionsmischung wird noch 4 Stunden bei 50-60° gehalten, dann mit 450 Teilen Tetraäthylammoniumchlorid verdünnt und mit gelöschtem Kalk neutralisiert. Nach dem Filtrieren wird das Lösungsmittel abdestilliert und 2 Stunden bei 150° im Vakuum nachgetrocknet. Es verbleibt ein schwach braunlich gefärbtes Öl, das in jedem Verhältnis mit kaltem Wasser mischbar ist.

Wenn man statt obigem Gemisch aus 72 Teilen Tetrahydrofuran und 132 Teilen Athylenoxyd ein Gemisch aus 108 Teilen Tetrahydrofuran und 88 Teilen Athylenoxyd bei gleichbleibender Arbeitsweise verwendet, so erhält man 174 Teile eines sehr dickflüssigen Öles, das mit Wasser mischbar ist.



...er Weise erhält man aus einer Mischung von 108 Teilen  
...ran und 75 Teilen 2'.3'-Oxydpropyloxybenzol und  
... 6 Teilen Antimonpentachlorid ein dickflüssiges  
...ner Ausbeute von 151 Teilen.

... einem Reaktionsgemisch aus 72 Teilen Tetrahydrofuran  
...er Borfluorid-Verbindung des Tetrahydrofurans und  
...chlorhydrin, nachdem die Polymerisation eingeleitet  
... Mischung bereits dickflüssig geworden ist, eine Lösung  
... 1.3-Di-(2'.3'-oxydpropyl)-oxybenzol und 72 Teilen  
...uran, so erhält man ein klebriges und gummiartiges  
... welches zunächst durchsichtig ist, aber beim längeren  
... durchsichtig wird. Es empfiehlt sich in diesem Fall, das  
... in zerkleinertem Zustand mit kalter Natronlauge zu be-  
... den Katalysator herauszulösen und die aus ihm durch  
... entstehende Säure zu neutralisieren.

... 10 Teilen Butadiendiöldoxyd und 10 Teilen Tetrahydrofuran  
... unter der Einwirkung von 0.25 Teilen der Additionspoly-  
... me Borfluorid und Tetrahydrofuran ein hartes, nicht  
... merisat. Arbeitet man unter sonst gleichen Bedingungen  
... 10 Teilen Butadiendiöldoxyd und 47.5 Teilen Tetrahydrofuran,  
... eine zähflüssige, beim Stehen fest werdende Masse.  
... Mischpolymerisate aus Tetrahydrofuran und Propylenoxyd  
... Verhältnis 5:1, können mit Vorteil dadurch hergestellt werden,  
... man zunächst 1 Teil Tetrahydrofuran mit 0.4 Teilen  
... und 0.3 Teil Thionylchlorid versetzt, dann gleichmäßig  
... Thionylchlorid und eine Mischung aus 34 Teilen  
... und 7 Teilen Propylenoxyd zulaufen und 48 Stunden  
... lassen.

Beispiel 5:

... Teile Tetrahydrofuran versetzt man unter guter Kühlung  
... 6 Teilen Antimonpentachlorid. Die Temperatur wird bei 20

Nach 24 Stunden ist die Masse dick geworden. Nach 24 Stunden  
beispiel 1 aufgearbeitet. Es werden 57 Teile eines  
amorphosen Polymerisationsproduktes erhalten.

28 Teile Tetrahydrofuran werden mit 27 Teilen Aluminiumchlorid  
und 27 Teilen Zinntetrachlorid versetzt, im Verlauf von 24 Stunden  
Polymerisation erkennbar. Es werden noch 16.2 Teile  
Eisenchlorid zugesetzt. Die Polymerisation setzt alsbald ein, an  
zunehmender Viskosität erkennbar. Nach 6 Tagen  
mit Toluol verdünnt wie üblich aufgearbeitet. Es werden  
ein festes Polymerisat erhalten. Im vorstehenden  
als Katalysatoren eine Mischung  
von 16.2 Teilen Eisenchlorid + 38 Teilen Titan-tetrachlorid, von  
16.2 Teilen Eisenchlorid + 25 Teilen Zirkontetrachlorid oder von  
22.2 Teilen Eisenchlorid + 27.2 Teilen Zinkchlorid benutzt werden.

Beispiel 8:

10 Teile Tetrahydrofuran werden mit 1 Teil der Borfluoridverbindung  
des Tetrahydrofurans und 0.7 Teil  $\delta$ -Fluorbutyläthyläther in  
einer Ampulle eingeschlossen. Nach 5 Stunden wies der Rohinhalt  
eine glycerinartige Konsistenz auf. Nach 12 Stunden war das  
fest. Nach der üblichen Aufarbeitung werden 7 Teile festes  
Polymerisat erhalten.

Man verwendet man statt 0.7 Teil  $\delta$ -Fluorbutyläthyläther 1 Teil des  
Äthers folgender Formel



Es trägt die Ausbeute 7.5 Teile an festem Polymerisat.

Beispiel 9:

14 Teile Tetrahydrofuran werden mit 8.1 Teilen Eisenchlorid und  
8.1 Teilen Monochlordimethyläther versetzt. Nach 2 Tagen wird mit  
Natriumcarbonat und Soda zersetzt, unverändertes Tetrahydrofuran und Wasser

filtriert und filtriert. Die Ausbeute beträgt 105 Teile an  
öligem Polymerisat.

288 Teile Monochlordimethyläther und 8.1 Teilen Eisenchlorid  
und 135 Teile eines dünnflüssigen Öles erhalten.

Ähnlicher Weise kann Tetrahydrofuran durch Eisenchlorid und  
Dichlortetrahydrofuran polymerisiert werden, wobei letzteres  
in der Reaktionsmischung selbst durch Einleiten von Chlor oder  
unter Einwirkung von Chlor-bspaltenden Mitteln wie N-Chloracet-  
at erzeugt werden kann.

Dieselbe gilt für die Mischpolymerisation. So erhält man aus  
100 Teilen Tetrahydrofuran und 185 Teilen Epichlorhydrin unter  
Einwirkung von 16.2 Teilen Eisenchlorid und 8.1 Teilen Monochlor-  
dimethyläther 297 Teile eines öligen Mischpolymerisates. In ähnli-  
cher Weise und mit Hilfe derselben Katalysatoren kann man Misch-  
polymerisate aus Tetrahydrofuran und Äthylenoxyd erhalten. Das  
Eisenchlorid kann hierbei durch Antimonpentachlorid ersetzt werden.

Beispiel 10:

288 Teile Tetrahydrofuran werden mit 16.3 Teilen Eisenchlorid  
und 27 Teilen Methylenglykoldiacetat versetzt. Nach 8  
Stunden Reaktionszeit bei gewöhnlicher Temperatur wird wie üblich  
abgearbeitet. Es werden 147 Teile an festem Polymerisat erhalten.  
Ähnlicher Weise liefert eine Reaktionsmischung von 144 Teilen  
Tetrahydrofuran, 16.3 Teilen Eisenchlorid und 27 Teilen Methyl-  
englykoldiacetat eine Ausbeute von 73 Teilen. Verwendet man anstelle  
des Methylenglykoldiacetats 32.2 Teile Benzalchlorid, so erhält  
man eine Polymerisationsausbeute von 97 Teilen.

Diese Zusätze können ebenfalls wieder mit gutem Erfolg für die  
Mischpolymerisationen verwendet werden, indem man beispielsweise  
100 Teile Tetrahydrofuran mit 26 Teilen Eisenchlorid und 27 Teilen  
Methylenglykoldiacetat versetzt und nach 2 Stunden eine Mischung  
aus 144 Teilen Tetrahydrofuran, 58 Teilen Propylenoxyd und 27  
Teilen Methylenglykoldiacetat bei 30° zulaufen lässt. Man erhält  
ein öliges Polymerisat.



in Tetrahydrofuran werden mit 4,5 Teilen Eisenchlorid versetzt. Nach 4 Tagen wird abfiltriert. Das Polymerisationsprodukt ist ein weißer Feststoff. Die Ausbeute beträgt 30 Teile (70% Ausbeute) aus 7/2 Teilen + 4,5 Teilen. Bei Verwendung von Eisenchlorid wurden 77%, bei Verwendung von Eisenbromid 63,5% erhalten.

Demselben Ansatz kann das Eisenchlorid mit Eisenbromid oder Aluminiumchlorid ersetzt werden.

Man kann in ähnlicher Weise als Katalysator auch

Adipinsäurechlorid, die Borfluorätherverbindungen, Acetylfluorid, Schwefelchlorid + Benzoylchlorid, Phosgen verwenden. Eine Ausführungsform

besteht z. B. darin, dass man 7/2 Teile Tetrahydrofuran mit 1,2 Teilen Schwefelchlorid

und Kohlenstoff versetzt. Die beiden Feststoffe werden unter Bildung von Phosgen wasser ausfällend

mit der Katalysator-Mischung entsetzt. Man erhält ein Polymerisat.

Mischung von 7/2 Teilen Tetrahydrofuran mit 7/2 Teilen Perchlorsäure und 7/2 Teilen überchloriger Säure

bei 50°C Reaktionszeit bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stunden aufgearbeitet. Die Ausbeute an festem Polymerisat

beträgt 30 Teile. Die Perchlorsäure kann auch im Reaktionsgemisch durch Schwefelsäure oder Benzoesäure ersetzt werden.

Die überchlorige Säure kann auch Jodsublimat als Katalysator verwendet werden. 7/2 Teile Tetrahydrofuran mit

7/2 Teilen überchloriger Säure, 7/2 Teilen Jodsublimat und 7/2 Teilen Wasser. Die Ausbeute an festem Polymerisat

beträgt 30 Teile. Die überchlorige Säure kann auch durch andere Säuren ersetzt werden.



... dagegen grosse Mengen Essigsäureanhydrid  
... 41 Teile neben 3.2 Teilen Überdosis  
... flüssige Polymerisate. Es lassen sich mit  
... des Essigsäureanhydrids andere Säureanhydride  
... anhydrid, Benzoesäureanhydrid, Bernsteinsäure  
... anhydrid und Phosphorsäureanhydrid verwenden  
... sich als Zusatzstoffe anstelle der Überdosis  
... antichlorid, Eisenchlorid und Borfluorid  
... als Katalysatoren auch Mischpolymerisate herstellen  
... ist beispielsweise 162 Teile Tetrahydrofuran  
... Säureanhydrid und 100 Teilen Antimonpentoxid  
... eine Mischung von 2160 Teilen Tetrahydrofuran  
... Äthylenoxyd zulaufen lässt. Man gibt dann noch  
... Säureanhydrid nach. Das Reaktionsprodukt

... Acetylchlorid werden mit 6.1 Teilen  
... unter Kühlung mit 72 Teilen Tetrahydrofuran  
... 5 Stunden das Reaktionsgemisch bereitet  
... werden. Nach 2 Tagen wird aufgearbeitet und  
... Ausbeute von 76 % isoliert.

... Tetrahydrofuran lässt man mit 258 Teilen  
... Teilen Eisenchlorid 3 Tage bei gewöhnlicher  
... Durch Erhöhung einer höheren Reaktionstemperatur  
... die Reaktionszeit wesentlich verkürzt werden  
... man in obigem Ansatz 600 Teile Thionylchlorid  
... Tage ausreagieren, so erhält man 1005 Teile eines  
... Polymerisates, das zur Hauptsache aus Dichloräther  
... besteht und als Nebenprodukt Dichlorsulfan und  
... Chloräther enthält.

... eines öligen, schwefelfreien

...er Weise wie das Eisenchlorid hergestellt wird, als Ersatzstoff zum Thionylchlorid. Ferner kann auch Peroxychlorid und Eisenchlorid verwendet werden.

...enden wird eine für das kontinuierliche Arbeiten geeignete Ausführungsform geschildert, welche einen grossen Reaktionsraum gestattet. Die dort benutzten Katalysatoren können natürlich auch durch andere Katalysatoren ersetzt werden.

Man arbeitet mit 3 Gefässen (A, B und C). Gefäss A enthält eine Katalysatorlösung bestehend aus 288 Teilen Tetrahydrofuran, 100 Teilen Eisenchlorid und 65 Teilen Chlormethyläther. Gefäss B enthält eine Mischung aus 2016 Teilen Tetrahydrofuran, 225 Teilen Thionylchlorid und 794 Teilen Chlormethyläther. Die beiden Gefässe A und B sind mit dem eigentlichen Reaktionsgefäss C verbunden. Gefäss C hat eine untere Abflussvorrichtung. Gefäss C mit 150 Teilen der Katalysatorlösung gefüllt ist, lässt man unter kräftigem Rühren nach und nach aus Gefäss B etwa 1000 Teile zufallen, wobei die Temperatur auf 20-25° gehalten wird. Dann lässt man aus Gefäss A 500 Teile Reaktionsprodukt ausströmen. Dann gibt aus Gefäss A 35 Teile Katalysatorlösung in Gefäss B und 500 Teile Mischung aus Gefäss B einlaufen. Dann gibt aus Gefäss C 500 Teile Reaktionsprodukt auslaufen (2 Abfraktionen). Die 1000 Teile Katalysatorlösung wird wieder polymerisiert. Der beschriebene Ansatz liefert 8 Abfraktionen, die einzeln aufgearbeitet werden. Die Ausbeuten sind ziemlich gering, ziemlich dünnflüssigen Polymeren.

Man kann das Reaktionsgefäss auch mit einem Überlauf versehen, um das Reaktionsprodukt kontinuierlich ablaufen zu lassen.











Beispiel 22:

20 Teile Tetrahydrofuran werden mit 42 Teilen Borfluorid-  
verbindung und 10 Volumenteilen der Borfluorid-  
verbindung versetzt. Die Mischung wird im Autoklav  
erhalten und wie üblich aufgearbeitet. Die  
Ausbeute beträgt 95 Teile.

Wendet man statt der Borfluorid-  
verbindung wässrige Überchlorsäure, so werden 80 Teile  
erhalten.

Wendet man anstelle der Borfluorid-  
verbindung Perchlorsäure, so wird eine Ausbeute von 50 Teilen  
erhalten.

Beispiel 23:

20 Teile Tetrahydrofuran werden mit 65 Teilen  
Zinkchlorid-Doppelsalz und 10 2 Teilen  
Nach 2 Tagen wird im Vakuum  
erhalten.

