NPA 17

START

CODE DESIGNATIONS AND ROLL NUMBER

16

SENDING STATION CODE DESIGNATION	ROLL NUMBER	RECEIVING STATION CODE DESIGNATION

DATE PHOTOGRAPHED

19 June 1945

00002444

~~00001855~~

Reports of investigations.
Letters.

Bag 3043 — 19

Target 30/402

00003127

Expos 2444

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/Rhein,
Techn. Prüfstand Op 200.

1940 — Singer — 387

Vergleichsversuche an Klopfmotoren.
(V.V. 65)

Ber.Nr.387. — 12.5.39.

N 931

~~00002045~~

Es besteht Veranlassung, auf die **Rundschreiben der Werksleitung** vom 21. 5. 31 u. 13. 7. 31 betr. Spionageabwehr hinzuweisen und insbesondere darauf aufmerksam zu machen, daß

Berichte

1. nur gegen **persönliche Empfangsbescheinigung** ausgeliehen werden,
2. vom Entleiher ohne Wissen der HBS **nicht weitergegeben** werden dürfen mit Ausnahme der Berichte, welche an Betriebe zum Verbleib abgegeben wurden,
3. **streng vertraulichen Charakter** haben und daher **stets unter Verschluß** aufzubewahren sind,
4. nur im **verschlossenen Umschlag** befördert werden dürfen und
5. **nur durch die HBS vervielfältigt** werden, soweit es sich nicht um betriebseigene Berichte handelt.
   Vervielfältigungen sind auf das unumgänglich notwendige Maß zu beschränken.

Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro Tel. 9461.

3287 - 3M -386

60920000

I.G.Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a.Rhein
Techn.Prüfstand Op 200
Bericht Nr.387
-o-

00002610

Ammoniakwerk Merseburg
G.m.b.H.
Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro
Me Nr. 1940 I a 2

Bericht

über

Vergleichsversuche an Klopfmotoren (V.V.65).

00002611

Techn.Prüfstand Op 200
Bericht Nr.387
-o-

Oppau, den 12.Mai 1939.Kf.

[redacted]

Bericht

über

Vergleichsversuche an Klopfmotoren (V.V.65).

Zusammenfassung:

6 verschiedenartige Vergaserkraftstoffe wurden ~~im April/Mai 1939~~ von 14 Prüfständen an 9 CFR- und 12 I.G.-Prüfmotoren nach der Research- und nach der Motor-Methode untersucht.

Die mitgeteilten Werte zeigten, daß diese Kraftstoffe bei Untersuchungen durch verschiedene Stellen im Mittel um etwa 3 OZ verschieden bewertet werden, doch sind Streuungen bis zu 5 OZ möglich. Die Streuung der Versuchswerte ist an den CFR-Motoren etwas größer als an den I.G.-Prüfmotoren, trotzdem an den letzteren eine größere Anzahl Prüfstellen mitgewirkt hat.

Die Meßwerte des CFR- und des I.G.-Prüfmotors unterscheiden sich im Mittel um etwa 1 OZ, wobei der I.G.-Prüfmotor in der Regel die niederen Werte liefert.

Die Übereinstimmung der Meßwerte von gleichartigen Motoren sowie der I.G.-Prüfmotoren gegenüber den CFR-Motoren kann durch die Verwendung der gleichen Eichstoffe und einer gemeinsamen Eichkurve noch weiter verbessert werden.

Versuchsdurchführung:

Zur Untersuchung gelangten folgende 6 Kraftstoffe:

Zahlentafel 1:

Kraftstoffproben.

Bezeichnung:	Zusammensetzung:
4a	Reinbenzin
4b	Spritbenzin
4c	Gemisch
4d	Bleibenzin
41	Fliegerbenzin, rein
43	Fliegerbenzin, verbleit

Die Güteziffern dieser Kraftstoffe sind auf Blatt 1 angegeben.

Diese Kraftstoffproben wurden an 15 Prüfstellen verteilt. Bei der Abfassung des Berichtes lagen von folgenden 14 Prüfständen mit 9 CFR- und 12 I.G.-Prüfmotoren die Ergebnisse vor:

Zahlentafel 2:

Teilnehmer an den Vergleichsversuchen.

Prüfstand Nr.	Prüfstand:	Prüfmotor CFR	Prüfmotor IG
1	I.G.Farbenindustrie, Oppau	1	3
2	" " " , Ludwigshafen	1	4
3	Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.	1	1
4	Brabag, Magdeburg	1	-
5	Brabag, Böhlen	1	-
6	Benzol-Verband, Bochum	1	1
7	DVL, Berlin-Adlershof	1	-
8	Rherania-Ossag, Harburg	1	-
9	DAPG, Altona-Bahrenfeld	1	-
10	Techn.Hochschule, Stuttgart	-	2
11	Rheinpreußen, Homberg	-	1
12	Wintershall A.G., Salzbergen	-	1
13	Reichsmonopolverwaltung, Berlin	-	1
14	Deutsche Erdöl AG.,Berlin	-	1

Bei einigen Prüfstellen erfolgte die Klopfwertbestimmung nach der Research- und nach der Motor-Methode nicht am gleichen Motor, sondern an zwei verschiedenen.

Dies sind:

Zahlentafel 3:

Prüfstände, die mit der Untersuchungsmethode auch den Motor gewechselt haben.

Prüfstand Nr.	Prüfstand:	Prüfmotor CFR	Prüfmotor IG
2	I.G.Farbenindustrie, Ludwigshafen	2	2
3	Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.	2	-

Die Vergleichskraftstoffe waren nicht einheitlich. So verwendeten die 11 Prüfstände, welche die Vergleichskraftstoffe benannt hatten, außer der gemeinsamen Urbezugsmischung iso-Oktan und n-Heptan noch 5 verschiedenartige Unterbezugsmischungen.

Zahlentafel 4:

Bezugskraftstoffe und Oktanzahlangabe.

Prüfstand Nr.	Vergleichsmischung:	Abrundung OZ
1	Oktan / Heptan	0,1
	IG 2 / Reinbenzol	
2	Oktan / Heptan	0,1
3	Oktan / Heptan	
	IG 2 / techn.Oktan	0,1
4	IG 2 / Reinbenzol	0,1
5	Oktan / Heptan	0,1
	DA 4 / Reinbenzol	
6	-	0,1
7	IG 1 / Reinbenzol	0,1
8	-	0,5
9	IG 2 / Reinbenzol	0,1
10	IG 2 / Reinbenzol	0,1
11	Oktan / Heptan	
	eigener Unterbezugskraftstoff	0,1
12	amerik.Substandard / Reinbenzol	0,1
13	-	1,0
14	IG 2 / Reinbenzol	0,1

Versuchsergebnisse:

Die Ergebnisse sind nach der Untersuchungsmethode getrennt angegeben, und zwar enthält die Zahlentafel 5 die Research-Oktanzahlen (ROZ) und die

~~00002619~~
00002614

Zahlentafel 6 die Motor-Oktanzahlen (MOZ). Diese Werte sind für die Research-Methode auf Blatt2, für die Motor-Methode auf Blatt 3 als Abweichung vom Mittelwert aufgetragen. Wie schon bei früheren Vergleichsversuchen, so zeigte sich auch hier, daß die an verschiedenen Prüfständen gefundenen Werte im allgemeinen um mehr als ± 1 OZ (im Schrifttum angegebene Meßgenauigkeit) streuen. Dies geht besonders aus den Zahlentafeln 7, 8 und 9 hervor. Für die derzeitigen Verhältnisse ist hiernach mit einer mittleren Gesamtstreuung von etwa 3 OZ zu rechnen.

