

21. April 1942.

00026  
001376

Herrn Professor Martin

Betrifft: Acetylenzusatz bei der Kohlenoxydhydrierung in der Gasphase und Normaldruck. - Schreiben vom 24.3.42.

Schon früher war die Vermutung geäußert worden, daß der "olefinbildende Einfluß" des Acetylen mindestens zum Teil darauf zurückzuführen sei, daß durch die Bindung von 1 oder 2 Mol. Wasserstoff eine Veränderung des CO-H<sub>2</sub>-Verhältnisses im Sygas eintritt. Z.B. könnten 5 Vol.-% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> im Sygas (vergl. Versuch Ac 44 im 2. Bericht) bei vollständiger Hydrierung an Äthan 10 Vol.-% Wasserstoff binden, wodurch das Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnis von ca. 29 : 55 auf ca. 29 zu 45 sinken würde. Doch kann diese Möglichkeit keinesfalls der alleinige Grund der gesteigerten Olefinbildung bei der Synthese sein, denn bei Verwendung von Wassergas anstelle von Sygas unter denselben Bedingungen ohne Acetylen werden weniger Olefine in allen Stadien erhalten als mit beispielsweise 5 % C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> im Sygas, obwohl das Verhältnis CO : H<sub>2</sub> gerade für die Olefinbildung noch erheblich günstiger liegt. (Wassergaszusammensetzung: ca. 39 Vol.-% CO und 45 Vol.-% H<sub>2</sub>).

Weiter wird die Möglichkeit einer Bindung des Acetylen einflusses noch dadurch kompliziert, daß die eingesetzte Menge an C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in keinem Falle wiedergewonnen wird (auch nicht als C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>); stets erhält man weniger an diesen Kohlenwasserstoffen. Dieses deutet mit hoher Wahrscheinlichkeit darauf hin, daß - wie ebenfalls schon vermutet - ein Teil des eingesetzten C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> mit in die Synthese eingeht. Z.B. kommt dies bei Versuch Ac 44 ziemlich eindeutig zum Ausdruck: von 1160 g C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, die im Ausgangsgas vorhanden waren, erhält man nach der Bilanz 970 g Kohlenwasserstoff mit einer C-Zahl von 2,24 tiefer als erwartet. Da die durchschnittliche C-Zahl bei ungefähr 1,65 liegt, könnten annähernd  $\frac{2,24 - 1,65}{2,24} \approx 25\%$  von diesen 970 g Äthan sein, d.h. 630 g. Hinzu kommen noch ca. 100 g Äthylen. 1160 g Acetylen müßten aber bei

der Hydrierung mindestens 1250 g  $C_2H_4$  oder sogar 1330 g  $C_2H_6$  ergeben. Es verbleibt in jedem Falle ein Minus von 500 - 600 g an  $C_2$ -Kohlenwasserstoffen, dies kann nur im Sinne eines Aufbaues an höhermolekularen Kohlenwasserstoffen gedeutet werden. Die Durchrechnung von Versuch Ac 45 zeigt ein ähnliches Bild, nur ist der Mindestgehalt an  $C_2$ -Kohlenwasserstoffen nicht so groß wie beim vorangehenden Versuch, was evtl. in dem gegenüber Ac 44 von 5 auf 3 Vol.-% verringerten  $C_2H_2$ -Zusatz seine Erklärung findet.

Die gleichzeitige Zugabe von Acetylen und Ethylen in etwa denselben Mengen gestaltet die Vorgänge bei Normaldruck weiter unübersichtlich, da zu der vermehrten Olefinbildung nunmehr noch die Bildung geringer Mengen sauerstoffhaltiger Produkte nebenher läuft. Steigert man die  $C_2H_2$ -Menge gegenüber der  $C_2H_4$ -Menge wie z.B. Ac 49 zeigt (ca. 2 %  $C_2H_2$  und 13 %  $C_2H_4$ ), so treten größere Mengen sauerstoffhaltiger Produkte bei noch wie vor vermehrtem Olefingehalt auf. Eine Deutung der Einzelreaktionen erscheint bislang noch ausgeschlossen. Um hier sichere Aussagen machen zu können, müßte ein eingehendes Studium der Synthese mit Zusatz in größerem Rahmen als bisher durchgeführt werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß eine vollständige Parallelität zwischen Olefinmehrbildung und  $C_2H_2$ -Zusatz im Sinne eines Wasserstoffakzeptors nicht besteht, da zu dieser höchstwahrscheinlich ebenfalls ablaufenden Reaktionen weitere Umsetzungen hinzutreten, die s.Zt. noch nicht erlauben, ein klares Bild über die verschiedenen Vorgänge zu geben.

Dr. Ruffing  
27. April 1942

100028

001378

Herrn Professor Martin  
Dr. Hagemann  
Direktor Alberts

Betrifft: 3. Bericht über den Zusatz von Acetylen bei der  
Kohlenoxydhydrirung.

Nachdem in 1. und 2. Bericht über die Ergebnisse der  
CO-Hydrirung in der Flüssigphase bei geringem und hohem Über-  
druck, sowie in der Gasphase bei Normaldruck berichtet worden  
war, soll nachstehend über einen Einzelversuch kurz berichtet  
werden, der das Problem der CO-Hydrirung mit Acetylenzusatz in  
der Gasphase unter Druck behandelt. Der Ofen ist bereits be-  
schrieben, die Bedingungen waren folgende: Syngas mit 5 % C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>,  
5 atü, Kontaktbelastung (auf Normaldruck umgerechnet) 1 l Syngas  
pro g Kobalt und Stunde. Kontakt ohne Zuschlag von Inertmaterial.  
Reaktionstemperaturen ca. 175 - 200°C.

Über die Gasele kann nichts gesagt werden, da diese  
nur teilweise aufgefangen und nicht weiter untersucht wurden.  
Analysiert wurde lediglich das Flüssigprodukt, das folgende  
Konstanten aufwies:

D<sub>20</sub> 0,762, J.K. 30, S.K.E. 175°  
Siedeanalyse: 5 % = 96°C, 50 % = 175°C, 90 % = 200°C.  
CO.Z. 63, O.H.E. 69, H.E. 22, V.E. 35.

In Gegensatz zu normalen Versuchen in der Gasphase  
treten hier sauerstoffhaltige Verbindungen in größerer Menge  
auf. Damit nähert sich die Zusammensetzung des Reaktionspro-  
duktes in etwa derjenigen der CO-Hydrirung mit Ethylenzusatz.  
Bringt man die einzelnen Konstanten in Beziehung zur Siedetem-  
peratur, so würde sich - allerdings nur angenähert - ungefähr  
folgende Zusammensetzung ergeben:

100029

001379

Aldehyde und Ketone	ca. 15 %
Alkohole	" 15 %
Säuren	" 3 %
Ester	" 2 %
Kohlenwasserstoffe	" 65 %
andere sauerstoffhaltige Verbindungen ?	

Ein Versuch, Näheres über die Einzelbestandteile zu erfahren, gelang nur teilweise. Aus der Gesamtmenge von 239 cm<sup>3</sup> Reaktionsprodukt wurden zunächst die Aldehyde mittels Nisalfit-Extraktion entfernt. Eine kleine Menge von Aldehyden blieb allerdings zurück, kenntlich an einer noch vorhandenen CO-Zahl in Restprodukt und ferner daran, daß anstatt einer Teil-Abnahme von ca. 30 cm nur eine solche von 20 cm festgestellt wurde. Eine Regenerierung der Aldehyde aus dem Nisalfitauszug gelang nicht - eine Beobachtung, die zum Teil auch schon früher gemacht werden konnte. Zur Erklärung könnten zwei Ursachen infrage kommen: 1.) Evtl. liegen hauptsächlich Aldehyde vor, die sich überhaupt nicht aus Nisalfit zurückgewinnen lassen. 2.) Möglicherweise sind gesättigte Aldehyde mit niedrigem Molekulargewicht vorhanden, die in Wasser löslich sind. Darum könnten diese allerdings durch Extraktion mittels Chloroform oder Äther isoliert werden, doch wurde in vorliegendem Fall hierauf verzichtet.