0147



Verfahrensansprüche:

1. Verfahren zur Polymerisation von Tetrahydrofuran in Mischung mit 1,2- bzw. 1,3-Glycolverbindungen durch die Umsetzung mit tertiären Oxoniumsalzen eines polymerisierbaren Anion, wobei die Menge tertiärer Oxoniumsalze aus der mittlere Polymerisationsgrad der Halogenverbindungen 2 beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die tertiären Oxoniumsalze durch Einwirkung stickstoffhaltiger Nichtmetallhaloide auf Halogenalkyle erzeugt werden.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die tertiären Oxoniumsalze im Reaktionsmedium vorliegen.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man im Reaktionsmedium tertiäre Oxoniumsalze in Form von Verbindungen und elektrorhilen Metall- bzw. Nichtmetallhaloide erzeugt, deren Abwesenheit zur Bildung von tertiären Oxoniumsalzen erforderlich ist.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man Halogenalkyl-äther bzw. -ester in Gegenwart von Metall- oder Nichtmetallhaloide verwendet.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man im Reaktionsmedium durch Einwirkung von stickstoffhaltigen Nichtmetallhaloiden oder von Mischungen aus diesen mit Tetrahydrofuran tertiäre Oxoniumsalze erzeugt.

7. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man an der cyclischen Äthyläthyl-Verbindung in Gegenwart von Quarzpartikel, Silica, Kieselsäure, Zinnchlorid oder Zinnfluorid durch Einwirkung von stickstoffhaltigen Nichtmetallhaloiden oder von Mischungen aus diesen in Gegenwart von Tetrahydrofuran tertiäre Oxoniumsalze erzeugt.



Verfahren nach Ansprüchen 1, 3 und 7, dadurch gekennzeichnet,  
man organische Fluorverbindungen mit in Anspruch 1  
Nichtmetallfluoriden verwendet.

Verfahren nach Anspruch 1, 3 und 7, dadurch gekennzeichnet,  
man funktionelle Derivate von Chlorsubstituten  
und 1 Mol einer organischen oder anorganischen  
2 Mol gleicher oder verschiedener organischer  
in Gegenwart von Zusatzstoffen anwendet.

10. Verfahren nach Ansprüchen 1, 3 und 7, gekennzeichnet durch  
die Verwendung von Haloiden und Anhydriden organischer  
Säuren in Gegenwart von Zusatzstoffen.

11. Verfahren nach Ansprüchen 1, 3 und 7, gekennzeichnet durch  
die Verwendung solcher hydrolysefähiger Halogenide,  
streng genommen nicht als Säurehaloide bezeichnet,  
weil die bei ihrer Hydrolyse entstehenden Halogenwasserstoffe  
Anzahl der hydrolysierten Halogenatome entsprechende Anzahl  
abbarer H-Atome enthalten, in Gegenwart von Zusatzstoffen.

12. Verfahren nach Ansprüchen 1, 3 und 7, gekennzeichnet durch  
die Verwendung von Säuren mit schwer vollstetig abbaubaren  
man im Falle der Halogenosäuren die Komponenten, die  
Metalle, bzw. Nichtmetallhaloide und den Halogenwasserstoff  
abspaltung bringen kann.

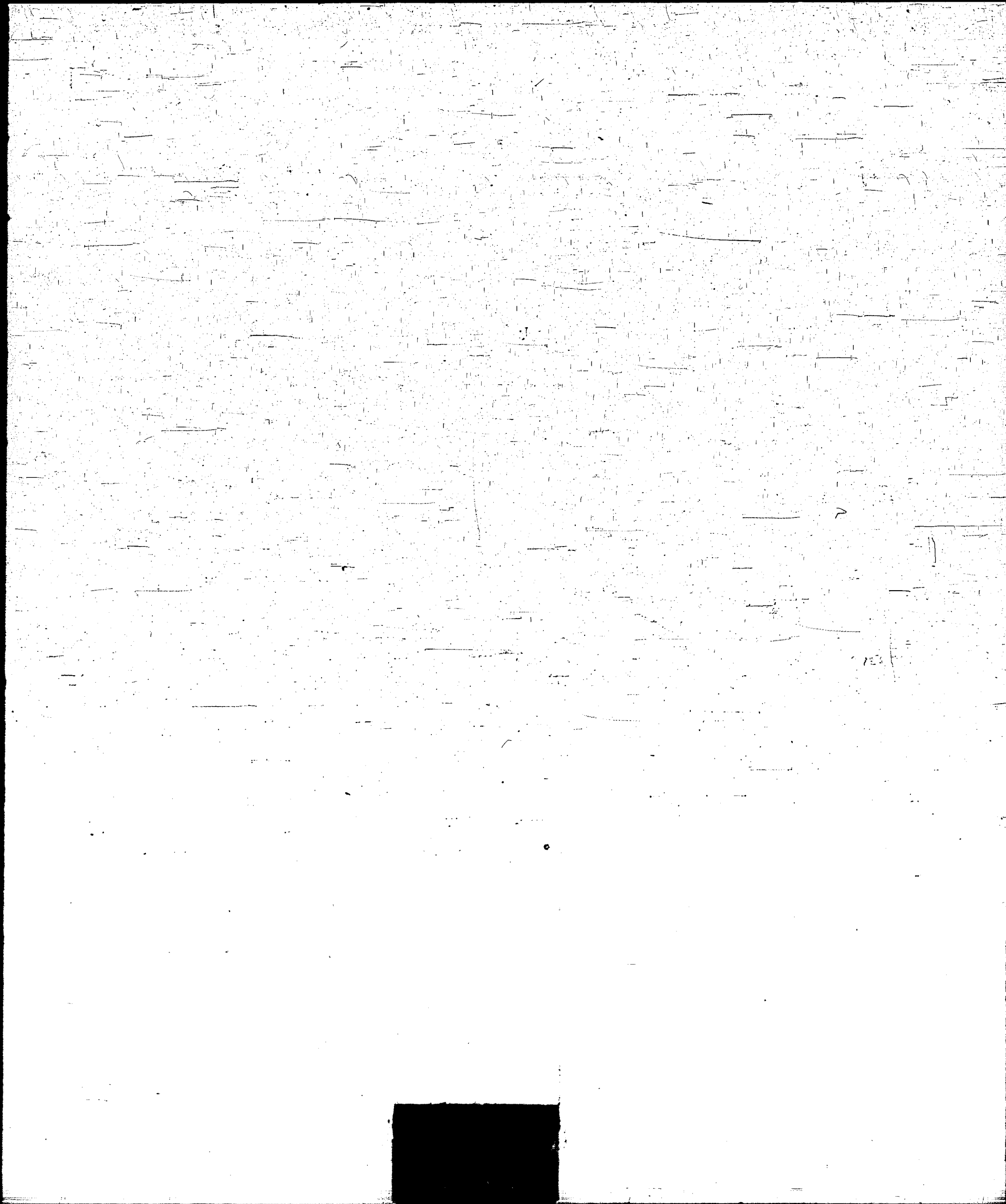
13. Verfahren nach Ansprüchen 1, 3 und 7, gekennzeichnet durch  
die Verwendung von solchen Estern starker Säuren,  
die sich an tertiäre Ammonium- oder Stickstoffatome  
von Säuren, in Gegenwart von Zusatzstoffen.

14. Verfahren nach Ansprüchen 1, 3 und 7, gekennzeichnet durch  
die Verwendung von Diazoniumhaloiden in Gegenwart von



00150





Bag 3414

Target 30/4.17

J. G. Farbenindustrie

Main Offices, Frankfurt



BAG 3414 - TARGET 30/4.17

I.G.FARBENINDUSTRIE  
MAIN OFFICE, FRANKFURT.

Document List.

1. Use of isobutylalcohol synthesis product: Status, 1936.
2. File on Hydrogenation: Address by Dr. Pier, TEA meeting 28 Oct. 1942. Tabulation of historical data on the hydrogenation process. Personal history of Dr. Bergius.
3. Report on Oil Conference Leuna, 17 Dec. 1936.
4. Report on second meeting of group 1, 12 Apl 1940 - Miscellaneous topics and including description of Wickel ovens.
5. Sulfide gas-phase catalysts, especially tungsten sulfide for commercial coal hydrogenation.
6. Report on Ludwigshafen Oil Conference, 25 March 1938: Benzin market, hydrogenation topics, trip to America, coal dust motor, electric arc process.
7. Report on Leuna Oil Conference, 22 Dec. 1937: Benzin market, hydrogenation developments, alloys for high pressure equipment, hydro phant construction, salt coal processing, American oil industry.
8. Report on Ludwigshafen Oil Conference, 20 Feb. 1936: Benzin market, status of hydrogenation, lead tetra ethyl, polymerization.
9. Dr. W. Reppe: Status of new butadiene process, 25 July 1940.
10. Polymerization of low mol. wt. olefines with phosphoric acid at Nerdingen, 20 May 1940.
11. Production of fatty acids by paraffin oxidation. Oppau, May 1937.
12. Mersol as a fat substitute. Dr. von Staden, 17 Feb. 1942.
13. Minutes of meeting on important Chemicals Production. Ludwigshafen, 4 June 1943.
14. Patent applications - Uerdingen 1941-1945.
15. Report on OXO Process, 1940-41.
16. Statistics - Paraffin and Coal Tar Products, 1941-48.
17. Review of Research Group I - Work and Costs, 1935.
18. Production of Kybol (Di-ethyl Benzene) at Schkopau, Ludwigshafen <sup>and</sup> 1941.
19. Summary of I.G. Plants & Processes, Feb. 1942 - History from 1937, Plans through 1945 - Büro Sparte I.
20. Miscellaneous Documents - Huls.

BAG 3414 - TARGET 30/4.17

I. G. FARBENINDUSTRIE  
MAIN OFFICE, FRANKFURT.

Document List.

1. Use of isobutylalcohol synthesis product: Status, 1936.
2. File on Hydrogenation: Address by Dr. Pier, TEA meeting 28 Oct. 1942. Tabulation of historical data on the hydrogenation process. Personal history of Dr. Bergius.
3. Report on Oil Conference Leuna, 17 Dec. 1936.
4. Report on second meeting of group 1, 12 Apl 1940 - Miscellaneous topics and including description of Wickel ovens.
5. Sulfide gas-phase catalysts, especially tungsten sulfide for commercial coal hydrogenation.
6. Report on Ludwigshafen Oil Conference, 25 March 1938: Benzin market, hydrogenation topics, trip to America, coal dust motor, electric arc process.
7. Report on Leuna Oil Conference, 22 Dec. 1937: Benzin market, hydrogenation developments, alloys for high pressure equipment, hydro plant construction, salt coal processing, American oil industry.
8. Report on Ludwigshafen Oil Conference, 20 Feb. 1936: Benzin market, status of hydrogenation, lead tetra ethyl, polymerization.
9. Dr. W. Reppe: Status of new butadiene process, 25 July 1940.
10. Polymerization of low mol. wt. olefines with phosphoric acid at Uerdingen, 20 May 1940.
11. Production of fatty acids by paraffin oxidation. Oppau, May 1937.
12. Mersol as a fat substitute. Dr. von Staden, 17 Feb. 1942.
13. Minutes of meeting on Important Chemicals Production. Ludwigshafen, 4 June 1943.
14. Patent applications - Uerdingen 1941-1945.
15. Report on OXO Process, 1940-41.
16. Statistics - Paraffin and Coal Tar Products, 1941-43.
17. Review of Research Group I - Work and Costs, 1935.
18. Production of Kybol (Di-ethyl Benzene) at Schkopau, Ludwigshafen 1941.
19. Summary of I.G. Plants & Processes, Feb. 1942 - History from 1937, Plans through 1945 - Bare Sparte I.
20. Miscellaneous Documents - Hals.

Use of isobutyl alcohol  
synthesis product - Status, 1936

BAG Target

3414

30/4.17

— /

Abteilung für  
Wirtschaftlichkeitsprüfung  
Dr. v. P. / Sch.  
A.N. Nr. 637.

*Herrn Dr. v. Pongratz*  
Leuna-Werke, den 7. Mai 1936.

B.A.G. Target  
3414 30/4.17

A k t e n n o t i z

Stand und Aussichten der Verwertung der Isobutylölprodukte.

(Vortrag von Herrn Dr. v. Pongratz, gehalten auf der Löko-Sitzung  
am 6. Mai 1936 in Leuna)

In den letzten Jahren konnten die verschiedenen Fraktionen des Isobutylöles in der Qualität soweit verbessert werden, dass denselben eine ganze Reihe von neuen Anwendungsgebieten erschlossen werden konnte.

Die Zusammensetzung des Isobutylöles ist wegen der andauernden Entwicklung des Verfahrens noch Änderungen und Schwankungen unterworfen ohne dass dadurch die Qualität der einzelnen Produkte verändert wird, weshalb exakte und endgültige Zahlen darüber noch nicht angegeben werden können. Zur Zeit werden etwa 1000 Moto Rohisobutylöl von ungefähr folgender Zusammensetzung produziert:

Ungefähre Zusammensetzung u. Produktemanfall von Rohisobutylöl

P r o d u k t	Anteile in Gew. %	Anfall bei einer Produktion von 1000 Moto Rohisobutyl-	
		öl	
<i>Rohisobutylöl</i>	%	<i>1000</i>	<i>1000</i>
Methanol	44,0	4400	55 000
n-Propylalkohol	1,5	150	1 600
Isobutylalkohol	16,0	1600	19 000
Isoamylalkohol	1,0	100	1 200
Fraktion 145-160°	4,0	400	5000
Fraktion 160-220°	2,5	250	3000
Fraktion über 220°	0,5	50	600
Vorlauföl	1,0	100	1 200
Methyläther	1,0	100	1 200

\* = 1000 Moto Rohisobutylöl



Ungefähre Zusammensetzung und  
Produktenanfall von Rohisobutylöl.

	<u>Moto</u>	<u>Jato</u>	
Rohisobutylöl	10.000	120.000	
Methanol	4.400	53.000	
n-Propylalkohol	150	1.800	
Isobutylalkohol	1.600	19.000 = 9.000 Jato	<del>Isoktan</del>
Isoamylalkohol	100	1.200	
Fraktion 145-160°	400	5.000	
Fraktion 160-220°	250	3.000	
Fraktion über 220°	50	600	
Vorlauföl	100	1.200	
Methyläther	100	1.200	

Ffm., den 22.6.36  
Tea-Büro.

BAG Target  
3414 30/4.17

Es soll nunmehr auf die Verwendungsgebiete der einzelnen Isobutylolprodukte näher eingegangen werden, soweit dafür schon eine Verwendungsmöglichkeit besteht oder vorgesehen ist.

Mengenmässig ist Methanol das Hauptprodukt des Isobutylol-Verfahrens. Das wichtigste Anwendungsgebiet für dieses Methanol ist nach entsprechender Reinigung der Zusatz zu Treibstoffen; weiter dient es zur Erzeugung von Methylamin und als Zusatz bei der Extraktion von Braunkohle, in Zukunft auch zum Extrahieren von Phenol aus Teer.