Zahlentafel 7:

Anzahl der Motoren, die eine größere Abweichung vom Mittelwert als ± 1 OZ hatten.

Gesamtzahl der Motoren:	Methode	Motor	Kraftstoff: 4a	4b	4c	4d	41	43
9	Res.	CFR	6	5	2	4	3	3
11	Res.	IG	3	1	1	2	4	6
8	Mot.	CFR	6	3	1	3	1	1
11	Mot.	IG	0	1	1	5	2	10

Zahlentafel 8:

Größte Streuung bei der Untersuchung von 6 Kraftstoffen nach der Research-Methode.

Streubereich von bis ROZ	Anzahl der Meßwerte: 9 CFR - Motoren	11 IG-Motoren
0 bis 0,9	0	0
1,0 1,9	0	1
2,0 2,9	1	2
3,0 3,9	2	2
4,0 4,9	1	0
5,0 5,9	2	1
Größte Streuung im Mittel	4,0 ROZ	3,4 ROZ

Zahlentafel 9:

Größte Streuung bei der Untersuchung von 6 Kraftstoffen nach der Motor-Methode.

Streubereich von ... bis MOZ	Anzahl der Meßwerte: 8 CFR-Motoren	11 I.G.-Motoren
0, bis 0,9	0	0
1,0 1,9	0	1
2,0 2,9	3	1
3,0 3,9	3	3
4,0 4,9	0	0
5,0 5,9	0	1

In die Zahlentafeln 5 und 6 wurden zur Bildung der Mittelwerte zunächst die Ergebnisse aller Prüfstände mit herangezogen. Unter Vernachlässigung der vom Prüfstand Nr.4 mitgeteilten MOZ am CFR-Motor sowie der vom Prüfstand Nr.12 mitgeteilten ROZ am I.G.-Prüfmotor wurden die Mittelwerte und die Streuungen neu gebildet und ergaben ein wesentlich günstigeres Bild, wie die Zahlentafeln 5 und 6 weiter zeigen. Auch zu den Auswertungen nach den Zahlentafeln 7, 8 und 9 wurden die Werte der Prüfstände 4 und 12 nicht herangezogen.

Der Prüfstand Nr.4 (Brabag, Magdeburg) teilte mit, daß er üblicherweise nur nach der Research-Methode arbeitet und den Motor eigens für die Zwecke der Vergleichsversuche umgebaut habe. Beim Prüfstand Nr.12 (Wintershall, Salzbergen), der nur die Ergebnisse nach der Research-Methode angab, war die Klopfmeßanlage nicht in Ordnung; sie wurde anschließend an die Vergleichsversuche ausgewechselt. Aus diesen Gründen war es berechtigt, die Ergebnisse des Prüfstandes Nr.4 nach der Motor-Methode und Nr.12 nach der Research-Methode zur weiteren Auswertung nicht zu verwenden.

Wie aus den Zahlentafeln 5 und 6 weiter hervorgeht, finden die I.G.-Prüfmotoren im Mittel etwas kleinere Werte als die CFR-Motoren. Dieser Unterschied ist bei der Research-Methode am größten, er beträgt hier zwischen 1 und 2 Oktanzahlen, während die Motorwerte nur um 0,5 bis 1 OZ tiefer liegen als die ent-

sprechenden Werte der CFR-Motoren.

Um einen Versuch zur Aufklärung der bei diesen Untersuchungen zu erwartenden Streuungen machen zu können, wurde außer der Angabe des Klopfwertes noch die Angabe des eingestellten Verdichtungsverhältnisses und des gefundenen Mischungsverhältnisses der Unterbezugskraftstoffe erbeten. Die meisten Prüfstände sind diesem Wunsch nachgekommen. Auf Blatt 4 und 5 sind die mitgeteilten Verdichtungsverhältnisse aufgetragen, die einen Einblick in die verwendete Klopfstärke und in den Motorenzustand geben können, unter der Voraussetzung, daß das am Motor abgelesene Verdichtungsverhältnis auch dem tatsächlich eingestellten entspricht. Angesichts der erheblichen Streuungen in der Verdichtungsangabe, die in den beiden Blättern 4 und 5 zum Ausdruck kommen, möchte man jedoch diese Annahme bezweifeln, weshalb hier auf eine entsprechende Auswertung verzichtet worden ist. Die Abweichungen in den Meßwerten der Prüfstellen 4 und 12 konnten durch das mitgeteilte Verdichtungsverhältnis nicht aufgeklärt werden.

Wie aus der Zahlentafel 4 hervorgeht, wurden von den einzelnen Prüfstellen verschiedenartige Vergleichsmischungen verwendet. Für diejenigen Prüfstellen, die als Unterbezugskraftstoff das IG-Eichbenzin in Verbindung mit Reinbenzol verwendet hatten, wurden nun über die Eichkurve nach Blatt 6 die Oktanzahl neu errechnet und auf Blatt 7 und 8 aufgetragen. Diese korrigierten Oktanzahlen sind den angegebenen (unkorrigierten) gegenübergestellt. Man erkennt, daß durch diese Maßnahme die Streuung in den meisten Fällen verringert und der Unterschied zwischen dem CFR- und I.G.-Prüfmotor verkleinert wird.

Im Interesse einer guten Übereinstimmung der Meßwerte sollte deshalb auf das Aufstellen eigener Eichkurven verzichtet werden. Da weiter anzunehmen ist, daß durch die Verwendung der gleichen Unterbezugskraftstoffe an allen Prüf-

00002617

ständen die Meßgenauigkeit noch weiter verbessert werden kann, sollte sich auch hierüber eine Verständigung erzielen lassen.

Anlagen: Zahlentafeln 5 u.6
N 2380-16
TPr S 402-408
Nachtragx.16.5.39.

Zum Bericht Nr.387 vom 12.5.39. [redacted]3

Zahlentafel 6:

Vergleichsversuche an Klopfmotoren (V.V.65): Oktanzahl nach Motor-Methode.