Dagegen hatte die anschließende Extraktion der vorhandenen Säuren mit Alkali einigen Erfolg. Nach dem Ansäuern wurden 7 cm entsprechend ungefähr 3 % des Gesamtproduktes an Säuren erhalten, eine Menge, die gut mit der aus der N.S. berechneten übereinstimmt. Die anschließende Fraktionierung zeigte allerdings das Vorliegen eines unreinen Produktes - es waren noch geringe Mengen Aldehyde und Alkohole anwesend. Rückgewonnen wurden: Buttersäure, Valeriansäure, Kampfersäure und Camphersäure, geringe Mengen C<sub>8</sub>- bis C<sub>10</sub>-Säuren konnten wahrscheinlich gemacht werden.

Das Restessig wurde in der Regel-Apparatur in zwei Fraktionen zerlegt:

1000030

001280

- 1.) Fraktion bis 150°C
- 2.) Rückstand über 150°C.

Folgende Konstanten wurden gefunden:

- 1.) bis 150°C:  
76 cm  $D_{20}^0$  0,726, S.K.Z. 115°  
J.Z. 74, O.H.Z. 67, H.Z. 0,6, V.Z. 14,6
- 2.) über 150°C:  
122 cm  $D_{20}^0$  0,706, S.K.Z. 227°C,  
J.Z. 35, O.H.Z. 30, V.Z. 15,5, H.Z. 0,2.

Ungesättigte Säuren konnten nicht gefunden werden, ungesättigte Aldehyde nachweisbar gelang nicht. Somit müßte die Jodzahl des Restproduktes gegenüber dem Ausgangsprodukt schwach erhöht sein, da nur gesättigte Anteile entfernt wurden. In erwarten wäre eine Steigerung von 5 bis auf ungefähr 37. Der Durchschnittswert des Gesamtrestproduktes beträgt aber nur 51. Ob bei der Sulfidwaschung evtl. olefinische Kohlenwasserstoffe in geringem Maße mit entfernt wurden, läßt sich vorab nur vermuten. Jedenfalls scheint es in Analogie zu dem Verhalten in der Flüssigphase so zu sein, daß ungesättigte gesättigkeitsartige Verbindungen nicht vorhanden sind. Nach der S.K.Z. und J.Z. beträgt der Olefingehalt in der Fraktion bis 150°C ca. 30% (S.K.Z. 115 oder  $C_7/C_8$ ). Nimmt man an, daß die noch vorhandenen Alkohole ebenfalls gesättigt sind (ihre Menge beträgt nach S.K.Z. und O.H.Z. ca. 12 Vol.%) und setzt man diese 12 Vol.% von dem bis 150°C siedenden Anteil ab, so erhöht sich der olefinische Anteil im Rest auf 34,5, d.h., das reine Kohlenwasserstoffgemisch setzt sich aus annähernd 35 Vol.% Olefinen und 65 Vol.% Paraffinen zusammen; dieser gegenüber der Hauptmenge des  $C_7/C_8$ -Restes (ca. 17 - 18 Vol.% Olefine) deutlich erhöhte Wert läßt mit Sicherheit den "olefinisierenden Einfluß" des  $C_7/C_8$ -Restes erkennen. (Die V.Z. ist bei vorliegender Rechnung nicht berücksichtigt worden, da die Wertemenge höchstens 1 - 2 Vol.% beträgt).

Die gleiche Rechnung mit dem über 150°C siedenden Restanteil durchgeführt ergibt, daß hierin immer noch 21 bis

1981

23 Vol.-% Olefine vorhanden sind; nach Abzug der als gesättigt angenommenen Alkohole (O.R.K. 30) von ca. 8 Vol.-% erhöht sich der Prozentsatz auf 23 - 25 Vol.-% Olefine. Auch hier ist bei Berücksichtigung des Olefingehaltes von Brochymithoxypropanen bei einer ungefähren S.K.Z. von 227 der olefinartige Restteil des Acetylenrestes unverkennbar.

Eine genaue Bilanz konnte dem Versuch, wie schon erwähnt, nicht beigegeben werden. Immerhin zeigt sich auch hier eine Bestätigung der in 2. Bericht erhaltenen Resultate, auch bei Anwendung von Überdruck. Eine Weiterführung der Versuche ist zunächst nicht vorgesehen, da die erzeugten Produkte keine überragende Wirtschaftlichkeit des Verfahrens in Aussicht stellen und s.Zt. andere sehr dringende Arbeiten vorliegen.



Fischer Kontakt:

Co | 96 | Kz

Fischer Kontakt noch  
auf Anfrage

L. Nr. 42/3/1.

12. März 1942.

100032  
001382

Herrn Professor Martin  
Dr. Hagemann  
Dir. Alberts

Betrifft: Zweiter Bericht über die Kohlenoxydhydrirung bei Normaldruck unter Zusatz von Acetylen bzw. Acetylen u. Äthylen.

Die Untersuchungen über die Kohlenoxydhydrirung bei Normaldruck unter Zusatz von Acetylen, ferner Acetylen und Äthylen wurden inzwischen abgeschlossen. Die restlichen Versuche, über die anschließend berichtet werden soll, dienen der Bestätigung und Ergänzung der Ergebnisse im ersten Bericht, insbesondere war noch die Aufstellung genauer Bilanzen notwendig, auch mußte die Menge und Zusammensetzung der entstehenden Gase festgestellt werden. Am Schluß wurden einige Versuche von längerer Dauer durchgeführt mit kleinen Mengen Acetylen allein und als Parallelen dazu mit denselben geringen Mengen Acetylen + Äthylen. So konnten die Unterschiede in der Zusammensetzung der Produkte besser festgestellt werden, auch war für einige Spezialuntersuchungen genügend Material vorhanden.

Die Versuche wurden, wie bereits im ersten Bericht beschrieben, alle in einem senkrecht stehenden Ofen gefahren. Die Abmessungen seien nochmals kurz wiederholt: Ofenhöhe 1300 mm, unterteilt in 4 Reisschnitte, jeder für sich regelbar. Mantelrohr Eisen, l.W. 30 mm. Nutavolumen ca. 730 ccm. Weitere Einzelheiten siehe im 1. Bericht.

Es wurde auch hier mit "verflüchteten Kontakten" gefahren, d.h., die Kontakte waren mit verschiedenen Inertmaterialien gemischt worden. Art und Mischverhältnisse der Inertmaterialien sind in den Tabellen angegeben. Die Kontaktschichtstärke betrug stets 1 l. Sy- bzw. Wassergas pro Gramm Katalysator und Stunde, immer auf reinen Kontakt bezogen.