Es wird angestrebt, durch geeignete Reinigungsmethoden das Isobutylmethanol in der Qualität von Rein-Methanol zu gewinnen, um es ohne Einschränkung auch der Verarbeitung auf Formaldehyd, Methylacetat und dergleichen zugänglich machen zu können.

Falls die Isobutylol-Produktion ein derartiges Ausmass annehmen sollte, dass die anfallende Methanolmenge nicht mehr untergebracht werden kann, besteht die Möglichkeit der Rückführung dieses Methanols in den Isobutylolprozess.

Der n-Propylalkohol wird zum Teil im freien Handel verkauft, zum Teil als Lösungsmittel in Wolffen verwendet. Die weit aus grössere Menge des Propylalkohols wird chemisch weiter verarbeitet und zwar auf Propionaldehyd, auf Solbrol in Leverkusen (Ester der p-oxibenzoessäure) und auf Phosphate in Bitterfeld. In letzter Zeit hat die Nekal-Fabrik in Ludwigshafen die Erzeugung von Nekal A, AEM und AS auf n-Propylalkohol umgestellt, die entsprechenden Nekale sind durch Nachsetzung der Bezeichnung "neu" gekennzeichnet.

Bei der weiteren Vergrösserung der Isobutylolproduktion sollte bei den verschiedenen I.G. Stellen der teilweise Ersatz von Athyl- durch n-Propylalkohol ins Auge gefasst werden.

Der Isobutylalkohol wird in erster Linie für technische Versuche zur Herstellung von Isoketon benötigt. Auf die in dieser Richtung bestehenden Pläne wird später noch kurz hingewiesen. Das über Isobutylen gewonnene Diisobutylen findet nach der Verarbei-

tung auf Diisobutylphenol als Komponente für unlösliche Kunstharze in zunehmendem Masse Verwendung. Diisobutylphenol kann vielleicht auch noch als Zwischenprodukt für ein von Höchst entwickeltes fettfreies Waschmittel Bedeutung gewinnen. Isobutylen dient weiter zur Gewinnung von tertiärem Butylalkohol, der zum Teil als solcher verkauft (zur Erzeugung von künstlichem Moschus) z.T. auf Oppanol weiter verarbeitet wird. Bei Herrn Dr. Müller Cunradi wurde im vorigen Jahre ein Verfahren zur Gewinnung eines ganz hochmolekularen Oppanols ausgearbeitet, das nach den bisherigen Untersuchungen als hochwertiger Ersatz für Weichgummi in Frage kommt und diesem in seinen elektrischen Eigenschaften, der Dehnbarkeit usw. weit überlegen ist.

Isobutylalkohol, in diesem Falle auch Isobutyraldehyd, findet weiter Verwendung zur Erzeugung von Diisobutylamin, das in Mainz zu Humectol verarbeitet wird. In Griesheim wird aus Isobutylalkohol das entsprechende Xanthat gewonnen, das dem wichtigsten Xanthate, Äthylxanthat, in der Wirkung um etwa 25% überlegen ist.

Die Ausgabe des auf Basis von Isobutylalkohol erzeugten billigen Plastopals W 50 IB, das in den lacktechnischen Eigenschaften dem analogen Butanolprodukt an die Seite gestellt werden kann, steht bevor; kleine Mengen des Alkohols werden in Form des Phthalates von der Firma Röhm & Haas abgenommen werden.

Aus der Fraktion 106-122° konnte ein Phosphat gewonnen werden, das dem Tributylphosphat hinsichtlich seiner Eignung für die Lackindustrie praktisch gleichwertig sein dürfte und dabei um etwa RM 0,30/kg billiger einsteht; der Ersatz des Tributylphosphates durch das Leunaphosphat bei der Celluloidherstellung ist bereits vorgesehen.

Im Vordergrund sämtlicher auf Basis von Leunalkoholen erzeugten Produkte steht das Polycolvan E, das durch Acetylierung der Fraktion 105-137° (Intrasolvan E) gewonnen wird. Trotzdem dieses billig einstehende Produkt von vielen Verbrauchern als

---

+ die Prüfung des Phosphates wird noch in diesem Monat beendet.

dem Butylacetat gleichwertig anerkannt wird, konnte es noch nicht den erhofften Absatz erzielen, weil verschiedene Hemmungen in Bezug auf dessen unbeschränkten Verbrauch bestanden. Nachdem diese Hemmungen, mit Polysolvan E allgemein im In- und Ausland vorzugehen, nunmehr aus dem Wege geräumt sind, hofft Leuna, dass es in naher Zukunft gelingen möge, den abgesprochenen und angestrebten Absatz von 1800 Tonn Intrasolvan E für die Erzeugung von Polysolvan E zu erreichen.

Bei etwa verstärktem Auftreten von sek. Butylacetat oder ähnlichen Produkten im Auslande dürfte Polysolvan E infolge des billigen Preises in erhöhtem Masse berufen sein, wirksam gegen solche Lösungsmittel ankämpfen zu können.

In der Abteilung von Herrn Dr. Jordan wurde inzwischen festgestellt, dass Intrasolvan E imstande ist, insbesondere bei Verwendung von 85 %igem Butylacetat das Butanol in Lacken praktisch gleichwertig zu ersetzen, was infolge des ziemlich erheblichen Preisunterschiedes in den Gestehkosten von Butanol und Intrasolvan E eine Verbilligung bei der Herstellung von Lacken bedeutet. Als Gegenprodukt von sek. Butylalkohol könnte Intrasolvan E im Auslande Interesse bieten. In kleinen Mengen wird Intrasolvan E als Antischaummittel verkauft und in der Azo-Abteilung in Leverkusen verwendet.

Durch Veresterung von Intrasolvan E mit Glykolsäure wird Polysolvan O gewonnen, das in seinen Eigenschaften dem GB-Ester von Wacker gleichwertig ist.

Bei der Erzeugung von Isobutylalkohol wird eine gewisse Menge Amylalkohol gewonnen, die in erster Linie für die Eigendeckung des I.-G-Bedarfes für die Xanthat- gegebenenfalls auch für die Phthalat-Herstellung dient, darüber hinaus aber auch fallweise zum Verkauf zur Verfügung steht; dabei müsste allerdings auf das neue Lösungsmittel "Solvalin" Rücksicht genommen werden. Der Leuna-Amylalkohol enthält im Wesentlichen die gleichen Komponenten wie der Gärungsamyalkohol, nur sind diese der Menge nach etwa im umgekehrten Verhältnis vorhanden.



Für Isohexyl- und Isoheptylalkohol liegt bisher leider ein ausreichender Absatz noch nicht vor. In diesem Zusammenhang soll hervorgehoben werden, dass wir z.Zt. zwar über eine Chemie der niedrigeren Alkohole (bis zum Amylalkohol) verfügen und weiter eine Chemie der hohen Alkohole (Fettalkohole) entwickelt wurde, dass dies aber für die dazwischen liegenden Alkohole sehr wahrscheinlich nur aus dem Grunde noch nicht der Fall war, weil diese eben in grösseren Mengen zu halbwegs tragbaren Preisen nicht zugänglich waren. Es besteht daher die Hoffnung, dass mit der Zeit auch für die mittleren Alkohole ausreichende Absatzgebiete erschlossen werden und dies umsomehr, da Hexyl- und Heptylalkohol billiger sowohl wie Amyl- als auch die Fettalkohole eintreten.

Durch die abgesprochene Senkung des Verkaufspreises für Polysolvan HS, dem Acetylierungsprodukt der Fraktion 145-160° erhofft Leuna eine Belebung im Absatz dieses Produktes im In- und Ausland.

Eine vorläufige Behebung der Schwierigkeiten bezüglich der Fraktion 145-160° (Intrasolvan HS) erwartet Leuna durch die bevorstehende Ausgabe des neuen Lösungsmittels "Solvalin", das aus 60% Polysolvan E und 40% Polysolvan HS besteht. Die Vorteile dieses lacktechnisch mehr dem Amylacetat als dem Butylacetat ähnelnden Produktes sind:

1. Der gegenüber Butylacetat bessere Verlauf der damit hergestellten Lacke und die Möglichkeit der vermehrten Unterbringung von billigen Niedrigsiedern.
2. Liegt der Gestehungspreis schon jetzt unter dem Gestehungspreis von Butylacetat.
3. Solvalin bietet noch mehr als Polysolvan E die Möglichkeit, in den Lösungsmittel-Markt hineinzugehen, ohne die Butanol-Konvention zu berühren.
4. Solvalin könnte im In- und Auslande auch gegen Amylacetat konkurrieren.

Als Nachteil des Produktes gegenüber Butylacetat ist anzugeben, dass es höhersiedende Anteile enthält und dadurch auch im Geruch in nicht erwünschter Weise beeinflusst wird.

Leuna ist bestrebt, den Geruch der HS- wie auch aller anderen Fraktionen soweit als irgend möglich zu verbessern.

Intrasolvan HS wird in geringen Mengen als Lösungsmittel für Farbstoffe in Leverkusen und in Form der Sulfonate als Stellmittel für Küpenfarbstoffe in Ludwigshafen verwendet.

Auf dem Gebiete der Kunststoffe scheint sich auf Basis von Isohexyl- bzw. Isoheptylalkohol eine Entwicklung anzubahnen.

Ein neues Verwendungsgebiet glaubt Leuna den beiden Alkoholen durch die Herstellung der entsprechenden di- und trimeren Olefine, des Di- und Triisohexylens und der analogen Heptylenverbindungen erschlossen zu haben. Diese hochmolekularen Olefine könnten insbesondere als Ausgangsstoffe für fettfreie Textilhilfs- und Waschmittel dazu beitragen, die Einfuhr von Fettstoffen zu vermindern.

Die Leunaalkohol-Fraktion 100-160° ergibt, mit Phtalsäure verestert, als Palatinol L bei niedrigen Gestehungskosten ein Produkt, das sich in seinen Eigenschaften als Weichmachungsmittel für Nitrolacke von Palatinol C kaum unterscheidet.

Höhere Phtalate scheinen auf Grund bisheriger Versuche Aussichten als Weichmacher in der Lack- und insbesondere in der Kunststoffindustrie zu bieten.

Aus der Rohfraktion 120-160° wird in Ludwigshafen das Mercerisiermittel "Leophen M" erzeugt, dessen Absatz sich am Anfang gut entwickelte, in der letzten Zeit aber leider stark zurückging.

Die Fraktion 160-220° hat sich in längeren Betriebsversuchen als Mattierungsmittel für Viscoseseide anstelle des bisher verwendeten amerikanischen Pineöles bewährt, sodass ein Teil des gegenwärtigen Anfalls dieser Fraktion (in Mischung mit der Fraktion 220-320°) für diese Verwendung vorgesehen werden konnte. Es verdient besonders vermerkt zu werden, dass diese Leuna-Fraktionen zum Teil an die Stelle eines bisher aus dem Ausland bezogenen Produktes treten konnten.

Leuna hat auf Grund der Möglichkeit, Pineöl durch Leunaalkohol-Fractionen zu ersetzen, diese in Griesheim auch auf ihre Eignung als Flotationsschäumer prüfen lassen, wobei sich gleichfalls Aussichten ergaben, anstelle des bisher verwendeten Pineöles wenigstens teilweise Leuna-Alkoholfractionen zu verwenden. Es wäre daher von Interesse, Leunaalkohol-Fractionen als devisensparenden Ersatz überall dort zu versuchen, wo bisher Pineöl oder ähnliche terpenartige Stoffe zur Anwendung gelangen. Wie schon ausgeführt wurde, bleibt Leuna dabei bemüht, der Geruchsfrage der Leunaalkoholfractionen, die noch manchem Verwendungszweck entgegensteht, besondere Aufmerksamkeit zu widmen.

Die Fraktion 220 - etwa 320° enthält die höchstsiedenden Anteile des Isobutylöles und wurde vielfach noch vor kurzer Zeit, ähnlich wie die vorher beschriebene Fraktion, nur als lästiger und übelriechender Ballast des Verfahrens angesehen. Inzwischen wurde auch bei dieser Fraktion erkannt, dass sie zum Mattieren von Viscoseseide vorteilhaft verwendet werden kann. In der Alkaid-Anlage in Leuna ist die Fraktion dauernd als vorzügliches Entschäumungsmittel im Gebrauch. Zurzeit kann der ganze Anfall dieser Fraktion für die angegebenen Zwecke verwendet werden.

Durch Behandeln mit Lauge konnte ein Teil dieser Fraktion in hochmolekulare Carbonsäuren übergeführt werden, die sich sehr gut für die Gewinnung von Lactrocknern (Soligenen) eignen. Leider steht dieser Verwendung z.Zt. noch die Preisfrage und die zu geringen verfügbaren Mengen entgegen.

Für den beim Isobutylöl - wie auch beim Methanolprozess-anfallenden Methyläther wird noch eine Verwendung gesucht, ebenso auch eine geeignete Verwendung für das wesentlich aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestehende Vorlauföl.

In einiger Zeit wird Leuna wahrscheinlich auch über einen Anfall von schätzungsweise 5 Moto Isobutyron (Diisopropylketon) verfügen können.

Über die aus den Leunaalkoholen herstellbaren Aldehyde konnten hochmolekulare Glykolhalbestere und Glykole, weiter hochmolekulare Ketone und Carbinole gewonnen werden. Durch entsprechende Reaktionen könnten gegebenenfalls alle auf Basis von Alkoholen herstellbaren Produkte in den verschiedensten Molekulargrößen erzeugt werden, z.B. diverse Carbonsäuren, hochsiedende Carbonsäureester, wie Chlorameisensäureester, Formiate, Benzoate, Salicylate, weiter Kohlensäureester, hochmolekulare Aether, Urethane, oxäthylierte Alkohole, div. primäre, sek. und tertiäre Amine und dgl. mehr. In Zukunft könnten beim Prozess anfallende, in den hohen Fraktionen enthaltene hochsiedende Alkohole vielleicht auch als Ersatz für Fettalkohole Aussichten haben.