Kraftstoffbezeichnung: IG		Autobenzine 4a	4b	4c	4d	Fliegerbenzine 41	43
Prüfstand Nr. 1	CFR-Motor Op	60,0	71,8	73,4	73,3	74,3	89,3
2	Lu	61,5	72,5	73,0	72,2	73,2	89,5
3	Me	63,0	73,0	74,0	75,0	74,5	88,5
4	Magd.	63,2	75,2	77,0	77,2	77,3	90,6
5	Böhlen	63,8	72,7	72,7	73,1	73,1	88,0
6	B.V.	59,3	71,7	73,3	73,6	74,0	88,0
7	DVL	59,9	69,8	72,0	70,9	72,4	89,4
8	Romag	61,5	72,0	73,5	73,0	74,5	89,5
9	DAPG	62,6	70,7	72,7	71,1	72,8	87,5
Prüfstand Nr. 1	IG-Motor Op	61,0	70,7	72,8	73,0	74,4	89,3
2	Op	61,1	72,2	73,6	74,3	73,8	89,6
1	Op	61,3	72,8	73,7	74,2	74,8	90,0
2	Lu	61,5	71,5	73,5	71,8	74,0	86,5
3	Me	60,5	71,3	72,1	74,4	73,4	87,3
6	B.V.	59,8	71,3	73,0	72,4	74,0	88,7
10	Stgt..	59,6	70,8	72,6	73,8	73,6	90,0
10	Stgt.	60,0	71,2	72,8	73,0	73,5	89,5
11	Rhgr.	59,6	72,3	73,0	73,3	74,3	86,5
12	Salzbg.						
13	RAV	61,0	71,0	73,0	72,0	73,0	87,0
14	Deag	60,0	70,5	70,5	70,5	71,5	87,0
Mittel aller CFR-Motoren		61,6	72,2	73,5	73,3	74,0	88,9
" der CFR-Motoren ohne Nr.4		61,5	71,8	73,1	72,8	73,6	88,7
" aller IG-Motoren		60,5	71,4	72,8	73,0	73,7	88,0
Größte Streuung aller CFR-Mot.		4,5	5,4	5,0	6,3	4,9	3,1
" " "	ohne Nr.4	3,9	3,2	2,0	3,9	2,1	2,0
" " "	IG-Motoren	1,9	2,3	3,2	3,9	3,3	5,3
Mittlere Streuung aller CFR-Mot.		±1,3	± 0,8	± 0,5	± 1,0	± 0,7	± 0,7
"	Ohne Nr.4.	±0,6	± 0,6	± 0,6	± 0,9	± 0,6	± 1,6
Größte "	aller IG-Mot.						
Mittel aus allen Motoren	(ohne Nr.4)	60,9	71,6	72,9	72,9	73,6	88,5
Größte Streuung aller Motoren	(ohne Nr.4)	3,9	3,2	3,5	4,5	3,3	5,3
Mittlere Streuung aller Motoren	(ohne Nr.4)	±0,9	± 0,7	± 0,5	± 1,0	± 0,7	± 1,2
Meßunterschied (CFR-IG-Motor)		1,0	0,4	0,3	-0,2	- 0,1	0,7

Zum Bericht Nr.387 vom 12.5.39.

Zahlentafel 5:

Vergleichsversuche an Klopfmotoren (V.V.65).
Oktanzahl nach Research-Methode.

Kraftstoffbezeichnung IG			Autobenzine 4a	4b	4 c	4d	Fliegerbenzine 41	43
Prüfstand Nr. 1	CFR-Motor	Op	60,7	74,5	79,1	72,2	77,7	91,6
2		Lu	62,0	75,5	78,0	73,5	77,5	92,0
3		Me	64,5	77,0	79,3	74,0	79,0	91,7
4		Magdeb.	66,2	76,2	79,5	74,4	78,0	91,0
5		Böhlen	65,1	76,2	81,0	73,0	88,0	91,1
6		B.V.	63,3	77,0	80,1	70,2	76,3	90,4
7		DVL	62,9	74,9	78,2	73,3	77,3	89,1
8		Romag	62,0	74,5	78,0	73,0	75,5	91,0
9		DAPG	63,6	77,6	78,2	70,8	73,3	88,8
Prüfstand Nr. 1	IG-Motor	Op	62,0	74,0	78,6	72,0	77,3	90,8
1		Op	60,2	72,5	78,3	70,5	75,9	90,7
1		Op	60,8	74,7	79,5	71,0	76,4	91,7
2		Lu	59,8	73,8	79,8	72,0	76,0	91,5
3		Me	62,7	75,0	78,2	72,6	77,5	92,5
6		B.V.	61,1	74,0	79,8	70,7	76,1	89,0
10		Stgt.	60,8	74,3	79,5	71,4	73,9	89,0
10		Stgt.	61,2	74,0	79,4	72,0	75,5	89,5
11		Rhpr.	62,0	73,7	79,8	68,8	74,6	89,3
12		Salzb.	61,2	70,4	75,5	68,5	71,6	86,1
13		RMV	61,0	74,0	78,0	72,0	75,0	87,0
14		Deag	62,0	73,5	79,0	71,5	75,5	90,5
Mittel aller CFR-Motoren			63,4	75,9	79,0	72,7	77,0	90,7
" " IG-Motoren			61,2	73,7	78,8	71,1	75,5	89,8
" " IG-Motoren ohne Nr.12			61,2	74,0	79,1	71,3	75,8	90,1
Größte Streuung aller CFR-Motoren			5,5	3,1	3,0	4,2	5,7	2,2
" " " IG-Motoren			2, 9	4,6	4,3	4,1	5,9	6,4
" " " IG-Motoren ohne Nr.12			2,9	2,5	1,8	3,8	3,6	5,5
Mittlere Streuung aller CFR-Motoren			±1,3	±1,0	±0,8	±1,1	±1,3	±0,9
" " " IG-Motoren ohne Nr.12			±0,7	±0,4	±0,6	±0,8	±0,8	±1,3
Mittel aller Motoren			62,2	74,9	79,1	72,0	76,4	90,4
Größte Streuung aller Motoren ohne Nr.12			6,4	5,1	3,0	5,6	5,7	5,5
Mittlere " " " " " 12			±1,0	±0,7	±0,7	±0,9	±1,0	±1,1
Meßunterschied (CFR-IG-Motor)			2,2	1,9	-0,1	1,4	1,2	0,6

Zum Bericht Nr.387 vom 12.5.39.

Oppau, den 16.Mai 1939.Kf.

00002620

N a c h t r a g:

über

Vergleichsversuche an Klopfmotoren (V.V.65).