Ähnliche Versuche in Tab. 1 wurden ausschließlich mit Zusatz verschiedener Mengen Acetylen gefahren. Wie ersichtlich,

Durchschrift

befinden sich die Angaben mit den früheren Untersuchungen in sehr guter Übereinstimmung - selbst bei kleinen Mengen Acetylen ist der Olefingehalt gegenüber sonstigen Normalfraktionen erheblich angestiegen (Ac 26 - 29 und Ac 34). Bei Ac 39 wurden auch die Gasole zum ersten Male in AK-Türnen aufgefungen und mittels Feindestillation auf ihre Zusammensetzung untersucht. Die  $C_4$ -Fraktion enthielt ca. 45 % Olefine, von denen sich ca. 7 % als iso- $C_4$ -Olefine erwiesen. Die restlichen 55 %  $C_4$ -Paraffine enthielten ca. 8 % iso-Butan, so daß sich - auf 100 % umgerechnet - in den ungesättigten Anteilen der  $C_4$ -Fraktion ca. 16 % iso-Olefine befanden, ungefähr das gleiche Verhältnis an iso-Kohlenwasserstoffen war in den  $C_3$ -Paraffinen vorhanden. - Die  $C_3$ -Fraktion bestand aus 60 % Propan und 40 % Propylen. Äthylen war nur in sehr geringen Mengen anwesend.

Nachdem also die bisherigen Ergebnisse hinreichend bestätigt worden waren, erschien die Durchführung einiger Versuche mit Aufstellung genauer Bilanzen und - wenn möglich - analytischer Untersuchung der anfallenden Reaktionsprodukte wünschentlich notwendig. Leider war es - infolge Personalmangels - nicht möglich, diese Versuche in größerem Rahmen und mit den verschiedensten Gasszusammensetzungen zu fahren, wie es die bisherigen Resultate eigentlich erfordert hätten - beispielsweise Sy- und Wassergas mit verschieden hohen Acetylen- bzw. Acetylen und Äthylen-Zuschlägen. Auch die Menge Acetylen und Äthylen konnte hierbei untereinander in verschiedener Weise variiert werden, ferner war an die Verwendung anderer Olefine und Homologe des Acetylene gedacht worden.

Folgende Versuche konnten zu Ende geführt werden:

- I. Ac 44 Sygas mit ca. 5 % Acetylen.
- II. Ac 45 " " " 3 % " "
- III. Ac 48 " " " 2 % " " und 3 % Äthylen.
- IV. Ac 49 " " " 1,8 % " " " 12 % " "

In Tab. 2 sind nun die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen angegeben. Wie zu erwarten war, zeigt das Produkt mit 2 % Acetylenzusatz in allen Fällen den höchsten Olefingehalt d.h. sowohl im Kondensatöl, wie im A.K.-Benzin und in dem Gasolen. In dem letzteren finden sich 80 % - 90 % Olefine, eine Erhöhung



die evtl. für die Polymerisation, Isobutanolherstellung oder Oxydation von Bedeutung sein könnte. Doch sind die Olefingehalte der Flüssigprodukte - AK-Benzin S.K.Z. = 100°, also C<sub>3</sub> mit über 70 % Olefinen und Kondensat S.K.Z. ca. 200° (C<sub>11</sub>), ungefähr 60 % Ungesättigte enthaltend - ebenfalls sehr hoch und übersteigen die entsprechenden Verhältniszahlen beim Normaldruck Benzol ohne Acetylen um mehr als das Doppelte. Wie die Tabelle weiter zeigt, sind sauerstoffhaltige Verbindungen nur im Kondensat in geringer Menge anwesend. Die mittlere Reaktions Temperatur von 160° ist auffallend niedrig, doch wurde Analoges bei allen Versuchen mit Zusatzgasen beobachtet, wie auch aus Tab. 2 hervorgeht. Dass im Reaktionswasser sauerstoffhaltige Verbindungen vorhanden sein würden, war von vornherein anzunehmen, derartige Stoffe treten schon bei der Normaldrucksynthese ohne Zusatzgasen im Reaktionswasser auf.

Verringert man die Acetylenmenge im Synthesegas, wie Ac 45 zeigt, so ist der Olefingehalt in allen Siedelagen sofort verringert. Prozentual am stärksten wird davon das Kondensat betroffen (Abfall von 60 auf 43 % Olefine), weniger ausgeprägt ist der Rückgang an Olefinen im AK-Benzin (von 70 auf 58 Vol.-%), während die Gasole - wenn man von der C<sub>3</sub>-Fraktion absieht - eine nur unerhebliche Verminderung des Gehaltes an Ungesättigten (von ca. 83 % auf 75 %) aufweisen. Aber auch hier ist der Durchschnitts-Olefingehalt gegenüber dem Normaldruckprodukt ohne Zusatzgasen noch erheblich gesteigert. S.B. enthält das AK-Benzin von Ac 45 mit einer S.K.Z. von 93 über 55 % Olefine, also ungefähr immer noch das Doppelte. Die mittlere Reaktions Temperatur von 165° und die sauerstoffhaltigen Verbindungen sowohl im Kondensat wie im Reaktionswasser entsprechen ungefähr den Werten des vorangehenden Versuches Ac 44.

Die Reaktionsprodukte von Ac 48, einem Versuch, der außer einem geringen Zusatz (2 %) Acetylen noch 3 % Ithylen im Syngas enthält, sind von denen des Versuches mit 3 % Acetylenzusatz allein nicht sonderlich verschieden. Die Olefingehalte sind in allen Siedelagen geringfügig abgefallen, bei ungefähr gleichbleibenden Siedekurven und Richtern. Auch die Durchschnittsreaktionstemperatur ist wenig verändert - 170° gegen 165°.

100035

001204  
1385

- 4 -

Deutlich erhöht ist die H.S. in Reaktionswasser (2,8 gegen 1,8), wenn auch der absolute Sauerstoffgehalt bei einer H.S. von 8 einem Prozentgehalt von ca. 1 - 1,5 nicht wesentlich übersteigen dürfte. Zum ersten Mal treten auch jetzt in AK-Benzin - allerdings nur in geringer Menge - sauerstoffhaltige Verbindungen auf. Die beiden letzten Tatsachen sind mit Sicherheit auf das Vorhandensein von Ithylen in Sygas zurückzuführen.

Bestätigt wird dies weitgehend durch den folgenden Versuch Ac 49, der nur ca. 1,8 Vol.-% Acetylen, dafür aber fast 12 % Ithylen im Eintritt-Sygas enthält. Die Nichten und Siedekennsiffern sind denen des vorangehenden Versuches weitgehend analog, aber die Olefingehalte in den Flüssigprodukten sind gegenüber dem Versuch Ac 48 mit der geringen  $C_2H_2$ -Menge wieder deutlich ansteigend. (Im Kondensatteil von 40 auf 46 %, im AK-Benzin von 36 auf 42 %). Die Ungesättigten in den Gasolen sind gleich geblieben. Gestiegen sind aber erneut die Anteile der sauerstoffhaltigen Verbindungen - sowohl im Kondensatteil wie im AK-Benzin -, wie dies eindeutig aus Tab. 2 hervorgeht. Die Zusammensetzung des Reaktionswassers und die durchschnittliche Reaktionstemperatur bleiben derjenigen von Versuch Ac 48.

Analytisch bemerkenswert war die bei Acetylen allein als Zusatzgas stets auftretende Diskrepanz der Siedekennsiffer in den Kondensatülen, und zwar lag der aus Jodzahl und Siedekennsiffer errechnete Olefingehalt stets höher als der aus der entsprechenden Kettwinkel-Bestimmung. Besonders ausgeprägt ist die Differenz bei Ac 44, d.h. dem Versuch, der mit der höchsten Acetylenmenge gefahren wurde. Mit fallender Acetylenmenge nehmen die Unterschiede immer mehr ab, um schließlich bei Ac 49, der nur noch 1,8 % Acetylen als Zusatzgas enthält, fast aber 12 % Ithylen, sogar umgekehrt zu liegen. Hier ergibt die Kettwinkel-Bestimmung den höheren Wert bezüglich des Olefingehaltes. In diesem Falle könnte das Vorhandensein von Alkylen - siehe OK-Zahl - als Erklärung dienen. Bei den übrigen Versuchen deuten die geschilderten Abweichungen Möglichkeiten auf das Vorhandensein von Iso-Olefinen hin, doch bedarf diese Vermutung noch der weiteren analytischen Bestätigung.