Es soll noch die Möglichkeit erwähnt werden, dass bei Ausführung des in Schweben befindlichen Isooktanprojektes grosse Mengen der verschiedenen Isobutylöl-Produkte anfallen könnten, da zur Erzeugung von Isooktan nur der Isobutylalkohol verwendet werden würde. Wenn man insgesamt eine Produktion von 8000 Tonne Isooktan annimmt - eine solche Grössenordnung wäre möglich - würden dabei grössenordnungsweise folgende Mengen von anderen Produkten anfallen:

Produkt	Tonne
Methanol	32 000
n-Propylalkohol	1 100
Isoamylalkohol	730
Fraktion 145-163°	2 860
Fraktion 160-220°	1 800
Fraktion über 220°	360
Vorlauföl	730



Obwohl bei den Verhandlungen mit den betreffenden Behörden vorgesehen wurde, dass im gegebenen Fall alle neben Isobutylalkohol anfallenden Produkte eine entsprechende Bewertung finden müssen, besteht immerhin ein Interesse daran, schon jetzt zu erwägen, ob bei Ausführung des Projektes nicht vorteilhaftere Verwendungen für die einzelnen Fraktionen als die inzwischen vorgesehenen bzw. vorher angegebenen in Frage kommen.

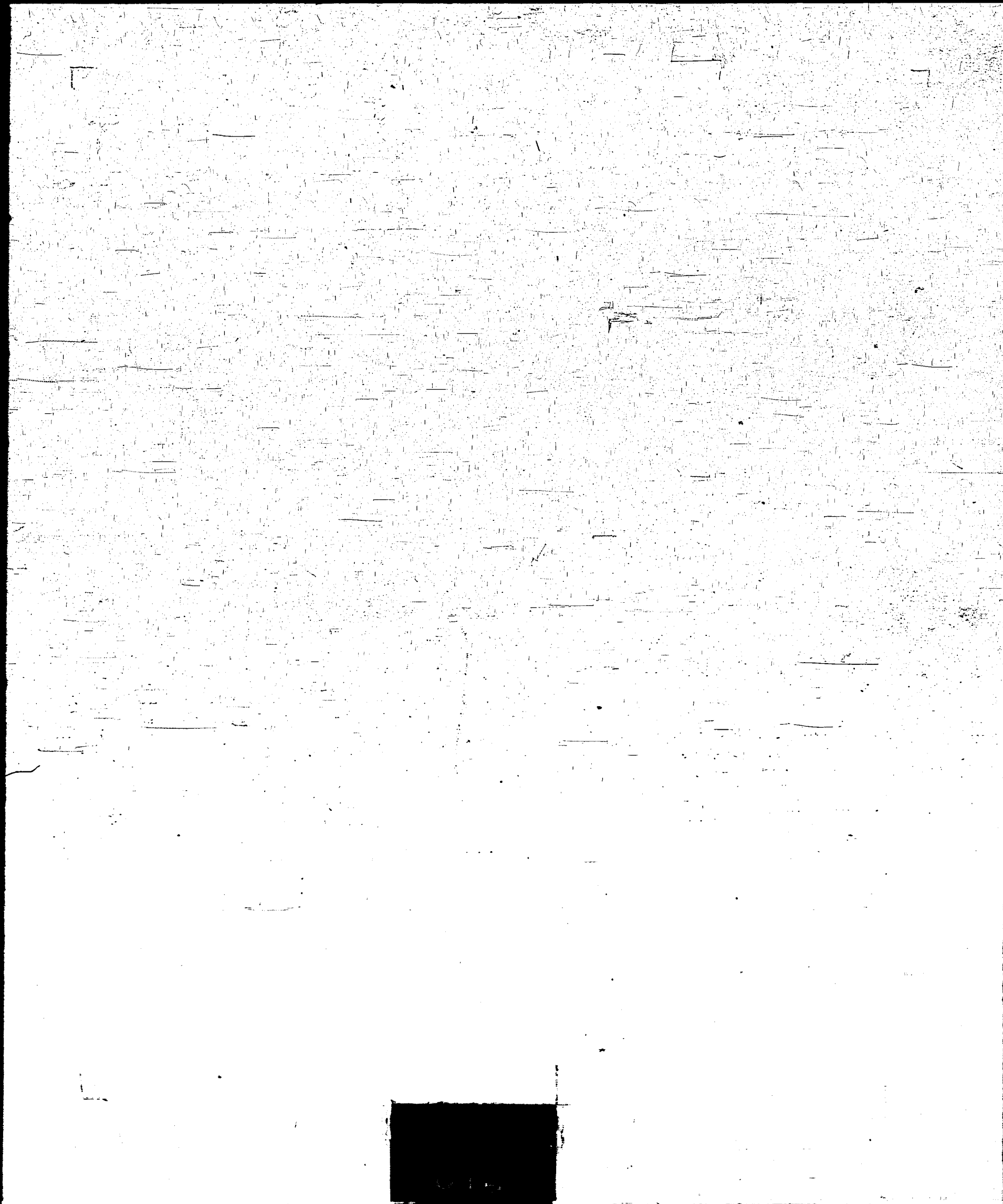
Nach den mit der Behörde abgesprochenen Plänen soll Methanol gegebenenfalls durch eine erhöhte Beimischung als Treibstoff untergebracht, Propyl- und Amylalkohol, soweit kein Bedarf in der I.G. vorliegt, frei verkauft werden. Isohexyl- und Isoheptylalkohol sollen als Isohexan und Isoheptan zu Treibstoffen zugesetzt werden, wenn bis dahin wider Erwarten ihre Verwendung in der I.G. nicht als Ausgangsprodukt für Wasch- oder Textilhilfsmittel sichergestellt werden kann. Die über 160° siedenden Fraktionen sollen gegebenenfalls unserer Hydrierung zugeführt werden.

Zum Schlusse soll noch darauf hingewiesen werden, dass in zwei Jahren die wichtigsten Schutzrechte auf dem Isobutylölgebiet ablaufen, weshalb es umso notwendiger erscheint, die mit diesem Verfahren zusammenhängenden Versuche zu fördern.

Den technischen Fortschritt, der mit der weiteren Entwicklung dieses aussichtsreichen Verfahrens verbunden ist, hat auch Dupont erkannt, wie aus seiner bemerkenswerten Aktivität auf diesem Gebiet hervorgeht- und dies sowohl was die Herstellung als auch die Anwendung von Isobutylölprodukten betrifft. Nach den vorliegenden Informationen beträgt die Produktion von Rohisobutylöl bei Dupont bereits etwa 30 000 Jato.

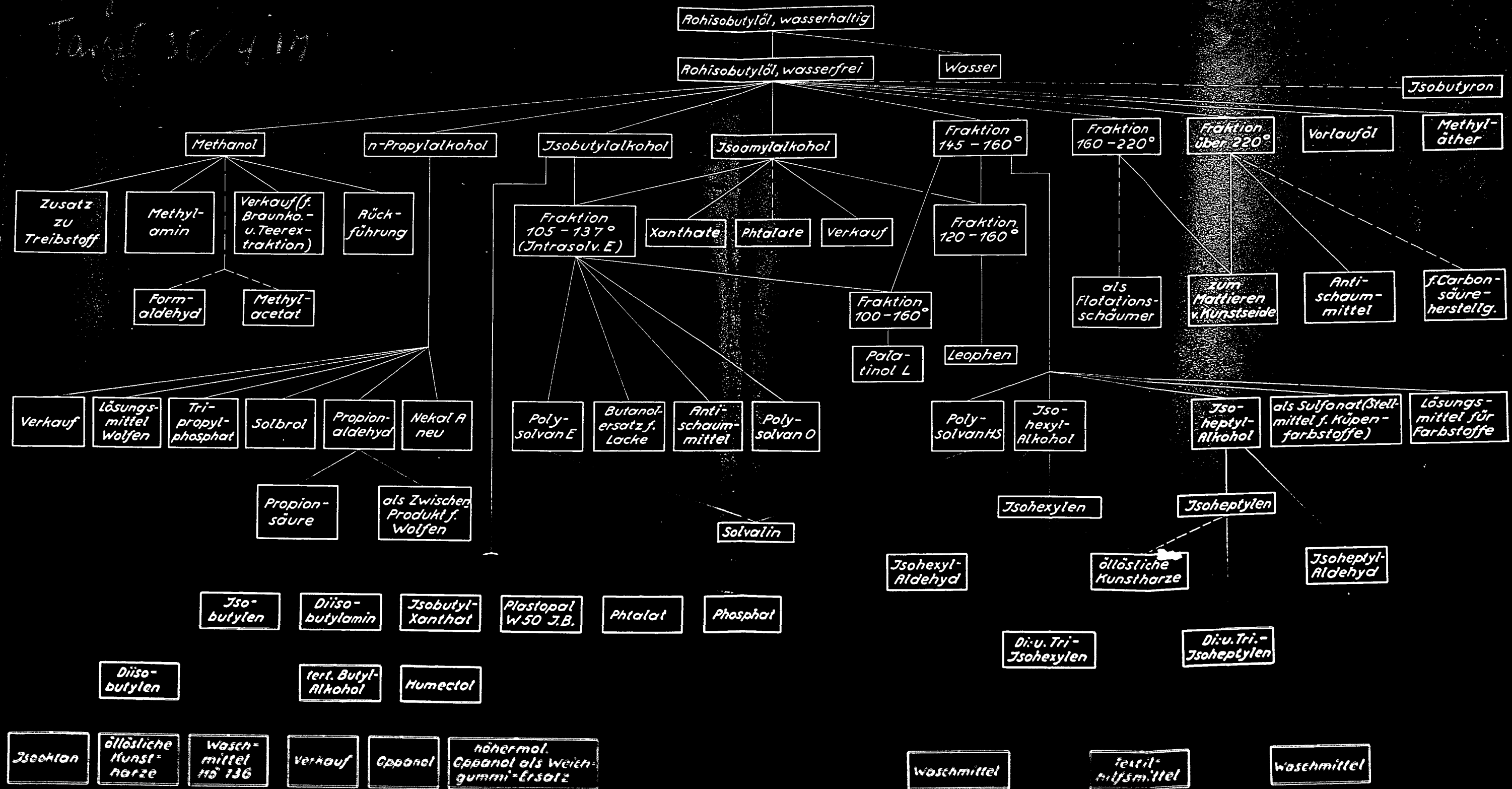
Herrn Dir. Dr. ter Meer, Ffm.,  
• Dir. Weber-Andreas, " "  
• Dir. Dr. Roth, Hb.,  
• Dir. Dr. Struss, Ffm.,  
• Dir. Dr. Kränzlein, Hb.,  
• Dr. Möller, Hb.,  
• Dr. Ambros, Lu.,  
• Dr. Steimmig, Lu.,  
• Dr. Reppe, Lu.,

Herrn Dr. Kessler, Lu.,  
• Dr. Jordan, Lu.,  
• Dir. Dr. Laux, Uerd.,  
• Dr. Finkelstein, " "  
• Dr. Ludwig, Lev.,  
• Dr. Schönburg, Bi.,  
• Dr. Rieche, Wo.,  
• Dr. Wietzel, Lu.,  
• Dir. Horstmann, Ffm.



Aug. 31/47  
Tafel 30/4.17

# Verwertung der Isobutylöl-Produkte.



File on hydrogenation;  
Address by Dr. Pier, T E A  
meeting, 28 Oct. 1942;  
Tabulation of historical data  
on the hydrogenation process;  
Personal history of Dr. Bergius.

BAG Target  
344 3574.17 — 2

0169



Kurzes Referat des Vortrages von Dr. M. Pier  
auf der TEA-Sitzung in Frankfurt a.M. am 28. Oktober 1942:

"Entwicklung der Methanol-Synthese und der katalytischen  
Hochdruckhydrierung anschliessend an die Ammoniaksynthese  
bis zum heutigen Stand."

Nach ersten Druckversuchen und Berechnungen über die Kohlenoxyd-Wasserstoff-Reaktionen vor dem Weltkrieg im Nernstschen Laboratorium gelang Dr. Pier im Ammoniaklaboratorium der BASF., bei der die technische Ammoniak-Synthese sowie Vorarbeiten mit Kohlenoxyd-Wasserstoff ausgeführt waren, 1923 nach wenigen grundsätzlichen Versuchen die Hochdrucksynthese von Methanol. Mit Hilfe von Katalysatoren wurde bei einer Temperatur von etwa 400° zuerst bei 1 000 und dann bei 200 atm ein praktisch quantitativer Umsatz des Wassergases zu Methanol erreicht. Innerhalb eines halben Jahres wurde die Synthese von der Auffindung im Laboratorium über den halbtechnischen Versuch in technischem Maßstabe verwirklicht. Infolge der Franzosenbesetzung des Werkes Ludwigshafen-Oppau wurde die Produktion nicht dort, sondern in Leuna aufgenommen. Gleichzeitig wurde die Isobutyl-Synthese gefunden. Auf beiden Synthesen, deren Kostenentwicklung günstig verlief, baute sich eine umfangreiche Entwicklung von Kunststoffen, Treibstoffen, Waschmitteln, Lösungsmitteln und anderen wichtigen Produkten der organischen Chemie auf.

Im Anschluss an die Methanol-Synthese wurde die Hochdruckhydrierung von Kohle und Öl zu Benzin mit giftfesten Katalysatoren verwirklicht. Der grundlegende Versuch, der unter Verwendung eines schwefel-festen Molybdän-Katalysators aus 1 Vol. Teil Braunkohlen-Generatorsteer 1 Vol. Teil Benzin lieferte, gelang im Januar 1925. Es folgte die Erkenntnis, dass das Verfahren in zwei Stufen, die Sumpfhase und die Gasphase, zerlegt werden muss, um genügende Kontakthaltbarkeit und technische Durchsätze zu ermöglichen.

Mitte 1926 wurde aufgrund von kleinen, kontinuierlichen und halb-technischen Versuchen beschlossen, eine Grossversuchsanlage für 100 000 to/Jahr Benzin in Leuna zu bauen, die schon am 1. April 1927 in Betrieb genommen wurde. Sie hatte ausser mit Problemen in der Aufheizung und der Regeneration, bei der Beschaffung von Hochdruckmaterialien u. dergl., besonders in der Sumpfhase und bei der Rückstandsaufarbeitung mit grossen Schwierigkeiten technischer Art zu kämpfen, die 1929 bis 1932 zur Umstellung von der unmittelbaren Kohlehydrierung zur Teer- und Ölhydrierung führten. Infolge der technischen Schwierigkeiten und der erforderlichen hohen finanziellen Zuschüsse drohten mehrfach in dieser Zeit der wirtschaftlichen Depression die vollständige Abstellung. 1932 war die unmittelbare Kohlehydrierung durch Verbesserung des Abbaus und dadurch bedingte erhebliche Verkleinerung der Rückstandsaufarbeitung technisch gelöst. Man wagte mit Erfolg ihre Neueinführung. Mit dem Jahre 1933 kam die Produktionserhöhung auf 300 000 to, ab 1940 nochmals auf das Doppelte. Es gelang dies ohne Kammer-Neubau; die ursprünglich vorausgerechneten Kosten wurden erreicht.