Von der "Olex" Deutsche Benzin-und Petroleum G.m.b.H. wurden uns deren Ergebnisse wie folgt nachgenannt:

Kraftstoffbezeichnung IG	Autobenzine				Fliegerbenzine	
	4a	4b	4c	4d	4i	4j
Research-Methode, CFR-Motor	64,2	76,0	79,4	73,2	77,5	89,4
" - " , IG-Motor	64,0	75,6	80,3	73,4	77,0	90,0
Motor-Methode, CFR-Motor	61,8	71,3	73,1	70,9	72,9	87,3
" - " , IG-Motor	60,8	69,9	71,5	71,1	72,4	87,1

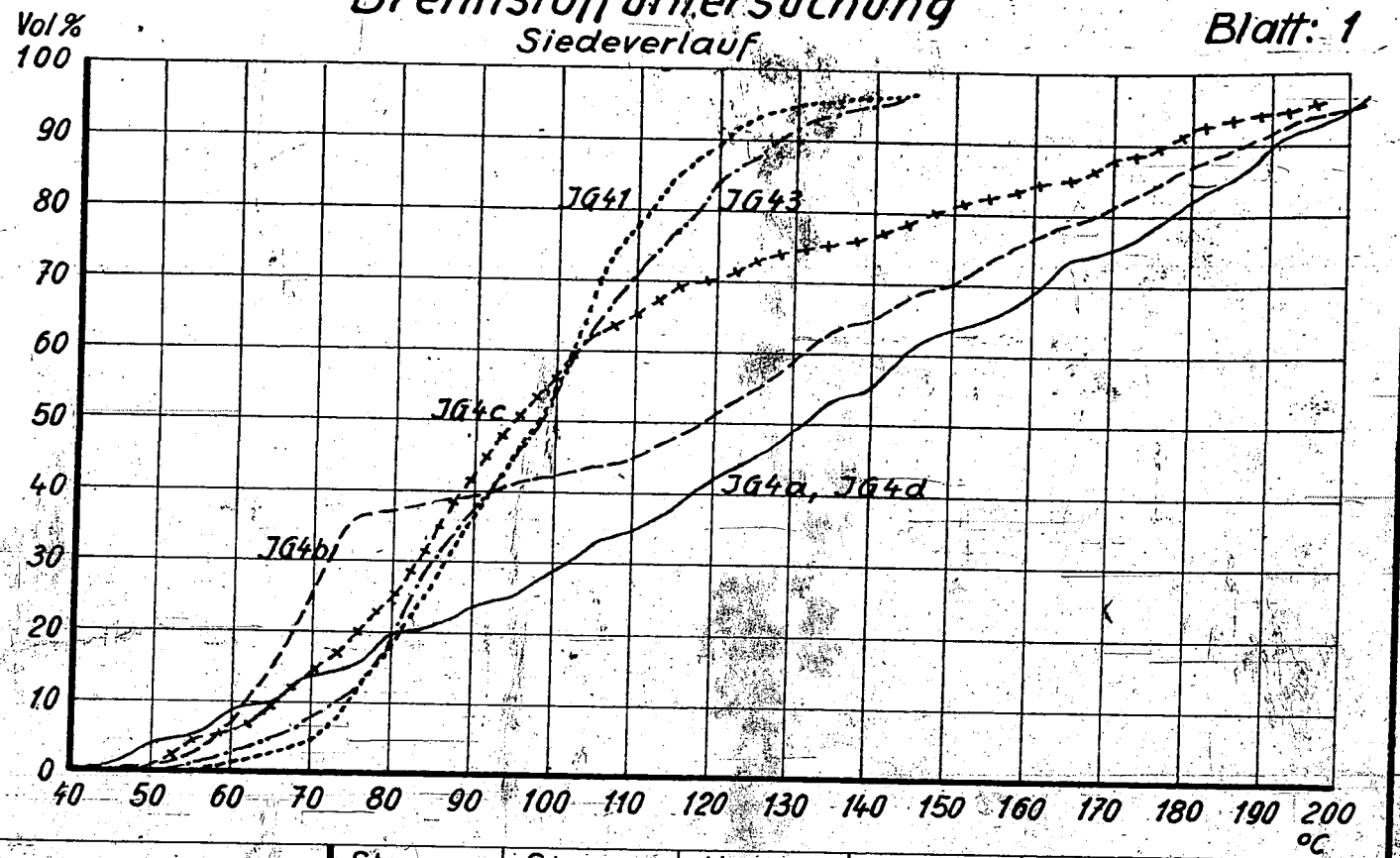
Die Übereinstimmung der beiden Prüfmotoren untereinander ist bei der Research- und auch bei der Motor-Methode gut. Die mitgeteilten Ergebnisse beider Motorenarten liegen im allgemeinen nach der Research-Methode etwas höher und nach der Motor-Methode etwas tiefer als die Mittelwerte der entsprechenden Motoren.

Lingen

Techn. Prüfstand Op 200

Brennstoffuntersuchung

Blatt: 1



		Stanavo rein JG41	Stanavo +Pb JG43	Hydrier Benzin JG4a	Hydrier-Bi +Alkohol JG4b	Hydrier-Bi +Benzol JG4c	Hydrier-Bi +Blei JG4d
Siedebeginn	°C	55	52	40	48	42	40
" schluß	°C/%	145/97	144/97	202/97	202/97	197/96	202/97
Rückstand	%	1,5	1,3	1,5	0,5	2,0	1,5
Verlust	%	1,5	1,7	1,5	2,5	2,0	1,5
Spez. Gew.	20°C	0,727	0,724	0,749	0,750	0,774	0,750
KZ ± FZ		97 ± 29	99 ± 3,6	131 ± 78	117 ± 84	109 ± 66	131 ± 78
Klopfwert	ROZ	76,4	90,4	62,2	74,9	79,1	72,0
"	MOZ	73,6	88,3	60,9	71,6	72,9	72,9
Cu-Str. Test, 3 St.	100°C	blank	blank	blank	blank	blank	blank
Glasschalentest, 100ccm		0,8 mg	0,7 mg	1,0 mg	0,4 mg	0,5 mg	1,0 mg
Alkohol	vol %	0	0	0	12,2	0	0
Bleitetraäthyl, ccm/ltr		0	0,47	0	0	0	0,13
Dampfdruck:							
ata bei	20°C	0,18	0,18	0,32	0,35	0,28	0,31
" "	40°C	0,45	0,44	0,65	0,78	0,62	0,63
" "	60°C	0,86	0,87	1,13	1,48	1,14	1,07
*) Aromaten		9,7	5,2	11,2	10,0	36,2	11,2
Olefine		0,1	0,5	0,6	0,2	0,1	0,6
Paraffine		47,0	47,0	44,3	42,0	29,0	29,0
Naphtene		43,3	47,8	44,5	48,0	34,8	59,8
Jodzahl		0,3	1,3	1,6	0,5	0,3	1,6