Kann also der erhöhte Olefingehalt von Acetylen

allein bzw. Acetylen im Gemisch mit Ithylen durch diese Untersuchungen als gesichert gelten - Die Versuchsdauer betrug bei Ac 44 500 Std.; bei Ac 45 500 Std.; bei Ac 48 750 Std. und bei Ac 49 1850 Std. - so bleibt die Frage: was geschieht mit den eingesetzten Mengen Acetylen bzw. Acetylen und Ithylen. Ohne es behaupten, dieses Problem schon in allen Einzelheiten gelöst zu haben, lassen sich immerhin einige wichtige Fingerzeige aus den Bilanzen der voranstehenden 4 Versuche entnehmen, die in Tab. 3 aufgeführt sind.

Mit Ausnahme von Ac 49, der 12 % unangelegene Verluste zeigt, stimmen die Bilanzen in "Soll-" und "Haben" annähernd befriedigend überein. Das Verhältnis Flüssigprodukt:Gas bei Ac 44 beträgt ca. 1:1, zeigt also eine außerordentliche Verschiebung der Gesamtsiedelage in den niedrig siedenden Bereich. Ferner ist hier merkwürdig, daß die Menge Acetylen, die als Zusatzgas dem Sygas zugefügt wurde, nicht als Ithylen oder Ithen wiederkehrt - Acetylen war im Austrittsgas überhaupt nicht vorhanden -, denn die erhaltene Menge von 750 g Kohlenwasserstoffen mit einer C-Zahl von 2 und tiefer ist gegenüber dem Einsatz von 1160 g Acetylen um ca. 200 g verringert, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß in jenen 970 g auch beträchtliche Mengen neu gebildetes Methan enthalten sind. Früher war einmal die Vermutung geäußert worden, daß Acetylen wenigstens teilweise mit in die Reaktionsprodukte eingehen würde. Der Bestätigung dieser Ansicht reicht das vorliegende Versuchsmaterial nicht aus, sondern spricht aus den Zahlen der Tabelle 3 auch nicht dagegen.

Die Bilanz von Ac 45, einem Versuch, der nur ca. die Hälfte der Menge Acetylen von Ac 44 als Zusatzgas enthält, zeigt ein etwas anderes Bild. Das Verhältnis Flüssigprodukt:Gas ist nicht mehr 1:1, sondern nur noch ca. 2:1, die Gasole haben sich deutlich abgenommen. An Kohlenwasserstoffen mit einer C-Zahl von 2 und tiefer werden 750 g erhalten, 530 g sind an Acetylen eingesetzt worden, so daß die neu gebildete Methanmenge 220 g beträgt. Von der theoretischen Ausbeute: 1930 g sind an Kohlenwasserstoffen einschließlich C<sub>2</sub> 1700 g erreicht worden, also 88 %, das entspricht einer Menge von 90 g Ausbeute pro ein Liter Gas, wäre also nicht ganz so gut wie beim vorangehenden Versuch.

100037  
001387

Ein ganz ähnliches Bild zeigt die Bilanz von Ac 48. Auch hier beträgt das Verhältnis Flüssigprodukt:Gasol ungefähr 2:1. 2 200 g an Acetylen- und Ithylensaceta stehend 2 640 g an Kohlenwasserstoffen mit einer C-Zahl von 2 und tiefer entgegen, die neu gebildete Methanmenge liegt also bei 490 g. Nach der Durchschnitts-C-Zahl ist allerdings etwas mehr Methan gebildet worden - ca. 600 g -, so daß also 150 g entweder Acetylen oder Ithylen, dann in die entstandenen Benzine mit eingebaut worden wären. Doch bleibt diese Möglichkeit zunächst unberücksichtigt; übrigens gilt Ähnliches auch für den vorangehenden Versuch. Von der theoretischen Ausbeute (2 900 g) sind also 450 g C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub> (neu gebildet), das entspricht wieder einer Ausbeute von 85 % an Kohlenwasserstoffen über C<sub>3</sub> und damit gleichfalls einer Menge von 178 g Benzine pro obn. Idealgas.

Versuch Ac 49 ähnelt in seiner Bilanz - wenn man von den 12 % ungeklärten Verlusten abzieht - mehr dem Versuch Ac 48, vor allem deshalb, weil die zusammengesetzten Mengen an C<sub>2</sub> und C<sub>3</sub> auch hier geringer sind als die entsprechende Einzelmenge. 15,7 kg Acetylen und Ithylensaceta stehen 12,1 kg C<sub>1</sub>- und C<sub>2</sub>-Auskringen gegenüber, es fehlen also 3,6 kg. In diese Menge ebenfalls mit dem unangegebenen Verlust von 3,8 kg ungefähr übereinstimmt, könnte der Fehler evtl. in falschen Messungen der Endmenge oder der Gasanalyse liegen. Immerhin bleibt selbst bei Berücksichtigung dieser ungenaueren Messungsverhältnisse die Tatsache bestehen, daß praktisch die 100%ige Ausbeute erreicht worden ist, 8 700 kg Soll-Ausbeute stehen 9 100 g Kohlenwasserstoffe mit einer C-Zahl von 3 und höher gegenüber. Das Verhältnis Flüssigprodukt:Gasol liegt bei ca. 1,5 zu 1.

Hiermit wurden diese Versuche vorläufig beendet. Wenn auch noch manche Unklarheiten und Fragen offen bleiben, so mögen die vorliegenden Ergebnisse immerhin einen Weg und eine Möglichkeit - falls Acetylen und Ithylen preiswert zur Verfügung stehen - auf relativ einfache Weise zu einem hochwertigen Produkt zu gelangen, wobei der Vorteil besteht, daß zusammengesetzte Anteilsmengen gegenüber der Konzentrationszahl nicht notwendig sind.

1. Beilage

Durchschrift

7. Oktober 1941.

001385

Herrn Prof. Martin  
Dr. Hagemann  
Direktor Alberts

Bericht: Versuche zur Kohlenoxydhydratierung durch Zusatz von Acetylen in der Flüssigphase unter Druck.

Die bereits in einem vorangehenden Bericht (1. August 1941) geschilderten Ergebnisse über die CO-Hydratierung mit Acetylenzusatz in der Flüssigphase bei einem Betriebsdruck von 100 atü sollen nunmehr durch die Ergebnisse eines Versuches ergänzt werden, der dem vorhergehenden praktisch analog gefahren wurde mit dem Unterschied, daß der Betriebsdruck während des Versuches auf nur 20 atü gehalten wurde. Die übrigen Zahlen seien nur ganz kurz erwähnt: mittlere Reaktions Temperatur 100°, Wassergas + 18 % C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>; der mittlere Umsatz betrug von Acetylen 85 %, CO 20 %, H<sub>2</sub> 40 %.

Die Versuchsanordnung war ebenfalls die gleiche wie beim vorherigen Versuch; als Bindestagprodukt für die flüssige Phase fand dieses Mal Hexan Verwendung, in Gegensatz dazu war früher Pentan eingesetzt worden. Vor Versuch lief ca. 100 Std.