Gleichzeitig entstanden ab 1934 in allen Teilen Deutschlands neue Hydrierwerke, die teils Braunkohlenteer und Braunkohle, teils Steinkohle, daneben auch Steinkohlenteer und Erdöl, verarbeiten. Denn inzwischen war auch die Steinkohlehydrierung durchgearbeitet und in zwei Grossversuchen in Ludwigshafen, 1932 mit englischer Kohle und 1934 für das Hydrierwerk Schelven, die technischen Unterlagen geschaffen worden. Um den Kreis der Rohstoffe zu erweitern und die Asphalt-Verarbeitung zu vervollständigen, wurde die Sumpffphasehydrierung bei 700 atm entwickelt. Ausser Benzin werden Dieselöl, Schmieröl und Paraffin, insbesondere in den Braunkohle- und Braunkohlenteer-Anlagen, Heizöl, besonders in den Steinkohle- und Pech-verarbeitenden Werken hergestellt.

Für die technische Durchführung des Verfahrens waren nicht allein verfahrensmässige Verbesserungen, sondern auch die technische und apparative Durchbildung und Vereinheitlichung, die Entwicklung widerstandsfähiger Stähle gemeinsam mit der Stahlindustrie, die Entwicklung neuer Maschinen und Messinstrumente, mitentscheidend.

Die Hydrierung wurde im Konkurrenzkampf gegen das Fischer-Verfahren, die Kohleextraktion und ähnliches, die breite Basis für die deutsche Treibstoffversorgung. Besonders liefert sie praktisch das ganze Fliegerbenzin.

Auf dem Fliegerbenzin-Gebiet ging die deutsche Entwicklung grösstenteils andere Wege als sie in den ölreichen Ländern beschritten wurden. Isooktan wird synthetisch aus Kohlenoxyd-Wasserstoff über das Isobutylöl hergestellt und ausserdem wie das Alkyloktan aus den Hydrierabgasen gewonnen. Die Hauptmenge der heute verwendeten Hochleistungskraftstoffe besteht jedoch aus aromatenreichen Benzinen, die nach dem DHD-Verfahren hergestellt werden. Über die Herstellung und Eigenschaften der Fliegerbenzine wurde eingehend berichtet.

Mit dem DHD-Verfahren können besonders aromatenreiche DHD-Produkte erzeugt werden, aus denen z.B. Toluol gewonnen werden kann. Es ist möglich, mit der Steinkohlehydrierung wesentlich mehr Toluol zu erzeugen, als bei der Verkokung. Ähnlich kann man aus den Hydrierprodukten auch Phenol gewinnen.

Einen besonderen Hinweis für die Bedeutung der Steinkohlehydrierung als Rohstoffbasis für die Chemie geben die bei der heutigen Fahrweise beim Abbau der Kohle in hoher Reinheit anfallenden festen Aromaten. Es zeichnen sich auch Zusammenhänge zwischen diesen zyklischen Aromaten und den Asphalten ab. Die festen Aromaten sind durch ihre symmetrische Struktur gekennzeichnet, wie Pyren, Coronen, Homologen des Pyrens, Carbazol und Benzperylen. Die in der Anlage aufgeführten Proben sind die Ergebnisse der ersten Tastversuche.

Da der Anteil der I.G. an der Treibstoffherzeugung verhältnismässig klein ist und sich, abgesehen von einer Beteiligung an Pölitz, auf die Braunkohle beschränkt, wurde schon seit 1933 wiederholt darauf hingewiesen, dass die Steinkohle für die Chemie noch interessanter ist als die Braunkohle und vor allem als das Erdöl. In Leuna hat es sich gezeigt, dass der Wert der chemischen Produkte, die neben Treibstoff aus der Braunkohle gewonnen werden, dauernd ansteigt. Es ist zu bedauern, dass die I.G. nicht auch bei der Steinkohle wie bei der Braunkohle die erste Hydrieranlage selbst errichten konnte, zumal sich die Gestehkosten in Scholven - auch ohne Anschluss an ein Stickstoffwerk - günstig entwickelt haben. Noch heute ist die Verwertung

der chemischen Nebenprodukte der Steinkohlenhydrierung für die chemische Industrie dringend. In Anlehnung an das Stickstoffwerk Oppau wäre die billigste und eisensparendste Errichtung einer Anlage von verhältnismässig bescheidenem Umfang möglich, in der die Probleme der Steinkohlehydrierung im Zusammenhang mit den Versuchen gefördert werden könnten. Von ganz besonderem Wert wäre die enge Zusammenarbeit mit den Laboratorien in Ludwigshafen und Oppau, die die grösste Möglichkeit und die sicherste Gewähr für eine chemische Ausnutzung der Steinkohlehydrierung bietet.

BAG Target

3414 30/4.17

0172

Anlage

Verzeichnis der Proben

von der TEA-St. und in Frankfurt a.M.

am 28.10.1942.

I.) Feste Aromaten aus der Hydrierung, insbesondere der Steinkohle:

1. Carbazol
2. 1,2-Dihdropyren
3. symmetrisches Hexahdropyren
4. Pyren
5. 4-Methylpyren
6. 4,9-Dimethylpyren
7. 1,12-Benzpyren
8. Non-Coronen subl.
9. Coronen
10. Chrysoen des Coronens
11. Perhydriertes Coronen
12. Phosphoreszierende Substanz auf Coronen-Basis

II.) Produktproben:

- a) aus der Steinkohlenhydrierung
- b) aus der Braunkohlenhydrierung
- c) aus der Erdölhydrierung

III.) Kontaktmuster

IV.) Proben aus der Erdölverarbeitung mit dem Propanverfahren und anschließender Extraktion.

BAG Tact t

34 3 2 14.17

0173



	BERGIUS	I. G.	FISCHER-TROPSCH-RUHRCHEMIE
<u>1910</u>		BOSCH NH <sub>3</sub> technisch	
<u>1911</u>	H <sub>2</sub> an Kohle- u. Erdöl unter Druck		
<u>1912</u>			
<u>1913</u>	8.8.P.A. H <sub>2</sub> + Steink. u. Druck	7.3. P.A. Verschied. org. Verb. aus Wassergas	
<u>1914</u>	24.12.P.A. Anw. v. Vert. M.	Sept. NH <sub>3</sub> - Fabrik Oppau	
<u>1915</u>			
<u>1916</u>			
<u>1917</u>		29.4. NH <sub>3</sub> - Fabrik Merseb.	
<u>1918</u>			
<u>1919</u>			
<u>1920</u>			
<u>1921</u>			
<u>1922</u>			2.11.P.A. Synthol a. Wassergas. Hoher Druck.
<u>1923</u>	Kontin. Kleinversuche	16.1. Methanol 1000 atm 1.7. " Leuna i. Betr.	
<u>1924</u>	Grosvers. Rheinau.	Lu. Kontin. Vers. z. Druck hydr. Kohlentee	
<u>1925</u>		14.3.P.A. Druckhydr. in 2 Stufen	21.7.P.A. Benzin usw. aus Wassergas
<u>1926</u>		18.6. Beschl. z. Grosbau	1.11.P.A. drucklos oder bei 10 atm.
<u>1927</u>		1.4. Leuna 100 000 t Anl. im Betrieb	
<u>1928</u>	Rheinau stillgel. Duisb.-Meiderich i. Bau		
<u>1929</u>			
<u>1930</u>	Duisb.-Meid. stillgel.	Erstes Leuna-Fliegerbenz	9.12.P.A. Mehrstoffkatalysatoren
<u>1931</u>			
<u>1932</u>		Techn. Entwickl. abgeschl. Letzter Grosversuch.	
<u>1933</u>		Leuna Kohlehydr. endgült. in Betrieb	

Tea-lürr 4.11.42 Sch

### Zeitliche Entwicklung des I.G.-Hydrier-Verfahrens

(einschl. der wichtigsten Daten der Arbeiten von BERGIUS und FISCHER-TROPSCH-RUHRCHEMIE)

1910-1923

Tafel I

	BERGIUS	I.G.	FISCHER-TROPSCH-RUHRCHEMIE
1910		Carl Bosch führt die AMMONIAKSYNTHESE in die Technik ein	
1911	Erste Versuche, unter Druck Wasserstoff an Kohle u. Erdöl anzulagern		
1913		7.3. Patentanmeldung über katalytische Umsetzung von Wassergas zu verschiedenen organischen Verbindungen	
	8.8. Erste Patentanmeldung über Hydrierung von Steinkohle mit Wasserstoff unter Druck		
1914	24.12. Patentanmeldung über Anwendung von Verteilungsmitteln	Sept. Ammoniakfabrik Oppau in Betrieb	
1916	Bau der Versuchsanlage in Rheinau	19.5. Ammoniakwerk Merseburg (Leunawerk) Baubeginn 29.4. In Betrieb	
1917			
1921	Halbtechnische Versuche über Druckhydrierung von Öl in flüssiger Phase und Großversuche über Erdölhydrierung		Versuche über die Bildung von Formiaten aus Kohlenoxyd und ihre thermische Zersetzung zu flüssigen Treibstoffen
1922		Ludwigshafen, Bau 35: Laboratoriumsversuche zur katalytischen METHANOLSYNTHESE aus Wassergas unter Druck in Abwesenheit von Eisen	2.11. Erste Patentanmeldung: Herstellung von Synthol aus Wassergas unter hohem Druck
1923	Kontinuierliche Kleinversuche über Druckhydrierung von Kohle	16.1. Reines Methanol aus Wassergas mit Zinkoxyd als Katalysator bei 1000 atm 15.5. Erster halbtechnischer Versuch. Besetzung des Werkes Ludwigshafen durch die Franzosen 1.7. Methanolfabrikation in Leuna. Störungsloser Betrieb.	

### Zeitliche Entwicklung des I.G.-Hydrier-Verfahrens.

(einschließlich der wichtigsten Daten der Arbeiten von Bergius und Fischer-Tropsch-Ruhrchemie.)

1924-1932

Tafel II

	BERGIUS	I.G.	FISCHER-TROPSCH-RUHRCHEMIE
1924	Halbtechnische Versuche und kurze Großversuche über Druckhydrierung von Kohle und Teer in Rheinau.	Kontinuierliche Versuche zur DRUCKHYDRIERUNG von Kohle und Teer in Ludwigshafen:	
1925		Jan. 1 Volumen Braunkohlenteer gibt 1 Volumen wasserklares Benzin. 14. 2. Erste Patentanmeldung über schwefelfeste Katalysatoren. 14. 3. Patentanmeldung über Druckhydrierung von Kohle, Teer, Erdöl in zwei Stufen zu Benzin.	21.7.25, 1.11.26 Erste Patentanmeldungen: Kohlenwasserstoffe (Benzin, Gasöl und Paraffin) aus Wassergas, drucklos und bei Drucken bis 10 atm
1926		Halbtechnische Versuche in Ludwigshafen. 18.6. Beschluß, in Leuna eine Großversuchsanlage für 100 000 t/Jahr Benzin aus Braunkohle zu bauen. 13.7.	
1927		1. 4. Erstes Leunabenzin.	
1928	Einstellung der Druckhydrierungsversuche in Rheinau. Versuchsanlage in Duisburg-Meiderich im Bau.	Technische Weiterentwicklung in Leuna und Ausbau des Verfahrens in Ludwigshafen. Weitere Katalysatorentwicklung. Wirtschaftskrise.	
1930	Stilllegung der Versuchsanlage Duisburg-Meiderich.	Erstes Leuna-Fliegerbenzin an Lufthansa	9.12. Patentanmeldung über Mehrstoffkatalysatoren.
1931		30.1. Patentanmeldung über hochaktive Sulfidkatalysatoren. Halbtechnischer Versuch zur Benzinerzeugung aus Steinkohle in Ludwigshafen.	
1932		Technische Entwicklung der Herstellung von Leunabenzin grundsätzlich abgeschlossen.	

0175

# Zeitliche Entwicklung des I.G. Hydrier-Verfahrens

Tafel III

	VERSUCHS-ARBEITEN	I. G.	
		TECHNISCHE ENTWICKLUNG	Sonstige Hydrierwerke GRÜNDUNG
			INBETRIEBNAHME
1933	Erneute Steinkohleversuche unter Einschluß der Gewinnung von Aromaten. Schwerbenzolraffination.	Produktionssteigerung in Leuna. Gasphasekontakt 5058 in Leuna.	<p style="text-align: center; font-size: 2em; opacity: 0.5;">Benzin</p> Brabag (Baudirektion der Brabag in Leuna)  Hydrierwerke Scholven A.G.
1934	Feste Aromaten aus Steinkohle. Verdünnte Gasphasekontakte.	Leunapropan-Gewinnung Steinkohlegroßversuch in L'hafen. In Leuna Eisen statt Molybdän in Sumpffphase.	
1935	Verstärkung der Versuche zur Fliegerbenzinherstellung.		
1936	TTH-Verfahren. 700 atm-Sumpffphase mit Kohle.	Aufnahme der laufenden Fliegerbenzinherstellung in Leuna.	Ruhrl G. m. b. H. Gelsenberg Benzin A.G. (Mineralölbau-Gesellschaft m. b. H.) Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff A.G. Hydrierwerke Pölitz A.G.
1937	700 atm-Sumpffphase mit Ölrückständen. Wickelöfen. Katalyt. Kracken.	Verdünnte Gasphasekontakte, zuerst in Leuna, dann in Böhlen, Scholven etc.	
1938	Druckdestillation. Neue Aromatisierungskontakte.		
1939	DHD-Versuche. Toluolgewinnung.	Aromatisierungsgroßversuch in Ludwigshafen.	Oberschlesische Hydrierwerke A.G.  Zeitz Nordstern
1940	Sparmetallarme Kontakte. Alkylierung in Leuna und L'hafen.	DHD-Großversuche in L'hafen.	Sudetenländische Treibstoffwerke A.G.  Lützendorf Pölitz  Wesseling
1941	Elektrodenkoks.	Heizölgroßversuch in L'hafen. DHD-Anlage Ludwigshafen in Betrieb genommen.	
1942		HF (= DHD) Anlage Moospierbaum in Betrieb	

017E

*Kohle*  
Aktennotiz über Hydrierung

~~SECRET~~

Die erste Versuchsanlage wurde in Ludwigshafen im Jahr 1924 im Bau 35 errichtet.