*) Einschl. Olefine

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen am Rhein
Tag 12. Mai 39 Name Hoerle

Maßstab

Vergleichsversuche an Klopfmotoren VV65
Bericht Nr. 387 vom 12.5.39

12.5.39

TPrS 402

CFR-Motoren

J6-Prüfmotoren

Research-Methode

Blatt 2

ROZ

Kraft-stoff

J64a 66 64 62 60

J64b 78 76 74

J64c 82 80 78

J64d 74 72 70

J641 80 78 76 74

J643 92 90 88

Prüfstand Nr. 1 2 3 4 5 6 7 8 9 — 1 1 1 2 3 6 10 10 11(12) 13

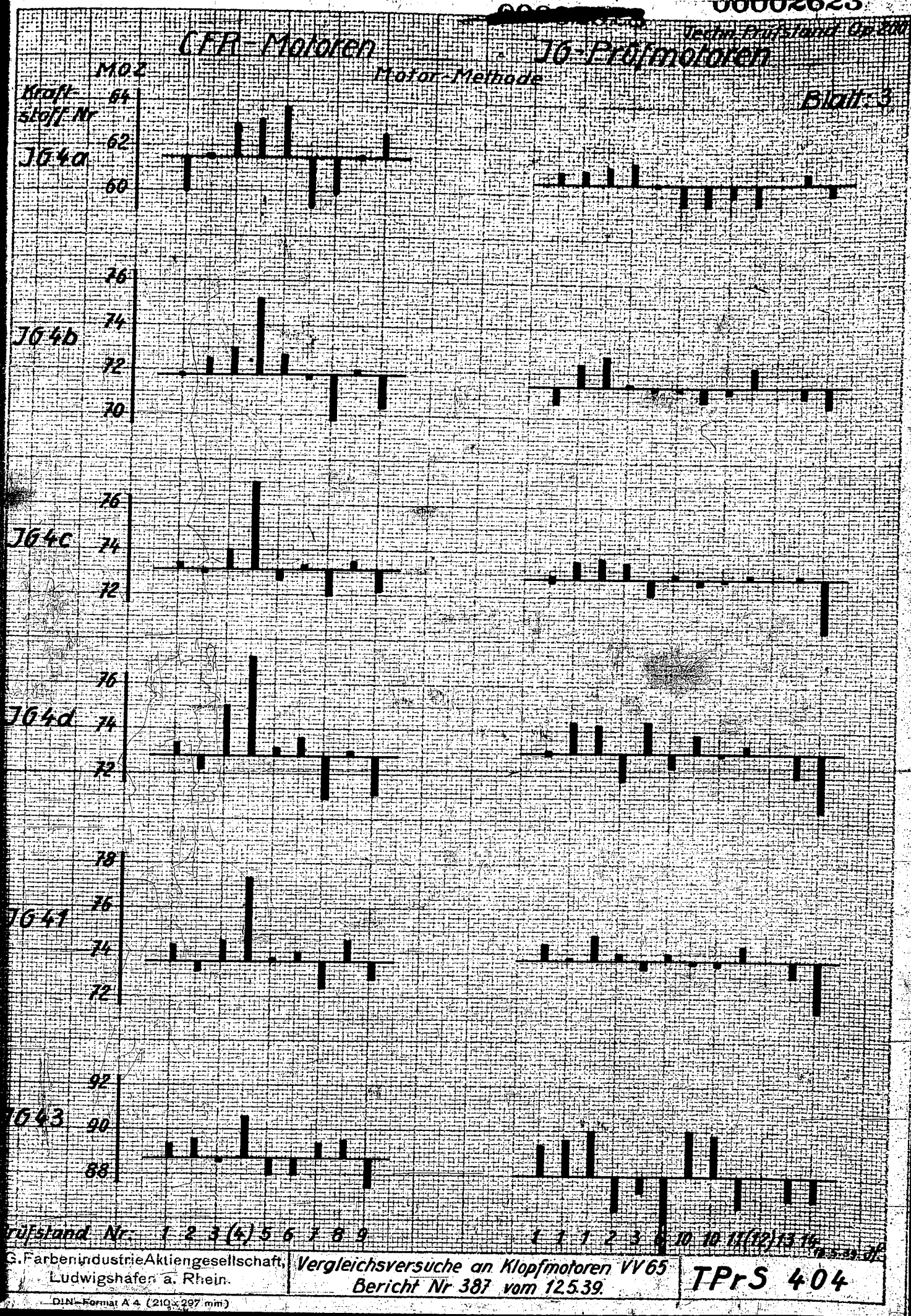
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rhein.

Vergleichsversuche an Klopfmotoren VV65
Bericht Nr. 387 vom 12.5.39

TPrS 403

DIN-Format A 4 (210 x 297 mm)

CFR-Motoren — Motor-Methode — J6-Prüfmotoren — Blatt 3



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rhein.

Vergleichsversuche an Klopfmotoren VV65
Bericht Nr 387 vom 12.5.39.

TPrS 404

DIN-Format A 4 (210 × 297 mm)