Das ausgebrachte Flüssigprodukt wurde in einer Modem Drum'schen Glockenblendenkolonne mit 20 Böden destilliert. Folgende Fraktionen wurden erhalten:

Verlauf	bis 93°
Hauptfraktion	93 - 100°
Rückstand über	100°

Die Bestimmung der Konstanten der Hauptfraktion zeigt, daß hier praktisch reines Bindestagprodukt, also Hexan vorliegt. Auf eine weitere Untersuchung konnte daher verzichtet werden. Verlauf und Rückstand wurden in einer Widmer-Kolonne erneut fraktioniert, und zwar so, daß 50 % als Vorfraktion abgenommen wurden, die restlichen 50 % wurden als Rückstand für sich untersucht. Ein Schema über den Destillationsverlauf ist dem Bericht als Anlage beigegeben.

Die Bestimmung der CO-Zahl, CO<sub>2</sub>-Zahl, N.S. und V.S. der erhaltenen 4 verschiedenen Fraktionen ergab, daß praktisch der gesamte Verlauf ebenfalls aus Hepten bestand. Die Destillation in der kleinen Braun'schen Kolonne hatte also keine scharfe Trennung ergeben. Die sauerstoffhaltigen Verbindungen sind, wenn man das der Siedelage entsprechende Molegewicht berücksichtigt, presentant in nur geringen Mengen vorhanden. (1 - 2 % und tiefer) Auf eine Isolierung mußte daher verzichtet werden. Auch im Verlauf des sogenannten Kolbenrückstandes liegen die Verhältnisse ähnlich; sauerstoffhaltige Verbindungen sind auch hier nur in minimaler Menge anwesend, eine Isolierung bzw. Identifizierung dieser Verbindungen konnte daher gleichfalls nicht durchgeführt werden. Die Dichten der bisher erwähnten Fraktionen zeigen ebenfalls eindeutig das Vorhandensein einer fast reinen C<sub>7</sub>-Fraktion.

Lediglich die höher siedenden Anteile des Kolbenrückstandes enthielten sauerstoffhaltige Verbindungen in nennenswerter Menge. Anwesend sind Ester, Ether, Alkohole und Aldehyde. Eine Aufarbeitung zwecks Reindarstellung dieser Substanzen war infolge der nur geringen Menge Ausgangsprodukt unmöglich. Jedoch läßt sich sagen, daß in Vergleich zu dem in vorigem Bericht geschilderten Versuch die Verringerung des Bruches von 100 auf 20 atü gleichzeitig eine starke Verminderung der sauerstoffhaltigen Reaktionsprodukte im Gefolge hatte. Dagegen liegt die Jodzahl als Kriterium für die Anwesenheit von Chlorinen in diesem Versuch höher als in vorhergehenden, die chlorinischen Anteile dürften allerdings mit ziemlicher Sicherheit den nun getesteten Kohlenwasserstoffen zuzurechnen sein und nicht den sauerstoffhaltigen Produkten, wenn man gewisse Parallelen zu dem Versuchen in der Gasphase zuläßt.

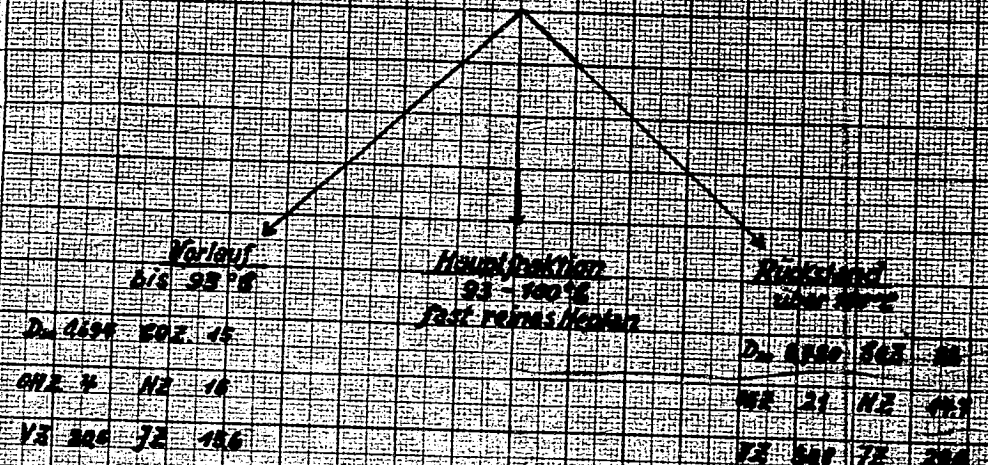
Zusammenfassend läßt sich sagen, daß niedrige Bruchzahlen bei der CO-Hydrirung unter Zusatz von Acetylen in der Flüssigphase ebenfalls keine Anzeichen für die Bildung sauerstoffhaltiger Verbindungen gegeben haben, und das in Gegensatz zu analogen Versuchen in der Gasphase auch die chlorinischen Anteile der entstandenen Benzine erheblich zurückgegangen sind.

*He* *Horn*

# Versuch 10

11/10

Gesamtprodukt  
Destillation: 21 Brünnle-Toluol



**Vorlauf bis 93°C**

D <sub>10</sub>	0,699	60Z	15
60Z	4	1Z	16
1Z	200	7Z	186

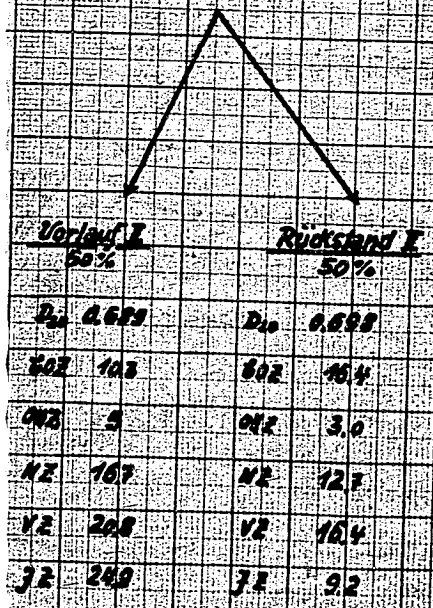
**Hauptfraktion 93-100°C**  
fast reines Heptan

**Rückstand über 100°C**

D <sub>10</sub>	0,699	60Z	16
60Z	21	1Z	169
1Z	201	7Z	200

Destillation in der 60er-Tel.

Destillation in der 60er-Tel.