In der achten Tea-Sitzung am 4.2.1926 berichtete Geheimrat Bosch zum ersten Mal kurz über den Stand der Kohlehydrierung und stellte einen zusammenfassenden Vortrag in Aussicht. Er lud dann im Anschluss an die Tea-Sitzung vom 13.7.1926 in Frankfurt/Main zum 15. Juli nach Ludwigshafen-Oppau

zu einer Besichtigung der Versuchsanlage ein. Dr. Pier hielt einen einleitenden Vortrag und zeigte die Versuchsanlage. Beim Mittagessen hielt Geheimrat Bosch eine kurze Ansprache, die nur aus 2 Sätzen bestand. Er sagte wörtlich: "Nun haltet Euer Maul über das, was Ihr heute gesehen habt". Im Anschluss wurde die erste Fabrikationsanlage für eine Jahresleistung von 100.000 t mit grösster Beschleunigung in Leuna gebaut und im April 1927 in Betrieb genommen. Für diese Anlage wurden 1926 und 1927 RM 26,6 Millionen Kredite bewilligt und weiterhin wurden über Versuche auf Neuen Gebieten in den Jahren 1926/1931 RM 264 Millionen zu Lasten der Hydrierung abgebucht.

Ende 1929 wurden die Grossversuche ~~in~~ in Merseburg abgebrochen.

Am 7.4.1932 berichtete Dr. Schneider in der Stickstoff-Sparten-Besprechung in Ludwigshafen über die inzwischen erzielte Verbesserung des Kohleabbaues von 60 auf 95%. Er schlug einen letzten Grossversuch vor, der bis zum Anlaufen RM 375.000.- und für die 6 Monate seiner Durchführung monatlich RM 170.000.- Betriebskosten erfordern sollte. Dieser letzte Versuch führte dann im Jahre 1933 zum endgültigen Erfolg.

BAG Tarif t  
34.4 3/14.17

*J. P. [Signature]*

\* Die Kosten einreicht.  
Haben an Capon waren  
mit 46 Mill. veranlagt,  
es wurden aber nur  
die 27,6 eingereicht.

Tea-Büro A  
27.10.42 Sch.

017



B e r g i u s Friedrich, Carl, Rudolf

Dr. phil.

Dr. rer. nat. h. c.

(Univ. Heidelberg 1927)

geb. am 11.10.1884 in Goldschmieden b. Breslau.

(Vater Heinrich Bergius war Besitzer einer chemischen Fabrik in Goldschmieden (Verarbeitung von Bauxit auf reine Tonerde), etwa 10 km. von Breslau; Die Mutter war die Tochter des Altphilologen Haase in Breslau).-

Schule:

Realgymnasium am Zwinger in Breslau.  
Nach der Reifeprüfung zunächst als Volontär mit praktischen Arbeiten im Eüttenwerk "Friedrich Wilhelmshütte" in Mülheim a. d. Ruhr beschäftigt.-

Hochschulen:

Anschliessend Studium der Chemie a. d. Univ. Breslau bei Ladenburg, Abegg u. Herz.  
1905 nach Ableistung des militärischen Dienstjahres zur Univ. Leipzig zu Hantzsch.-  
1906 Doktorarbeit "Über absolute Schwefelsäure als Lösungsmittel".  
1907 Dr. phil in Leipzig.

1907-1909

2 Semester wissensch. Arbeiten bei Nernst in Berlin

1909

1 " " " bei Haber in Karlsruhe.

Arbeiten über chemisches Gleichgewicht bei Gasreaktionen u. Ammoniaksynthese.-

Ab 1909 eigene Untersuchungen an der T.H. Hannover im Institut für physikalische Chemie bei Max Bodenstein.-  
Hochdrucktechnische Arbeiten (Drucke bis 300 at.).

1910

Einrichtung eines Privatlaboratoriums in Hannover mit Werkstätten u. Arbeitsräumen für grössere Versuche.

1910

Problem der Umwandlung der schwereren Anteile des Erdöls in Benzin in Gegenwart von hochkomprimiertem Wasserstoff. Begünstigung der Reaktionen durch Zusatz metallischer Verbindungen z. B. Eisenoxyd.

1912

Konstruktion einer Drehbombe.-

Zur Erzielung besserer Rührresultate Verwendung von vertikalen Gefässen, die der Wasserstoff von unten nach oben durchströmt u. die heute von der J.G. für die Benzingerinnung aus Oel u. Kohle in grossem Masstabe verwendet werden (S. Nobelvortrag).-

1913

1-tes Patent über die Hochdruckhydrierung von Oelen (Die Durchführbarkeit der Reaktion war experimentell schon längere Zeit vorher festgestellt)

Bereits 1910 Problem der chemischen Zusammensetzung der Kohle.

Beobachtungen u. Arbeiten über die Umwandlung von Torf in Fettkohle.

Überführung dieser Kohlen in Gegenwart von Wasserstoff unter hohem Druck u. bei Temperaturen von etwa 400 Grad in Oele.

Übertragung der Versuche auf natürliche Kohle, -- mit praktisch gleichem Resultat.-

BAG  
38 x  
18.11.17  
30.4.17

017E

Herbst 1913

Patentanmeldung "V.z.H. von flüssigen u. löslichen Verbindungen aus Kohle" (= Kohleverflüssigungspatent).  
Einspruch durch das von Emil Fischer 1913 gegründete u. von Franz Fischer geleitete "Kaiser Wilhelm-Institut für Kohleforschung" in Mülheim a.d. Ruhr.-  
Das Patent wurde trotzdem erteilt.  
Der Streit zwischen Bergius u. dem Forschungsinstitut wurde aber erst nach 9 Jahren beigelegt, als Fr. Fischer nach Mannheim kam, wo Bergius das Verfahren in einer Anlage in Mannheim-Rheinau praktisch-technisch, wenn auch in kleinem Masstabe ausgebaut hatte.-

1923 lehnt Karl Bosch, J.G.-Farbenindustrie das Bergius-sche Verfahren als undurchführbar für den Grossbetrieb ab, -- um es 3 Jahre später für die J.G. -Farben zu kaufen.-

1914

Die Entwicklung einer technischen Grossapparatur für die praktische Durchführung der Hydrierung tritt in den Vordergrund.

Da die Beschaffung der erforderlichen bedeutenden Mittel nicht leicht war, nahm Bergius einen Vorschlag des Leiters der Theodor Goldschmidt-A.G. in Essen an, sein Laboratorium aus Hannover in das Essener Werk zu verlegen. Einige Zeit später trat Bergius in die Leitung der Gesellschaft ein.-

Übergang von Laboratoriumsapparaten auf halbtechnische Apparate ( Patentschutz).

Überführung der Kohle mit dem dickflüssigen Rückstand des Kohlenoels in eine pastenartige Substanz zwecks Einpressung in die Hochdruckapparatur ( Heute noch im Grossbetrieb unentbehrlich).

1914/15.

Übergang von Apparaturen mit 200 ccm Inhalt auf Solche mit 40 Liter Inhalt.-

1914

In Mannheim-Rheinau Bau einer Apparatur mit einem Hydriergefäss von 4000 Litern Inhalt.  
Fernsteuerung der Apparaturen.

1921

20<sup>tato</sup> Oelhydrierung; einige Zeit später Feststellung, dass auch Kohlehydrierung in technischem Masstabe durchführbar war.-

Gefolgschaft von etwa 100 Mitarbeitern.-

Einspannung neuer Unternehmungen für die Mitarbeit an der Entwicklung der Hydrierung.- Neben Deutschen Gruppen wurde die Mitwirkung des Shell-Trustes u. einer Reihe von Unternehmungen der englischen Kohlenindustrie gewonnen.-

1927.

In einem Vortrag am 28.3.1930 sagt Bergius zum Schluss:

" In Tausenden von systematischen Versuchen wurden in den Laboratorien die Reaktionsergebnisse von mehr als hundert verschiedenen Sorten von Steinkohlen, Braunkohlen, Teeren u. Erdoelen der verschiedensten Herkunft u. Länder festgestellt, bis nicht nur die laboratoriumsmässige, sondern auch technische Durchführbarkeit der Hydrierung von schweren Erdoelrückständen, Braunkohlenteeren, Braunkohle u. Steinkohle bewiesen war.

Mit diesem Ergebnis wurde dann im Jahre 1927 die Forschungs- u. technische Organisation der Kohlenhydrierung von Bergius aufgelöst und die J.G.-Farbenindustrie übernahm die Entwicklung des Verfahrens im ~~grossindustriellen~~ grossindustriellen Massstab. - "

Der Nobelvortrag<sup>+)</sup>  von Bergius schildert die Hand in Hand mit den Laboratoriumsversuchen laufende Arbeit an der technischen Hochdruckapparatur der Jahre 1916-1927, - u. schliesst:

" Wie ich schon anfänglich erwähnte, haben wir uns nicht systematisch befasst mit dem Einfluss von Katalysatoren auf die Hydrierung der schweren Oele u. der Kohle. - In der Badischen Anilin- und Sodafabrik wurden, als unsere Arbeiten sich dem Abschluss näherten, die schönen Untersuchungen über die Einwirkung verschiedener Katalysatoren auf diese Hydrierungsprozesse durchgeführt, und in Verfolg dieser Arbeiten ergab sich dann die Gestaltung der Hydrierungsprozesse, wie sie in den Werken der J.G.-Farbenindustrie betrieben werden. "-

Kapitel IX behandelt die " kaufmännische Arbeit der Geldbeschaffung". - Es enthält daneben folgende technisch interessanten Daten und Angaben:

1911 Aufnahme der Beziehungen zu Th. Goldschmidt A.G. in Essen; zunächst Mitarbeiter, dann 1914 Vertragsverhältnis u. später Eintritt in die Leitung des Werkes. -  
Verzeichnis der eingereichten Patentanmeldungen 1911-1913. -  
Darunter: 9.8.1913 " Kohleverflüssigung". -  
Nennung der verschiedenen Mitarbeiter. -

1917 Gründung des "Konsortiums für Kohlechemie". - Beteiligt waren:

Th. Goldschmidt mit	5 Mill. RM.
Robert Friedländer mit	2 "
Fürstl. Henckel-Donnersmarck-Konzern	23 "
	<hr/>
	30 Mill.

Es folgte die Gründung der "Erdoel-u. Kohleverwertungs-Aktiengesellschaft" = "EVAG" durch das Konsortium; Leitung Bergius u. ein kaufmännischer Mitarbeiter. -

Aus der Fabrik in Mannheim-Rheinau wurde im Rahmen des Konsortiums eine selbstständige Gesellschaft, die "Deutsche Bergin-Aktiengesellschaft für Kohle-u. Erdöl-Chemie" = "DEBERG". - Bergius stand als technischer Leiter an der Spitze u. ~~behalt~~ behielt diese bis zum Jahre 1927. -

Ab 1919 folgten, - infolge der Inflation in Deutschland, - eine grosse Zahl von Verhandlungen u. Verträgen mit Gesellschaften u. Interessenten in Holland und England, die für die Weiterführung -u. Entwicklung entscheidend waren.

1923 Unstimmigkeiten in dem oben erwähnten Konsortium. -

1925 Schwierigkeiten durch Th. Goldschmidt u. dessen Ausscheiden. -

Bau einer Hydrieranlage in Meiderich bei Duisburg durch die Gesellschaft für Teerverwertung (Leiter Dr. A. Spilker).  
(Eine neugegründete "Gesellschaft für Hochdrucktechnik" erhielt den Auftrag, die Anlage in Meiderich durchzuführen). -

+) am 21.5.1932 in Stockholm

"Um diese Zeit fing die J.G.-Farbenindustrie an, die grossindustrielle Bedeutung des Kohlehydrierungsverfahrens zu erkennen. - Sie erwarb zunächst die Deutschen Rechte der EVAG, die bei der Auflösung des Konsortiums in andere Hände gekommen waren u. an der Bergius nur noch geringe Beteiligung hatte."

"Kurz darauf verhandelte Geh. Schmitz für die J.G. über einen Kauf der noch im Besitz von Bergius verbliebenen 2/3 Anteile an der MAKOT (Maatschappij voor Kolen-en Olie-Techniek), also über die ausländischen Hydrierpatente, an denen sie im Rahmen ihres internationalen Aufbaues stark interessiert sein musste. Bergius gab zunächst nur einen Teil dieser Aktien ab, verkaufte aber Ende 1926 den Rest. Damit schied er aus der J.B.C. (Internationale Bergin Company im Haag) aus."

Massgebend war für ihn dabei die Überlegung u. die Einsicht, dass das Verfahren u. die technischen Vorbereitungen für den Grossbetrieb soweit gediehen waren, dass nunmehr die Rolle der Einzelperson als ausgespielt erscheinen musste u. ein grosser Konzern mit seinen ungleich weiteren Möglichkeiten u. seiner technischen Kraft die führende Rolle zu übernehmen hatte. - Ausserdem waren so grosse Konzerne immer in der Lage gewesen, Finanzquellen für den einzelnen Unternehmer zu sperren. - Die J.G. Farbenindustrie hatte sich mit der Standard Oil Company zusammengefunden und war auch in Verbindung mit dem grossen englischen Chemietrust "Imperial Chemical Industries" (I.C.I.), die seiner Zeit die von Bergius verkauften 1/3 Aktien der Makot an sich gebracht hatte, während Bergius in der J.B.C. mit der Shell assoziiert war. Zwischen so grossen Mächten könnte eine Einzelperson nur zu leicht erdrückt werden."

Es schlossen sich auch dann Standard Oil, Shell, I.C.I. und J.G. Farben zu einer Gesellschaft unter dem Namen "Hydrogenation" zusammen, in die alle Patente der Hydrierungsverfahren mit Ausnahme der Deutschen Patente eingebracht wurden."

Die Kohlehydrierung war für die J.G. Farben zwar ein neues Gebiet, dafür besaßen diese auf dem Gebiete des Hochdruckverfahrens im allgemeinen grosse Erfahrungen. In systematischer Arbeit, die in einer solchen Organisation leichter möglich war, als mehr oder minder privaten Anlagen kleineren Massstabes, wie sie Bergius zur Verfügung standen, hat die J.G. Farbenindustrie in grossem Rahmen die Anwendungsmöglichkeiten der metallischen Kontaktsubstanzen erneuert und Katalysatoren konstruiert, die die Hydrierungsprozesse rascher u. sicherer durchzuführen erlaubten. Das war zwar keine Erfindung an sich, aber immerhin eine neue Anwendungsform der Bergius'schen Erfindung. Innerhalb kurzer Zeit hat die J.G. unter Aufwendung enormer Mittel umfangreiche Anlagen im Leuna-Werk errichtet, wo nun schon seit Jahren grosse Mengen von Benzin und anderen Ölen aus Braunkohle und Braunkohlenteeren hergestellt werden."