Techn. Prüfstand Op 200

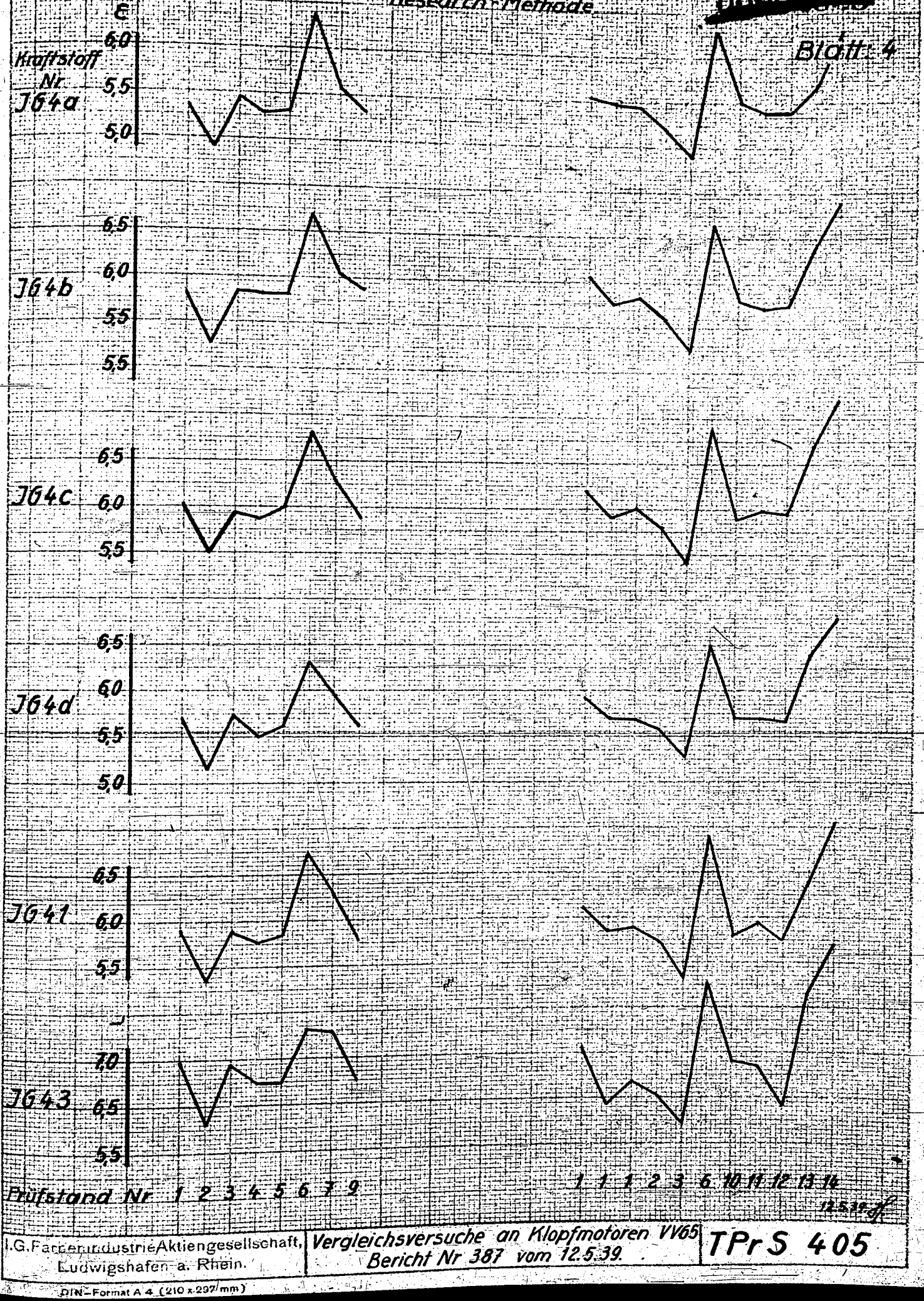
CFR-Motoren

Research-Methode

JG-Prüfmotoren

[redacted]

Blatt 4



12.5.39 [redacted]

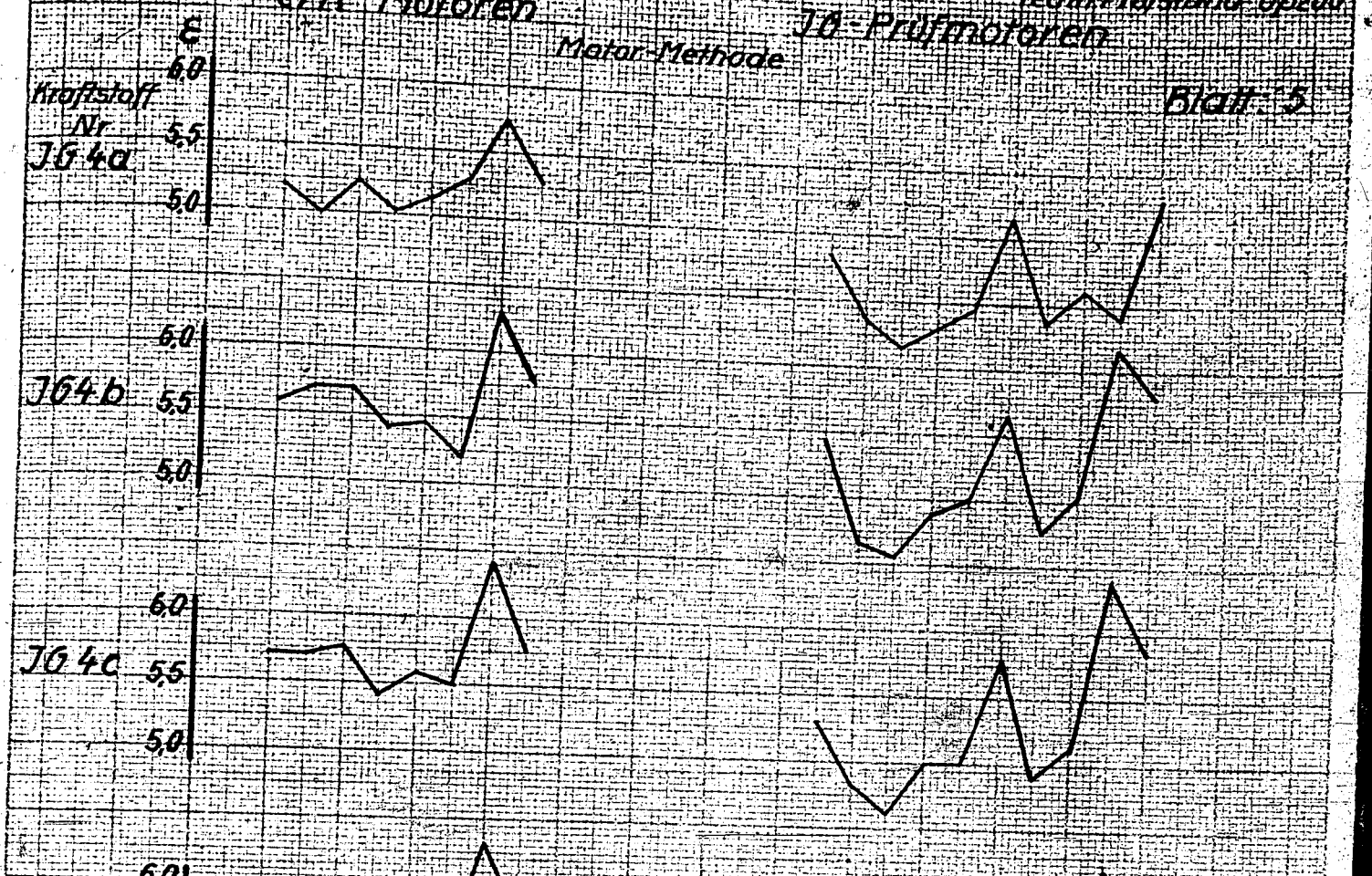
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rhein.	Vergleichsversuche an Klopfmotoren VV65 Bericht Nr 387 vom 12.5.39.	TPrS 405

DIN-Format A 4 (210 x 297 mm)