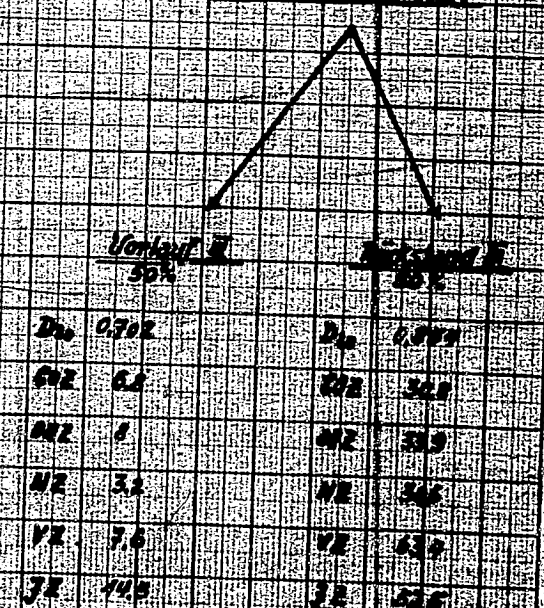


**Vorlauf I 50%**

D <sub>10</sub>	0,699
60Z	103
60Z	5
1Z	167
1Z	208
7Z	249

**Rückstand I 50%**

D <sub>10</sub>	0,699
60Z	104
60Z	3,0
1Z	127
1Z	164
7Z	92



**Vorlauf II 50%**

D <sub>10</sub>	0,702
60Z	6,0
60Z	0
1Z	3,1
1Z	7,6
7Z	145

**Rückstand II 50%**

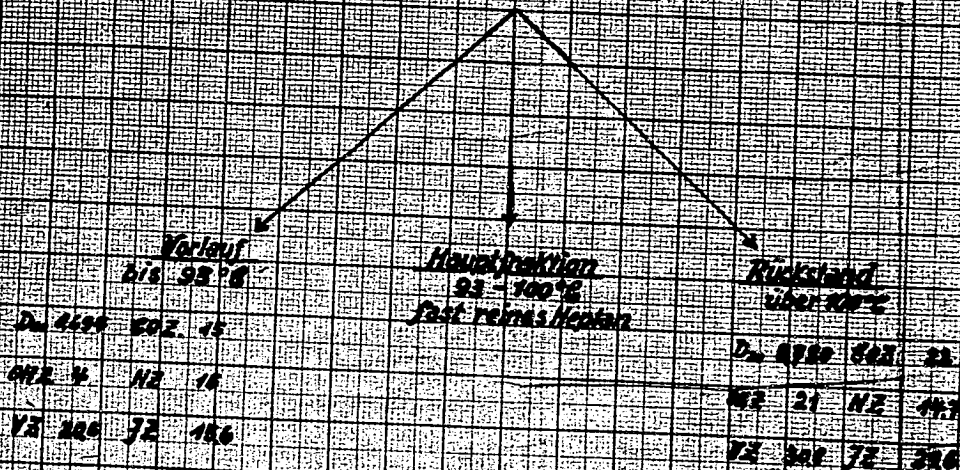
D <sub>10</sub>	0,699
60Z	30,1
60Z	31,9
1Z	3,6
1Z	63,9
7Z	22,5

# Versuch 10

100341

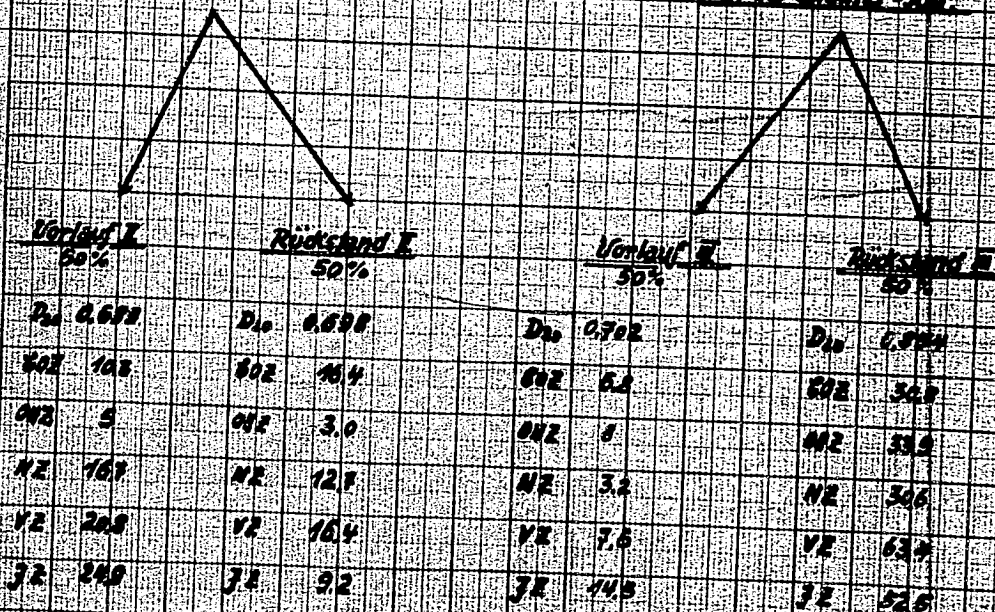
001393

Gesamtprodukt  
Destillation: Kl. Brunssche Kolonne



Destillation in der Widmer-Kol.

Destillation in der Widmer-Kol.





100042

001392

- Herrn Prof. K. ...
- Dr. ...
- Dr. ...

Referat: ...  
...  
...

In der Anlage sind die ...  
...  
...

...

ly

1. August 1941.

001393

**Versuche zur Kohlenoxydhydratierung mit Acetylen  
von Acetylen in der Flüssigphase unter Druck.**

Die Untersuchungen über den Einfluss von  $C_2H_2$ -Reichte auf  
der CO-Hydratierung in der Gasphase bei Normaldruck - es gelang es,  
entsprechend alkalische Katalysatoren herzustellen - geben Veran-  
lassung, diese Versuche auch auf die Flüssigphasenreaktion bei ge-  
ringen und hohen Überdrücken auszuweiten. Ursprünglich war beab-  
sichtigt, durch Addition von 1 oder 2 Molekülen  $CO_2$  an ungesättig-  
te Aldehyde oder Maldehyde bzw. Diacetylenen zu gelangen.  
Somit soll über die Ergebnisse eines Versuchs bei hohem Druck  
berichtet werden.

Der Ausgangsdruck bestand aus Wasserstoff, dem 12 g Acetylen  
beigegeben worden waren. Als Reaktionsprodukt für die Flüssigphase  
sind Pentan verwendet, das aus AK-Kohlen durch Reduktion des  
 $C_2$ -Fraktion gewonnen werden war und durch anschließende Hydrierung  
auf eine Feinsahl von praktisch Null gebracht wurde. Der Versuch  
wurde kontinuierlich gefahren, das Reaktionsgemisch bestand aus Wasser-  
stoff von ca. 1000 cm<sup>3</sup>. Möglich wurden 500 cm<sup>3</sup> Flüssigprodukt abge-  
sogen, die dann wieder durch 500 cm<sup>3</sup> Pentan ergänzt wurden. Der  
Druck während des Versuchs betrug 120 atü. Der mittlere Wasser-  
stoff wurde wie folgt gefunden: Acetylen 100 %, Kohlenoxyd 60 % und Wasser-  
stoff 43 %. Die Reaktionstemperatur betrug ca. 120°, der Ver-  
such lief 115 Stunden.

Abgebrannt wurden 4 250 cm<sup>3</sup> Flüssigprodukt, über die  
anschließend berichtet werden soll. Die Gesamtmenge des Reaktions-  
produktes wurde zu 0,605 gefunden.

Da über die neu entstandenen Reaktionsprodukte etwas an-  
gesagt zu können, wurde zunächst von dem als Flüssigphase abge-  
destilliert Pentan abdestilliert werden. Dieses Gemisch in mehreren An-  
läufen in einer Braun'schen Gleichstromschmelze, die über einen  
von ca. 1,50 m und 60 punkt. Nadeln bestand. Bei einem Mischungsver-  
hältnis von ca. 1:6 wurden stündlich 30 - 40 cm<sup>3</sup> Destillat abge-  
nommen. Folgende Fraktionen wurden erhalten:

Verlauf bis 34°:	1 450 cm <sup>3</sup>
Reinfraktion 34-45°:	2 130 cm <sup>3</sup>
Rückstand über 45°:	1 000 cm <sup>3</sup>



jenige von Kohlenwasserstoffen. Folgende Konstanten wurden gefunden:

N.Z. =	23	V.Z. =	39
O.N.Z. =	7	C.O.Z. =	278
Jodzahl = 26			

Aus der CO-Zahl und der Siedekennsiffer ließ sich die ungefähre Menge der vorhandenen Aldehyde (Ketene wurden bei vorliegendem Versuch nicht gefunden) berechnen (30 - 35 %). Da eine Trennung auf destillativen Wege aussichtslos erschien, mußten zur Isolierung und Identifizierung zunehmend chemische Methoden herangezogen werden. Da über die Trennung größerer Mengen Aldehyde von Kohlenwasserstoffen und anderen organischen Verbindungen in der vorhandenen Literatur genauere Angaben fehlten, wurde eine größere Anzahl von Versuchen und Versuchsergebnissen unternommen (insgesamt 9). Ohne auf die Einzelheiten dieser Versuche näher einzugehen, sei nur kurz die beste Methode nachstehend geschildert.