So hat die J.G. Farbenindustrie das unbestreitbare Verdienst, die Kohlehydrierung und damit die Gewinnung des Benzins in die Grossindustrie überführt zu haben. Aber grundlegend für diese Möglichkeit war nicht nur die ursprüngliche Entdeckung der Kohlenhydrierungsreaktion, sondern auch die ~~praktische Durchführung~~ ~~Verfahren~~ in vielen Patenten niedergelegten Erfahrungen über die praktische Durchführung des Verfahrens weit über das Stadium im Laboratorium hinaus durch die unermüdlichen Versuche von Bergius in immer grösserem Massstabe."

Es folgen einige Hinweise auf die falsche Beurteilung der Dinge in der einschlägigen Literatur, in der das Bergius'sche Verfahren lediglich als Laboratoriumsarbeit bezeichnet wird."



11.10.1927

Dr. rer. nat. h. c. der Univ. Heidelberg

Urkunde:

"Die Universität ehrt in Bergius den zielbewussten Forscher u. mutigen Techniker, den wissenschaftliches Können, Ausdauer u. wirtschaftlicher Weitblick vermocht haben, vom Laboratoriumsversuch bis zur grosstechnischen ~~mit~~ Verwirklichung ~~entscheidend~~ und als Erster an der grossten chemischen Aufgabe unserer Zeit zu wirken: der Verwandlung von Kohle in flüssige Brennstoffe".-

31.5.1928

Verleihung der Liebig-Medaille.

Urkunde:

Für den weitblickenden, wagemutigen Chemiker und Ingenieur, der für die Überführung der Kohle in Öle Wege wies und die Schwierigkeiten, die sich der technischen Ausführung entgegen türmten, bewundernswert meisterte".-

18.11.1937

Ehrenmitglied der Physikalischen Vereins in Frankfurt/Main.

Urkunde:

"In Würdigung seiner Bestrebungen, die wirtschaftliche Unabhängigkeit Deutschlands vom Auslande durch chemische Verädlung landeseigener Rohstoffe sicherzustellen".-

Es folgen Hinweise auf die Gründung der BRABAG durch Interessennahme des Reiches, die Entstehung anderer grosser Werke im Ruhrbezirk u. bedeutende Entscheidungen im Vierjahresplan über die Erweiterung vorhandener Anlagen u. die Errichtung neuer Werke. - Im Anschluss daran heisst es:

"Bei dieser Entwicklung ist es freilich bedauerlich, dass Bergius mit seinen grossen Erfahrungen nicht mehr eingeschaltet war. Die J.G. Farben haben zwar in dem Vertrage, durch den Bergius aus dem Geschäft ausschied, seine zehnjährige Verpflichtung als Berater aufgenommen, ihn jedoch zu einer Beratung nicht mehr herangezogen. Psychologisch ist das vielleicht dadurch zu erklären, dass auch so grosse Konzerne nie ganz frei von Eitelkeit in technischen Dingen sind, und die bei ihnen beschäftigten Techniker den Fortschritt ihrer Arbeiten nur ungern einem Einfluss von aussen verdanken möchten".-

Kohlehydrierung im Auslande:

1934 grosse Hydrieranlage in England mit der Erzeugung von jährlich 150 000 to Benzin.

In den Vereinigten Staaten werden von der Standard Oil Company Öl-Hydrierungsanlagen betrieben (mehr Raffination der Öle zu Schmierölen).

In Italien sind zwei grosse Hydrieranlagen fertiggestellt

15.8.1944

Auszug aus dem Buche von Edgar von Schmidt-Pauli: Friedrich Bergius, - Ein Deutscher Erfinder kämpft gegen die englische Blockade. -

Abschnitt I: Benzin aus Kohle. -

Verlag von E.S. Mittler & Sohn Berlin 1943. -

BAG Target  
3414 30/A.17

BAG Target

Bergius 5 b.

3414 30/4/17  
Weitere Literatur über synthetisches Benzin, Treibstoffe usw.

( mit Hinweisen auf die Arbeiten von Bergius ).

Franz J a n t s c h, Kraftstoffhandbuch

Luwigshafen 1940. 3 Auflage

Zu Bergius S.S. 10.

"..... Sie bildeten die Grundlage für die von ihm im Jahre 1913 angemeldeten Patente, die allerdings zunächst keine technische Verwertung fanden, weil das Verfahren zu wenig Benzin u. ausserdem Solches von unzulänglicher Beschaffenheit, dagegen viel schwere u. zähflüssige Anteile u. Koks lieferte".-

Machemer & Reismann, Kampf um Treibstoff

Naturkunde & Technik, Verlag Fritz Knapp, Frankfurt/M.

Zu Bergius s.S. 69.

"Seinem Verfahren musste der wirtschaftliche Erfolg versagt bleiben, da es ihm nur gelang, geringere Mengen Benzin u. geringwertige Oele herzustellen".-

G. B ü s c h e r, Macht u. Wunder der Kohle.

Zu Bergius s.S. 42.

Nur kurzer Hinweis.-

Franz S p a u s t a, Treibstoffe für Verbrennungsmotoren.

Verlag Springer, Wien 1939.

Zu Bergius s.S. 59.

Kurzer Hinweis u. Beziehungen zu Goldschmidt.

S. c h e e r & G r ö b n e r, Die Entwicklung der Steinkohlenverwertung in den letzten 20 Jahren.

Essen 1941 Glückauf-Verlag.

Zu Bergius s.S. 17.

Patente: 1913. D.R.P: 301 231,- 303 893,- 309 282.-

Siehe: Glückauf 61 (1925) S. 1317/1353.

Ang. Chemie 38 (1925) S. 502 & 39 (1926) S. 1138.

Weiter: D.R.P: 303 272,- 307 671,- 299 783,- 435 588.-

"Ein wirtschaftlicher Erfolg blieb jedoch dem Unternehmen versagt."-

Siehe auch:

K r a u c h Ang. Chemie 40 (1927) S. 844

B o s c h, Chem. Fabrik 7 (1934) S. 1.

B o e s l e r Chem. Zeitung 64 (1940) S. 81.

U l l m a n n Band 6 (1930) S. 650

Mitteilungen der Hannoverschen Hochschulgemeinschaft 1935 Heft 15  
Hydrierverfahren.

F a h r t n a c h L e u n a (Einladung von Pressevertretern)

Label Überreichung einer Broschüre: Leuna-Benzin, Die wirtschaftliche Seite,- J.G. Farbenindustrie,- Abt: Oele.-

Ang. Chemie 1931 S. 855.

Weitere Literatur über synthetische Treibstoffe usw. siehe bei P i e r

0180



4 Teilprozesse waren verfahrensmässig und apparativ zu entwickeln:

- 1). Die Herstellung einer möglichst hoch konzentrierten Zuckerlösung aus dem Holz.-
- 2). Die Wiedergewinnung der in der Zuckerlösung enthaltenen beträchtlichen Menge von Salzsäure unter möglichster Vermeidung von Zucker- u. Säureverlusten.-
- 3). Die Nachbehandlung des entstandenen, von der Salzsäure getrennten Zuckers, um ihn kristallisierbar und vergärbar zu machen.-
- 4). Die Aufrechterhaltung der hohen Konzentration der Säure. Denn die chemische Reaktion zwischen Säure und Zellulose verläuft nur, wenn man eine mindestens 40 gewichtsprozentige Säure auf die Zellulose bzw. das Holz einwirken lässt.-

Zu 1).-Die Lösung wird gefunden in der Zusammenschaltung einer Reihe von Gefässen,- Diffuseure genannt,- zu einer Batterie, in denen im Gegenstromprinzip Zellulose durch conc. Salzsäure aus dem Holz herausgelöst und in Zucker umgewandelt wird. (Als säureunlöslicher Rest bleibt Lignin zurück).-

Zu 2). Die Salzsäure-Zuckerlösung wird durch Vacuum-destillation von der Säure befreit und zwar anfangs durch Verdampfung mit heissem Öl (das Gas wird zur Regeneration der überkonzentrierten Säure wieder benutzt).-Nachdem später gut wärmedurchlässige keramische Materialien verfügbar wurden und grosse Fortschritte in der Auftragung von Gummi auf Eisen gemacht waren, wurde eine neue vereinfachte Verdampfungsapparatur geschaffen.- Etwa 97 % der neben dem Zucker in der Lösung enthaltenen Säure wurde abdestilliert und als Kondensat von etwa 25 % wiedergewonnen.

Zu 3). Die in der Lösung befindlichen umgewandelten Produkte der Zellulose und Hemizellulose sind chemisch verschiedene Zuckerarten, in der Hauptsache Glukose.-Die in polymerer Form vorliegenden Zucker können nach der Neutralisation der letzten Säurereste als Kohlehydrat-nuttmittel direkt verwendet werden.

Zur Gewinnung von reinem Traubenzucker oder zur Verwendung als Nährstoff für Bakterien oder Pilze zur Herstellung von Hefe oder Alkohol müssen die in polymerer Form vorliegenden Zuckerarten in die monomere Form übergeführt werden. Dies geschieht durch Inversion in schwach saurer Lösung.-Man erhält so den rohen Holzzucker in 25 % Lösung zur Weiterverarbeitung.-

Zu 4). Keine näheren Angaben über die Durchführung der Konzentration der verdünnten Salzsäure.-

Zusammenfassung: Der industrielle Dauerbetrieb hat bewiesen, dass die vorausgesehene Ausbeute an Zucker aus Holz erreicht ist, dass nämlich 100 kg. trockenes Holz in 60-66 % Kohlehydrat in Form von rohem Holzzucker & 30-33 % Lignin zerlegt werden.-



Das folgende Kapitel XIII beschreibt zunächst einen Rundgang durch die Rheinauer Anlagen,-

Kurz berührt wird die Verwendung des anfallenden Lignins als Heizmaterial z.B. in Form von Briketts.- Auf zukünftige wichtige Verwendungsgebiete wird hingewiesen.-

Der neutralisierte rohe Holzzucker kann, wie durch umfangreiche Tierversuche nachgewiesen wurde, als Mastfuttermittel bes. für Schweine, verwendet werden.-

Die Weiterverarbeitung als menschliches Nahrungsmittel richtet sich nach den gewünschten Produkten:

- 1). Traubenzucker,
- 2). Hefe ( ev. auch Spiritus, Milchsäure u. Glycerin).

Kapitel XIV schildert die finanztechnischen Schwierigkeiten, die Verhandlungen u. Beziehungen zu englischen u. schweizer Firmen usw. und enthält Gutachten von Prof. E. Wedekind, Hann.-Münden und Prof. E. Berl, Darmstadt.- Weiter werden behandelt die Verhandlungen mit den Deutschen Reichsbehörden und eine Eingabe an den Staatssekretär des Reichspräsidenten von Hindenburg, in der auch auf die Reise nach Stockholm zur Entgegennahme des Nobelpreises gemeinsam mit Geh. Bosch hingewiesen wird.- Daneben wird der allmähliche weitere Ausbau der Rheinauer Anlagen nach Massgabe der zur Verfügung stehenden Mittel oder gestellten Mittel geschildert.- 1934 werden vom Reich RM. 2 Millionen bewilligt.-

Ende März - Mitte April 1938 fand eine exakte Prüfung der Rheinauer Anlagen durch eine Sachverständigenkommission statt, die von der J.G. zur Verfügung gestellt wurde.-

Das Rohstoffamt leitete etwa 1938 die Errichtung einer grossen Hefefabrik in Regensburg ein; bei der Aufstellung des Vierjahresplanes wurde die Einrichtung von etwa 20 Holzzuckerfabriken in Aussicht genommen ( diese Pläne sind bei der Auflösung des Rohstoffamtes wieder umgeworfen).-

Der letzte Absatz des Kapitels XIV lautet:

" Man kann das Ergebnis der Bergiusschen Arbeiten an der Holzverzuckerung wohl dahin definieren, dass die Holzverzuckerung im Begriff war den ihr gebührenden Platz im Vierjahresplan des Führers einzunehmen, als der Deue Weltkrieg hereinbrach".-

An anderer Stelle heisst es:

" Die persönliche Stellung von Bergius, was seine materiellen Interessen anbetraf, veränderte sich erst grundlegend im Herbst 1941, und zwar besonders durch das Eingreifen der Arbeitsfront,-----

Damit hat die Deutsche Arbeitsfront einen grundsätzlichen Schritt getan, indem sie als Organ des Grossdeutschen Reiches die Betreuung des wissenschaftlichen und technischen Erfinders mit einer für das Volkwohl

bedeutenden Leistung in den Aufgabenkreis öffentlicher Lenkung einbezogen und damit als öffentliche Verpflichtung anerkannt hat".-

Anschliessend folgt eine Schilderung der Gedankengänge, die Bergius in einem Vortrage am 24.7.1939 an der Universität Heidelberg über die enge Zusammenarbeit des forschenden Chemikers und des gestaltenden Technikers und deren Bedeutung für das Volkswohl und Interesse entwickelt.-

Im letzten Kapitel wird neben der Schilderung der persönlichen Beziehungen des Verfassers zu Bergius die Verlagerung der Forschungsanstalt von Bergius und seine eigene Umsiedelung nach Berlin erwähnt.-

BAG Tagg

3414 30/4.17

Report on oil conference

Luna, 17 Dec. 1936

BAG Target

3414

30/4.17

— 3

018E

C 105 TARGET 30/4.17 - 28/4/45

COL. K. GORDON

US PETROLEUM ATTACHE

LONDON

Vertraulich.

B e r i c h t

über die 2. Ölbesprechung am 17. Dezember 1936,  
nachmittags 3 Uhr in Leuna.

Seite

I. Ölgeschäft:

Absatz- und Marktlage für Benzin

3 - 5

II. Fabrikatorische Fragen:

1) Tieftemperaturhydrierung

6 - 12

2) Hydrierungsfragen

13 - 26

3) Über Alkohole

27 - 41

4) Neuester Stand der Energieversorgung Leuna

42 - 47

BAG Target

3414 30/4.17

018



Anwesend waren nachstehende Herren:

von Berlin:	Benn, Fischer, Krauch, Kretschmann, Oster, Schmitz
" Frankfurt/M.:	Dencker, Struß
" Halle:	Scharf
" Höchst:	Hermann, Jähne, Staib
" Leuna:	Bütefisch, Giesen, Langheinrich, Sauer, Schneider, v. Staden, Wälder, Willfroth
" Leverkusen:	Kühne
" Ludwigshafen:	Ambros, Biedenkopf, Böckler, Bosch, Duden, Knieriem, Krönig, Pier, Wulf
" Oppau:	Fahrenhorst, Goldberg, Grimm, Lappé, Ad. Müller, Müller-Cunradi, Ringer
" Wolfen:	Gajewski, Kleine.