2 Vol. Benzin werden mit 1 Vol. gesättigter Natriumbisulfitlösung eine Stunde in der Maschine geschüttelt, worauf nach kurzen Absitzenlassen die untere wässrige Phase abgetrennt wird. Zur besseren Trennung ist es zweckmäßig, nach dem Schütteln zu dem Gemisch noch ca. 0,5 Vol. H<sub>2</sub>O hinzuzugeben. Man schüttelt insgesamt drei Mal aus. Die Sulfitwäschen werden vereinigt und zusammen aufgearbeitet. Es gelang, auf diese Weise die CO-Zahl von 278 auf 60 zu senken, d.h., im Benzinstand war nur noch ca. 1/5 der ursprünglich vorhandenen Aldehyde anwesend. Weitere Sulfitwäschen ergaben keine Verringerung der CO-Zahl mehr. Es ist in der Literatur bekannt, daß gewisse, besonders hochmolekulare Aldehyde sich nur schwer mit Natriumbisulfit extrahieren lassen, daher wurde auch von weiteren Extraktionsversuchen abgesehen. Zunächst soll nun die Aufarbeitung der Sulfitlösungen beschrieben werden, anschließend die weitere Aufarbeitung des Extraktionsrückstandes.

Von insgesamt 500 ccm Ausgangsprodukt über 45°C siedend wurden nach dem Ausschütteln mit Bisulfit 300 ccm als Rückstand erhalten.

Zur Aufarbeitung der vereinigten Sulfitwaschlösungen wurde mit 250 cem 50%iger Schwefelsäure angesäuert. Nach einigem Stehen waren zwei Schichten entstanden. Die obere Aldehydschicht (a) wurde abgetrennt. Die untere wässrige Phase wurde in einem größeren Fraktionierkolben auf einem Nebetrichter mittels eines Bunsenbrenners ca. 1 Std. auf 90°C erwärmt. Dabei trat abermals Schichtenbildung ein, worauf nach dem Abkühlen die obere Aldehydschicht (b) erneut abgetrennt wurde. Die restliche wässrige Phase wurde nunmehr einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Während der Destillation fügt man zweckmäßig etwa einmal je 50 cem 50%ige Schwefelsäure hinzu. Man wird so lange destilliert bis im Destillat keine nennenswerten Mengen an Aldehyden mehr nachzuweisen sind, d.h., die auffällig im Destillat auftretende Schichtenbildung praktisch verschwunden ist. Die vereinigten Destillate werden im Scheidetrichter von Wasser getrennt. Die so gewonnenen Aldehyde (c) werden mit den Aldehyden (a) und (b) vereinigt. Es bemerken wäre hier, daß von den mittels Nialfitextraktion gewonnenen 200 cem Aldehyden nur 100 cem wiedergewonnen werden konnten. Voranf diese großen Verluste zurückzuführen sind, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Es ist bekannt, daß ungesättigte Aldehyde sich aus der Nialfitverbindung nur schwer oder gar nicht regenerieren lassen. Die Anwesenheit größerer Mengen stärker bindender Aldehyde kann die ungeschlossenen gelten, so daß der Verlust hiermit nicht erklärt werden kann. Allerdings ist die Annahme ungesättigter Aldehyde durchaus hypothetisch und konnte nicht eindeutig bewiesen werden.

Die Gesamtmenge der Aldehyde wurde nunmehr in einer kleinen Kolonne fraktioniert. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 angegeben. Zur besseren Übersicht sind die Mengen der einzelnen Aldehydfractionen in Kurve 1 besonders aufgeschrieben. Wie schon zu ersehen, liegt ein deutliches Maximum bei den Caprylaldehyd ( $C_8$ -Aldehyd), von Valeraldehyd bis zum Caprylaldehyd sind annähernd gleiche Mengen vorhanden. Butylaldehyd war nur in geringer Menge anwesend, Aldehyde mit 7 und weniger C-Atomen konnten nicht eindeutig nachgewiesen werden. Ebenso kann daraus über die Anwesenheit von Aldehyden mit einer C-Zahl von 11 und höher nicht ausgesagt werden, da bei der Destillation eine solche

10047

001397

weise Kondensation, Polymerisation und Verharzung eingetreten war. Die Anwesenheit von  $C_{11}$ - und  $C_{12}$ -Aldehyden ist aber sehr wahrscheinlich.

In Tab. 1 sind die N.Z., V.Z. und C.O.Z. angegeben, ferner die Dichte und die Jodzahl. Letztere ist in allen Fällen 0, ungesättigte Aldehyde sind somit nicht vorhanden. Das Vorliegen einer N.Z. dürfte durch eine teilweise Luftoxydation der Aldehyde zu erklären sein. Das Auftreten einer V.Z. ist auf den ersten Blick etwas Überraschend, da durch die Sulfitschwächung Ester nicht in das vorliegende Reaktionsprodukt gelangen konnten. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß der Alkaliverbrauch bei der "E.E." auf eine Art Carboxylat-ester Reaktion zurückzuführen ist. Nimmt man an, daß die N.Z.-Werte ungesättigkeits CO.Z.-Werte gewesen sind und addiert daher beide Zahlen, müßte man wenigstens annähernd die theoretische CO-Zahl der jeweiligen Siedelage entsprechenden Aldehyde erreichen. Dieses ist aber nur in einigen Fällen annähernd der Fall. Es sind auch die Dichten etwas geringer als in allgemeinen in der Literatur angegeben, müssen noch geringe Mengen anderer Verbindungen mit in das vorliegende Produkt gelangt sein. Zur Darstellung dieser Verunreinigungen waren allerdings die zur Verfügung stehenden Mengen nicht ausreichend. Daher kann über die Art und Struktur dieser Substanzen auch nichts Näheres gesagt werden. Es sei noch erwähnt, daß die Literaturlagen über die gesättigten Aldehyde starke Abweichungen verzeichnen konnten, über verzweigte Aldehyde fehlten einseitige Angaben fast gänzlich.

Der Rückstand der Sulfitschwächungen (300 cem) wurde zur Extraktion der vorhandenen Säuren dreimal mit 100 cem 15%iger Natronlauge kurz erhitzt, um die vorhandenen Säuren zu versetzen, anschließend wurde in Scheidetrichter von 250 cem Benzol abgetrennt. Das Benzol wurde noch dreimal mit 25 cem Wasser ausgewaschen. Die Waschflüssigkeiten wurden in dem letzten Schritt gegeben. Nach dem Ausschleusen mit 10%iger Natronlauge wurden die vorhandenen Säuren mit 10%iger Natronlauge abgetrennt und diese Teile konnten auf 100 cem 10% ige Natronlauge isoliert werden.

isoliert werden. Diese 38 cem wurden in einer kleinen Kolonne fraktioniert destilliert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 enthalten.