I. Ölgeschäft.

Absatz- und Marktlage für Benzin.

Fischer.

1) Der Gesamtabsatz von Benzin im Jahre 1936  
einschl. Flugbenzin (Dezember geschätzt) betrug: 330 000 t  
im Jahre 1935: 213 000 t  
folglich Steigerung um 117 000 t.

2) Der Nettoerlös für Autobenzin stellte sich vor  
Abzug von Spritverlust und Mineralölsteuer im  
Durchschnitt auf RM 31,99 %kg  
gegenüber 1935 RM 30,49 %kg

Hierbei ist die am 1. Dezember 1936 eingetretene Erhöhung der  
Mineralölsteuer nicht berücksichtigt worden.

3) Der Absatz der Gasolin betrug  
von Januar bis Oktober 1935 106 961 t  
von Januar bis Oktober 1936 124 517 t  
gleich Steigerung um 16,41%

Die Steigerung im Zapfstellengeschäft allein betrug 20,87%.

Der Anteil des Zapfstellengeschäfts am Gesamtgeschäft wird damit  
im Jahre 1936 etwa 55% betragen gegenüber nur 44% im Jahre 1933.

4) Erlös der Gasolin:

	Januar-Dezember 1935		Januar-Dezember 1936	
	<u>kg</u> RM	(%Ltr.) umgerechnet b. 0,750	<u>kg</u> RM	(%Ltr.) umgerechnet b. 0,750
Offiz. Zapfat. Preis	49,63	(37,22)	49,60	(37,20)
Mindererlös	6,42	(4,82)	5,32	(3,99)
	43,21	(32,40)	44,28	(33,21)
Hiervon ab:				
Unkosten der Gasolin	10,59	(7,94)	10,78	(8,09)
+ weitere Gesamtunkosten	2,00	12,53 (1,50)	2,04	12,82 (1,53)
	30,62	(22,96)	31,46	(23,59)

Methanol für Treibstoffzwecke.

Ab 1. Januar 1936 wurde dem Treibstoffspiritus der Monopolverwaltung 10 Teile Methanol beigemischt. Am 1.6.1936 wurde der Methanolanteil im Monopolalkohol auf 20% erhöht und im Zusammenhang damit der Preis für Treibstoffspiritus von RM 50.- je <sup>litro</sup>Ltr. auf RM 44,50 herabgesetzt.

Am 1. August 1936 wurde auf Grund einer Verordnung das Benzol-Benzol-Gemisch beimischungspflichtig für Methanol, und zwar mit 10% auf den Benzolanteil im Gemisch. Der Absatz von Methanol zur Beimischung betrug von Januar bis November 1936 insgesamt 49 938 t. Der Preis beträgt RM 21,50 ab Leuna. Für das Jahr 1937 ist mit einem Absatz von etwa 80 000 t Methanol zu rechnen.





## II. Fabrikatorische Fragen.

### 1) Tieftemperaturhydrierung.

Pier

#### a) Technischer Stand der Hydrierung:

Leuna erhöhte die Benzinproduktion im vergangenen Jahr auf 330 000 to. Ferner wurden die beiden Brabag-Anlagen Böhlen und Magdeburg im Laufe des Jahres in Betrieb genommen. Beide Anlagen stehen auf der Basis Braunkohlenteer; sie sind für 300 at Druck eingerichtet, der sich nach den Versuchen in Ludwigshafen als geeignet für die Teerhydrierung erwies.

Die Hibernia-Anlage der Hydrierwerk Scholven A.G. wurde projektiert für 125 000 to Benzin aus Steinkohle und ist planmäßig im Juli 1936 angefahren worden. In 3 Sumpphase- und 2 Gasphase-Kammern wird eine Kohle mit 83% C verarbeitet. Diese Kohle besteht aus einer Mischung von jüngeren und älteren Kohlen von 81,5 - 85% C und kann sich, wenn sie auch das gleiche mittlere C ergibt, anders verhalten wie eine einheitliche 83% C-Kohle. Die Anlage lief bisher sehr befriedigend und erreichte die erwarteten Zahlen:

Kohlephase: Abbau	92-94%
Vergasung	20-22%
Leistung	0,16-0,18
Benzin + Mittelöl im Ölgewinn	90%
Hochdruckölgewinn	68%
Gesamtölgewinn	64%
Gasphase: Vergasung	10%
Kohle+ Gas- phase Benzinausbeute	58%
zum Vergleich: bei Braunkohle Bi-Ausbeute	<50%

Als Kontakt fanden Zinn und 0,5% Chlor Verwendung. Da das Chlor unterhalb 350° in Gegenwart von Wasser korrodierend wirkt, wird es hin-

ter dem Ofen neutralisiert. Die Neutralisierung auf dem Abkühlungsweg bewährt sich gut. Hingegen wurde an der Vorheizung ein Materialangriff beobachtet, der auf ein Zusammenwirken von Korrosion und Erosion zurückzuführen ist. Diese Beobachtung ist jetzt auch bei einem Großversuch in Ludwigshafen gemacht worden, während bisher weder bei der ICI noch in Leuna ähnliche Erscheinungen beobachtet wurden. Zur Behebung dieser wohl nur vorübergehenden Schwierigkeit sind verschiedene Maßnahmen getroffen worden.

In der Rückstandsaufarbeitung wurden mit dem neuen Kugelschmelofen gute Erfahrungen gemacht, während der bei der Braunkohle bisher verwandte Schneckenofen gegen höhere Asphaltpkonzentrationen, wie sie bei der Steinkohle vorliegen, sehr empfindlich ist. Die Schwelausbeute liegt in Scholven zwischen 83 und 85%, gegen 80% in den Schneckenöfen bei der Braunkohle, weshalb auch hier die Einführung des Kugelschmelofens versucht werden soll. Die Menge von aufzuarbeitendem Rückstand ist bei der Steinkohle geringer als bei der Braunkohle. Dies hat seinen Grund in dem höheren Aschegehalt der Braunkohle, der sich nicht mehr auf einfache Weise mechanisch entfernen läßt. Es wurde daher das Problem der Braunkohleentaschung mit Hilfe von Säure, auch in Höchst, aufgenommen und bearbeitet.

Das Benzin aus Steinkohle ist klopfester als das Braunkohlebenzin; in Scholven wird eine Oktanzahl von 67 erreicht. Eine gute Produktqualität ist sehr wichtig, zumal das andere für die Treibstoffbeschaffung herangezogene Verfahren, besonders in dieser Beziehung noch Schwierigkeiten zu überwinden hat: das nach dem Fischer-Verfahren gewonnene Benzin hat einen schlechten Klopfwert und im Zusammenhang damit auch ein zu geringes spezifisches Gewicht. Auch das nach Fischer gewonnene Gasöl entspricht zunächst nicht den

handelsüblichen Normen, seine Viskosität ist unzureichend und es müßte zur Erniedrigung des Stockpunktes entparaffiniert werden.

Da für den Ausbau der Hydrierung die Beschaffung der Hochdrucköfen den Engpaß bildet, wurde in Ludwigshafen ein Steinkohlenhydrierversuch in Röhren gemacht. Hierbei konnte die gleiche Verflüssigungsleistung erzielt werden wie in Öfen, doch lag die Asphaltpkonzentration höher. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß die abfallenden Rohre leer bleiben, somit der Füllungsgrad schlecht und die Verweilzeit zu gering ist. Röhren sind für die Herstellung asphalthaltiger Öle verwendbar, erscheinen jedoch weniger geeignet für das Fahren auf Benzin und Mittelöl. Die Anlagekosten dürften für Röhren und Öfen etwa die gleichen sein.

Im verflassenen Jahre erfolgte der Abschluß eines Vertrages betreffend Extraktion und Hydrierung zwischen Stinnes und IG; eine Extraktionsanlage befindet sich bereits im Bau.

Im Ausland wird in England durch die ICI die Verflüssigung einer älteren Kohle mit 84-85% C in Billingham betrieben. Die Anlage ist nur für einen Druck von 250 atm bzw. 190 atm H<sub>2</sub> eingerichtet, sodaß der für den Asphaltabbau so wichtige Wasserstoffpartialdruck sehr knapp bemessen ist. Ausserdem hat die ICI in der Rückstandsaufarbeitung noch mit Schwierigkeiten zu kämpfen, da unmoderne Öfen zur Schwelung benützt werden. Doch beabsichtigt sie, jetzt bei Krupp einen neuen Kugelschmelofen zu bestellen.

Auch Italien ist mit der IHEC zum Vertragsabschluß gekommen, auf Grund dessen 2 Anlagen zu je 150 000 t Benzin in Bari und Livorno errichtet werden. Als Rohmaterial dient albanisches Öl. Die Vorversuche mit diesem stark asphalthaltigen Öl wurden in Ludwigshafen durchgeführt. Teile der Apparaturen werden in Deutschland bestellt.

Japan hat ebenfalls in das Programm seines Sieben-Jahresplanes die Kohlehydrierung aufgenommen. Auch die französische Regierung hat Interesse. Doch wäre erst eine Bereinigung mit den Mines de Béthune, die die Kohlehydrierung in kleinem Maßstabe ohne Kreislauf des Anreibeöls betreiben, vorzunehmen.

b). Versuchsergebnisse und Erkenntnisse auf dem Gebiet der Hydrierung:

Für die neuen Kohleanlagen ist ein Druck von 700 atm in der Sumpphase vorgesehen. Mit der Erhöhung des Druckes von 300 auf 700 atm steigen Kohleabbau und Asphaltreduktion, wodurch die Rückstandsaufarbeitung verbilligt wird. Weitere Vorteile der 700 atm liegen in dem größeren Durchsatz und der geringeren Vergasung. Besonders deutlich ist der Effekt bei älteren, C-reichen Kohlen. Die höheren Anlagekosten machen sich durch die Vorteile, die der hohe Druck mit sich bringt, bezahlt.

Am wesentlichsten in der Sumpphase-Hydrierung ist ein möglichst weitgehender Abbau von Asphalten bzw. das Einhalten einer niedrigen Asphaltkonzentration, wenn sich, wie bei der Kohlehydrierung, zwangsläufig Asphalte bilden. Die Hydrierung von Kohle zum asphalthaltigen Produkt oder zum Extrakt ist verhältnismäßig einfach und verläuft mit sehr kleiner Vergasung. Auch die Hydrierung von asphaltfreiem Schweröl bis zum Benzin verläuft glatt und mit geringen Verlusten. Die früher für den fest angeordneten Kontakt verlangte 325°-Grenze, nach der die für die Gasphasehydrierung bestimmten Produkte keine über 325°C siedenden Anteile enthalten dürfen, muß nicht in allen Fällen scharf eingehalten werden. Sie hängt vor allem vom Druck ab; bei genügendem Wasserstoffpartialdruck las-



sen sich alle asphaltfreien Öle über festen Kontakt spaltend hydrieren. Die Spaltarbeit ist daher nach Möglichkeit dem festen Kontakt zu überlassen, da die größere Kontakt-Konzentration gegenüber der Sumpfphase eine verhältnismäßig kleine Vergasung gewährleistet. Die größte Arbeit ist bei dem Übergang vom Extrakt oder einem ähnlichen asphaltreichen Produkt zum asphaltfreien Schweröl zu leisten; in dieser Stufe muß unter möglichst geringer Spaltung gearbeitet werden, um unnötig hohe Vergasungsverluste zu vermeiden.

Die Verflüssigungsprodukte, die man aus einer bestimmten Kohle erhält, sind stets die gleichen. Der Weg, der dahin führt, ist nicht entscheidend -höchstens die letzte Stufe-: die Produkte können durch direkte Hydrierung mit Wasserstoffüberschuß oder -Unterschuß oder durch indirekte Hydrierung (Lösungsmittel-Extraktion) gewonnen sein. Auch die Entaschung kann verschieden durchgeführt werden; an welcher Stelle die Ascheentfernung zweckmäßig gelegt werden soll, ist jetzt noch schwer zu entscheiden.

Heizöle sind direkt aus der Sumpfphase zu gewinnen, sie müssen etwa dem Erdöl-Heizöl gleich, vor allem aber stabil sein und dürfen nicht zu Ausflockungen führen. Dieselöle für schnell laufende Dieselmotore erfordern eine Cetenzahl von etwa 50. Mit der Cetenzahl läuft der Wasserstoffgehalt ungefähr parallel. Zur Erreichung der nötigen Cetenzahl muß daher das aus der Kohle direkt anfallende Öl noch durch die Gasphasehydrierung gegangen sein.

In der Gasphase wurden 2 neue Kontakte eingeführt, deren Vorteile für die Benzinherstellung in der Richtung schwächerer Hydrierung liegen, die also zu aromatischerem Benzin führen. Der verdünnte Kontakt 6104 liefert ein Benzin von höherem spezifischem Gewicht und höherer Oktanzahl als 5058:

Oktanzahlen von Autobenzinen (Research-Methode)

hergestellt mit Kontakt 5058 und 6104.

Ausgangsmaterial:	Oktanzahlen der Benzine mit:		
	5058	6104 direkt	Kombination I. Stufe 5058 II. Stufe 6104
Erdöl-Mittelöl	56	65	-
Braunkohlenschwelteer-M'öl	58	68	64
Braunkohlen-Verfl.-M'öl	62	(75)	67
Steinkohlen-Verfl.M'öl	67	-	72

Der verdünnte Kontakt ist bereits in Magdeburg eingebaut. Eine gewisse Schwierigkeit bereitet hier im Augenblick noch die Wärmebeherrschung in der ersten Stufe.- Die schwächere Hydrierung des verdünnten Kontaktes kann besonders eindringlich an den Anilinpunkten der Benzinfraktionen verfolgt werden. Während bei 5058 die Anilinpunkte der Benzinfraktionen mit steigendem Siedepunkt auch steigen, bleiben die Anilinpunkte beim verdünnten Kontakt nahezu unverändert.

Der andere neue Kontakt, der bei etwa 480-500° arbeitet, liefert ein Benzin, bei dem die Anilinpunkte der Benzinfraktionen mit steigendem Siedepunkt sogar stark abfallen. Hier liegt die Anilinpunktskurve ähnlich wie bei dem Benzin aus der Sumpphase, dessen Wasserstoffgehalt mit steigender Siedetemperatur ebenfalls schnell abnimmt. Dieser neue Kontakt ist besonders geeignet zur Toluol-Herstellung und wird zu diesem Zweck in einem Großversuch in Ludwigshafen erprobt. Aus Steinkohle-Mittelöl fällt bei einer Vergasung von