Auch hier wurde gefunden, daß ungesättigte Säuren praktisch nicht vorhanden sind wie die geringen Jodzahlen eindeutig beweisen. Nach der vorhandenen N.Z. ist die Anwesenheit der C<sub>6</sub>-Säure (Capronsäure) in der Fraktion von 195 - 215°C und der C<sub>7</sub>-Säure (Oxanthensäure) als gesichert anzusehen. Von beiden Säuren wurden die Kleinsäure hergestellt und deren Schmelzpunkt bestimmt, der mit dem Literaturangaben befriedigend übereinstimmt. Beide Säuren stellten nahezu den weitaus größten Anteil der vorhandenen Säuren überhaupt dar. Im Verlauf von 185 - 195°C siedend ist die Anwesenheit der Valeriansäure wahrscheinlich trotz der etwas zu niedrigen Neutralisationszahl. In dem Rückstand über 240°C siedend konnten geringe Mengen an Caprylsäure nachgewiesen werden. Die eindeutige Identifizierung weiterer Säuren gelang infolge der geringen Menge des vorhandenen Rückstandes nicht. Es sei noch bemerkt, daß die Neutralisation des Säuregemisches bei Normaldruck vorgenommen wurde, was V.Z.-Werte, die ebenfalls von den vorstehenden Fraktionen bestimmt wurden, waren fast den N.Z.-Werten gleich, deren Ergebnis nicht vorhanden.

Nachdem die Fraktion auf diese Weise weitgehend von den vorhandenen Aldehyden und Resten von den vorhandenen Säuren befreit worden war, hinterließ ein Rückstand, der immerhin noch eine CO-Zahl von 80 besaß, während N.Z., V.Z. und CO-Zahl praktisch gleich 0 waren. Die Säuren über die nach vorhandenem Wasserstoffhaltigen Verbindungen aussagen zu können, wurde nach dieser Anteil fraktioniert. (S. Tab. 3).

Wie ersichtlich handelt es sich um ein in wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen und Aldehyden bestehendes Gemisch. Die geringen Jodzahlen zeigen, daß auch in diesem Rückstand die Anwesenheit ungesättigter Verbindungen nur geringfügig ist. Erhebliche Mengen von Aldehyden sind in dem Rückstand Fraktionen enthalten, voraus die recht beträchtliche Dichte und erhöhte Dichte hinweisen. Das Verhalten eines N.Z. Wert

sich hier mit einer teilweisen Kartierung auslasten werden. Eigentlich war, das es nicht gelang, aus dem Reaktionsprodukt die Aldehyd- als Hydroxy- oder Methyl-Formate abzuscheiden und zu identifizieren. Es konnten nur einige Produkte erhalten werden. Die Analyse ist nicht von der Hand zu weisen, das in Gegenwart von Wasser Aldehydhydrat in der praktisch nur gewöhnliche Aldehyd vorhanden waren, das ein Gemisch von etw. verunreinigten Aldehyden vorliegt, deren Trennung infolge der geringen Substanzmengen allerdings nicht möglich war. Bei einigen Reaktionen wurde versucht, durch Oxidation mit Perhydrolyse an der entsprechenden Stelle zu gelangen, um diese näher zu untersuchen. Unvollständige Reaktionen scheinen auch hiermit nicht ausbleiben, die isolierten Ester- und Aldehyde ergeben bei der Veresterung nicht die charakteristischen Siedepunkte, auch der Schmelzpunkt der Ester liegt nicht als zu erwarten war. Außerdem scheinen die Verbindungen zu zerfallen.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, das die Ergebnisse von unvollständigen, unvollständigen Verbindungen an der Seite einer Kohlenwasserstoffkette in ähnlicher Weise unter Bildung von Acetylen bei hohen Druck unter Anwendung von Wasserstoff. Es ist noch nicht gelungen, zu zeigen, ob weitere Versuche müssen einer späteren Zeit vorbehalten bleiben. In weiterer Zeit soll noch über sonstige Versuche, die bei Abklärung der tieferen Drucke gegeben werden sind, näher berichtet werden.

*W. W. W.*

**1. Aufl.**



400050

091400

Tabelle 1

Konstanten aus den Siedefraktionen regenerierten Aldehydfraktionen.

<u>Siedebereich</u>	<u>CO-Zahl</u>	<u>N. Z.</u>	<u>V.Z.</u>	<u>J.Z.</u>	<u>D<sub>20</sub></u>
bis 90°	107	73	87	5	0,910
90 - 112°	124	46	34	2	0,892
112 - 143°	237	26	34	0	0,882
143 - 163°	177	59	74	0	0,882
163 - 178°	150	120	142	0	0,885
178 - 193°	148	150	176	0	0,882
193 - 215°	154	165	193	0	0,882
Rückstand	45	58	83	0	0,895

Die Bestimmung obenstehender Konstanten konnte erst einige Zeit nach der Fraktionierung in Angriff genommen werden. Bei einer etwa 3 Wochen später vorgenommenen Kontrolle wurde ein Ansteigen der Dichte bei sämtlichen Fraktionen ferner eine erhöhte N.Z. dagegen eine geringere CO.Z. festgestellt. Auch hierdurch dürfte bewiesen sein, daß das Vorliegen einer N.Z. in der Aldehydfraktion wohl ausschließlich auf den Einfluß des Luftsaurestoffes zurückzuführen ist, der, wie auch in der Literatur bekannt, die normalen gesättigten Aldehyde ziemlich leicht zu den entsprechenden Carbonsäuren oxydiert.

100051

001401

Tabelle 2

Fraktionierung der aus den Alkoholvereststoffen durch Anheben mit  
Schwefelsäure und Ätherextraktion erzielbaren Substanzen.

<u>Siedebereich</u>	<u>N.Z.</u>	<u>V.Z.</u>	<u>J.Z.</u>
185 - 195°	381	391	7
195 - 215° (Capronsäure)	423	433	3,4
215 - 240° (Ceanthensäure)	383	397	4,3
Rückstand	216	238	-

Die Capronsäurefraktion betrug anteilsmäßig etwa 30 %  
der Ceanthensäureanteil ca. 32 %.

Tabelle 1

Fraktionierung des Essigsäurekondensates mit einer 60-Gal. S. 22  
nach der Anreicherung der Schuren mit Alkohol.

Stoffbereich	Anteil in Vol.-%	D <sub>20</sub>	CO.S.	OH.S.	N.S.	V.S.	J.S.
bis 75°	6,4	0,673	21	-	-	-	-
75 - 90°	26,5	0,678	12	-	-	-	27
90 - 110°	11,4	0,699	45	-	-	-	21
110 - 130°	6,7	0,737	96	-	-	-	14
130 - 140°	3,3	0,767	138	60	60	86	-
140 - 160°	6,0	0,794	175	64	75	103	19
160 - 180°	4,0	0,815	168	23	41	76	7,4
180 - 190°	2,4	0,826	146	69	56	96	-
190 - 210°	5	0,833	146	46	12	42	-
210 - 230°	6,0	0,845	145	47	14	42	9,1
230 - 250°	5,7	0,857	140	37	16	49	-
250 - 260°	5,4	0,872	114	49	20	56	-
Rückstand	10,9	0,928	38	48	18	33	-

Waren die oberhalb 140°C mindestens recht beträchtlichen Aldehydmengen (siehe 60-Galben) nicht mit Essigsäure extrahieren waren, konnte nicht geklärt werden. Der Nachweis auf Estere verlief negativ. Ungeklärte Kohlenstoffe waren, wie ersichtlich, auch im Rückstand nur in geringen Maße vorhanden. Die Schuren dürften auch hier durch Hydrolyse aus dem Aldehyden entstanden sein. Möglicherweise sind auch noch beträchtlichen OH-Galben bleibt nur die Festlegung, daß sich durch Aldehydoxidation Oxalaldehyde gebildet haben, deren Ester mit Essigsäureanhydrid acetyliert werden kann, da der Nachweis für die vermutete Veresterung nur eine Mischung von V beobachtet, was die V.S. ausbleibt, so dürfte hier eine Hydrolyse im Zusammenhang bei der Aldehydextraktion die Erklärung sein, wenn auch hier eine Oxidation mit Alkohol nicht ausgeschlossen ist.