CFR-Motoren — Motor-Methode — J6-Prüfmotoren — Blatt 5

Techn. Prüfstand Gp 200

Kraftstoff Nr J64a



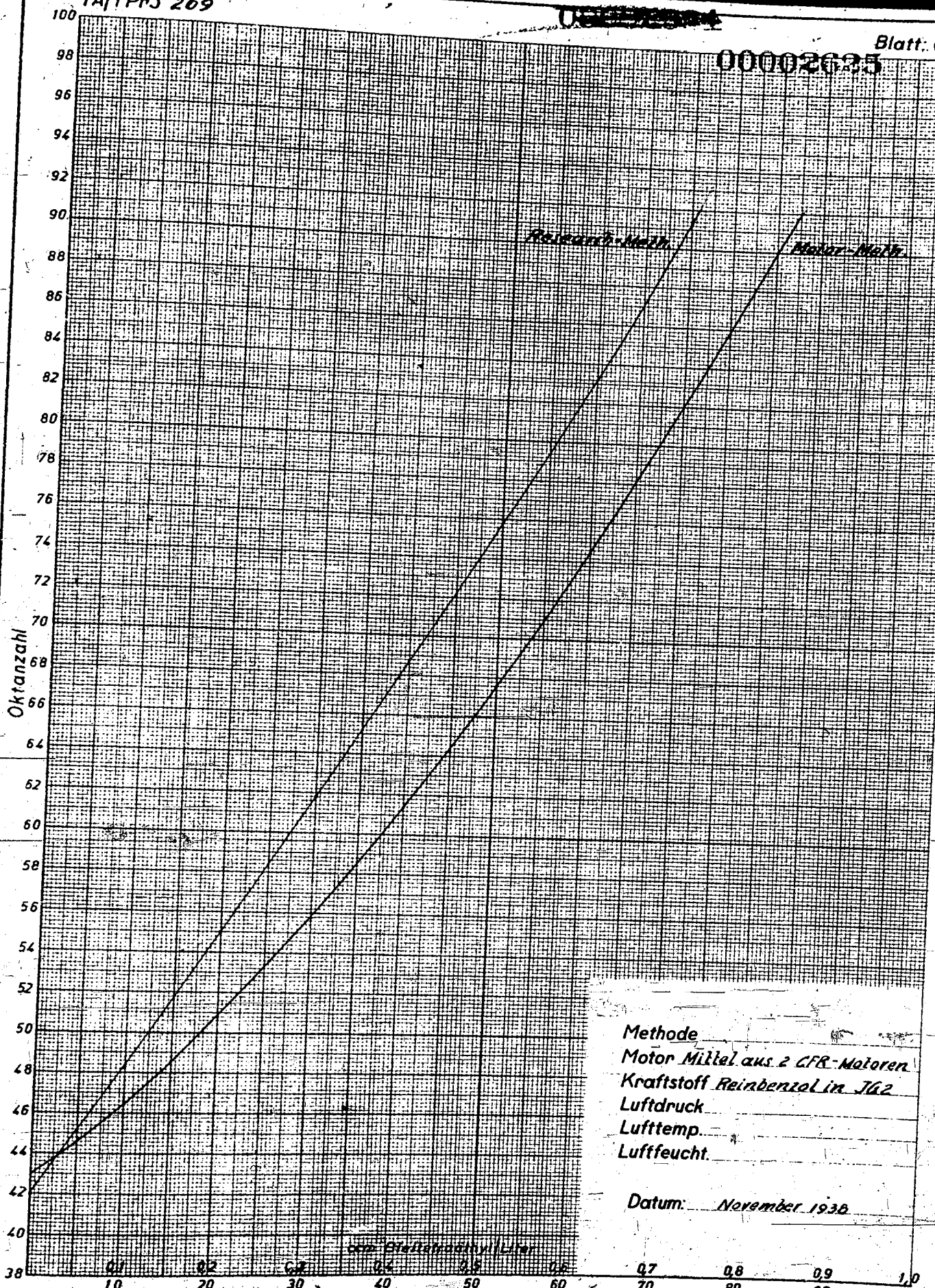
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rhein	Vergleichsversuche an Klopfmotoren VV65 Bericht Nr 387 vom 12.5.39.	TPrS 406

DIN-Format A 4 (210 x 297 mm)

TA/TPrS 269

Blatt: 6

00002625



Methode

Motor Mittel aus 2 CFR-Motoren

Kraftstoff Reinbenzol in JG2

Luftdruck

Lufttemp.

Luftfeucht.

Datum: November 1938

25.11.38 h.

JG. LUDWIGSHAFEN Technischer Prüfstand Op	Vergl. Klopfwertbestimmungen V.V.65 Bericht Nr. 387	N 2380 - 16

Techn. Prüfstand Op 200

CFR-Motoren — J6-Prüfmotoren

ROZ über Benzolwerte

00002626 Blatt 7

Kraftstoff Nr	ROZ unkorrigiert	ROZ korrigiert	unkorrigiert	korrigiert
JG4a	66 / 64 / 62 / 60			
JG4b	78 / 76 / 74			
JG4c	82 / 80 / 78			
JG4d	74 / 72 / 70			
JG41	80 / 78 / 76 / 74			
JG43	92 / 90 / 88			

Prüfstand Nr. 1 4 7 9 5 — 1 4 7 9 5 — 1 10 10 14 — 1 10 10 14

12.5.39.

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft. Ludwigshafen a. Rhein.	Vergleichsversuche an Klopfmotoren VV65 Bericht Nr 387 vom 12.5.39.	TPrS 407

DIN-Format A 4 (210 x 297 mm)

Techn. Prüfstand Op 200

CFR-Motoren — JG-Prüfmotoren

MOZ über Benzolwerte [redacted] 000026227 Blatt. 8

Kraftstoff Nr JG 4a

MOZ 64 62 60

unkorrigiert

korrigiert

unkorrigiert korrigiert

JG 4b 76 74 72 70

JG 4c 76 74 72

JG 4d 76 74 72

JG 41 78 76 74 72

JG 43 92 90 88

Prüfstand Nr: 1 4 7 9 5 | 1 4 7 9 5 | 1 10 10 14 | 1 10 10 14

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rhein.	Vergleichsversuche an Klopfmotoren VV65 Bericht Nr 387 vom 12.5.39.	TPrS 408

DIN-Format A 4 (210 x 297 mm)

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/Rhein,
Techn.Prüfstand Op 200.

Kling 384

1948

00002028

Messung der Polymerisationswärme von Gasol.

Vinyl.

30/402

Ber.Nr.384. 22.5.39.

N 31

[redacted]

Es besteht Veranlassung, auf die **Rundschreiben der Werksleitung** vom 21. 5. 31 u. 13. 7. 31 betr. Spionageabwehr hinzuweisen und insbesondere darauf aufmerksam zu machen, daß

Berichte

1. nur gegen **persönliche Empfangsbescheinigung** ausgeliehen werden,
2. vom Entleiher ohne Wissen der HBS **nicht weitergegeben** werden dürfen mit Ausnahme der Berichte, welche an Betriebe zum Verbleib abgegeben wurden,
3. **streng vertraulichen Charakter** haben und daher **stets unter Verschluß** aufzubewahren sind,
4. nur im **verschlossenen Umschlag** befördert werden dürfen und
5. **nur durch die HBS vervielfältigt** werden, soweit es sich nicht um betriebseigene Berichte handelt.
   Vervielfältigungen sind auf das unumgänglich notwendige Maß zu beschränken.

Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro Tel. 9461.

3287 - 3M - 386

00002629

I.G.Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a,Rhein
Techn.Prüfstand Op 200
Bericht Nr.384
-o-

B e r i c h t

über

"Messung der Polymerisationswärme von Gasol".

Ammoniakwerk Merseburg
G.m.b.H.
Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro
Me Nr. 1948 / I a 2

00002630

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Zusammenfassung.	1
Einleitung.	1
Versuchsanlage.	2
Versuche.	3
Auswertung.	4
a) Mengenberechnung	4
b) Wärmeverluste durch die Isolierung	5
c) Wärmeaufnahme des Gases	6
d) Wärmebilanz des Ofens und Polymerisationswärme	7
Schlußbetrachtung.	7

Techn. Prüfstand Op 200
Bericht Nr. 384
-o-

Oppau, den 22. Mai 1939. Kr.

00002631
00002632

Bericht

über

"Messung der Polymerisationswärme von Gasol".

Zusammenfassung:

Es wurde eine Anlage im Bau Op 334 beschrieben, in der Fischer-Gasol auf katalytischem Wege zu Benzin polymerisiert wird. Die hierbei freiwerdende Reaktionswärme wurde auf Grund von Messungen aus der Mengen- und Wärmebilanz der Anlage errechnet. Es ergab sich eine Polymerisationswärme für Gasol von

P = 186 kcal/kg Polymerisat.

Dieses Ergebnis stimmt sehr gut überein mit dem früher in Leuna bei der Isobutylen-Polymerisation gemessenen Wert P = 173 kcal/kg.

Einleitung:

Bei der Benzin-Synthese nach dem Verfahren von Fischer-Tropsch wird als Nebenprodukt in großen Mengen Gasol gewonnen. Dieses ist ein Gemisch von C_3 und C_4-Paraffin- und Olefin-Kohlenwasserstoffen. Es ist das Bestreben, diese niederen Kohlenwasserstoffe durch Polymerisation zu höheren Kohlenwasserstoffen, nämlich Benzin, zu vereinigen.

Ein Weg zu diesem Ziel ist das katalytische Verfahren unter hohem Druck. Hierbei wird Gasol durch ein mit Katalysatormasse gefülltes Rohr geschickt, wobei sich ein Teil des Gasols zu Benzin umsetzt. Die dabei freiwerdende Wärme wird teils vom durchströmenden Stoff selbst aufgenommen, was zu einer Temperaturerhöhung führt, teils wird die Wärme durch die Rohrwand an die Umgebung abgeführt. Beide Teile müssen gemessen werden, womit aus der Wärmebilanz der Anlage die unbekannte Reaktionswärme errechnet werden kann.

00002642
00002632

Versuchsanlage:

Die Versuchsanlage ist im Bau Op 334 aufgestellt. Sie ist schematisch im Bild 1 gezeichnet. Das Gasol befindet sich unter seinem Dampfdruck flüssig im Behälter G. In die Anlage wird es entweder durch die Kolbenpumpe P oder durch Druck vom Stickstoffnetz befördert.(Während unserer Messungen wurde mit N_2 von 30 at auf das Gasol im Behälter G gepresst). Die geförderte Gasolmenge kann am geeichten Standrohr S abgelesen werden. Im Vorwärmer V wird das Gasol erwärmt, verdampft und überhitzt bis zu etwa 150°C, der Anspringtemperatur der Reaktion. Mittels des Drosselventils D_D wird der Dampfdruck p_D und damit die Gasol-Erwärmung reguliert. Das Gasol tritt dampfförmig unter dem Druck p_E und der Temperatur t_E in das Reaktionsrohr R ein. In der Rohrisolierung J sind an vier Stellen je 6 Thermoelemente zur Messung der Wärmeverluste eingebaut (siehe auch Bild 2). Das Gasol-Polymerisat-Gemisch verläßt das Reaktionsrohr mit der Temperatur t_A und unter dem Druck p_A.(p_A ist praktisch gleich p_E) Die Temperaturmessung von t_E, t_A sowie der 24 Isoliermeßstellen erfolgte mittels geeichter Thermoelemente. Nach einer Drosselung im Ventil D_A von 30 at auf fast atmosphärischen Druck wurde das Benzin in den Kühlern K_1 und K_2 flüssig ausgeschieden und in den Gefäßen A_1 und A_2 gemessen. Die Abgasmenge konnte in der Gasuhr U,(die nachgeeicht wurde), beim Druck p_u abgelesen werden, wobei die Gastemperatur gleich der Lufttemperatur t_L ist. Im Brenner B wird das nicht umgesetzte Abgas verbrannt.

Das Reaktionsrohr R ist im Bild 2 nochmals gezeichnet. Es besteht aus einem Hochdruckrohr von 45/70 mm ∅ und 5500 mm Länge. Vom unteren Rohrende 225 mm entfernt ist das Tragsieb, über dem noch 60 mm hoch Holzkohle aufgeschüttet ist. Bis zu dieser Stelle (also 285 mm vom unteren Rohrende) reicht das von unten durch ein T-Stück hereingeführte Thermoelement t_A. Die Kontaktlänge beträgt 4595 mm, was einem Kontaktvolumen von 7,3 Liter entspricht. Der Kon-

00002633

takt ist als V_{11}-Kontakt bezeichnet und besteht aus mit Phosphorsäure aktivierter Buchenholzkohle. Direkt über dem Kontakt (620 mm vom oberen Rohrende) ist das Thermoelement t_E von oben durch ein T-Stück hereingeführt, mit wiederum 60 mm hoher Holzkohleumhüllung als Strahlungsschutz. Das Rohr trägt an den Stellen I bis IV je drei Thermoelemente gleichmäßig auf den Umfang verteilt. Dann folgt eine Diatomitstein-Schicht, auf der, ganz entsprechend den Rohrthermoelementen, wiederum je 3 Thermoelemente aufgebracht sind. Eine äußere Diatomitschicht dient zur gleichmäßigen Verteilung des Wärmeflusses in der inneren Schicht. Mit dieser Anordnung war es möglich, die Wärmeverluste sehr genau zu ermitteln. Von den Steinen der inneren Schicht wurde noch ein weiteres Rohr von 70 mm ∅ und 1,6 m Länge isoliert. Von dieser Probe wurde die Wärmeleitzahl bei verschiedenen Temperaturen genau gemessen mittels der hierfür im Techn.Prüfstand befindlichen Versuchseinrichtung.

Versuche:

Die Messungen wurden am 10.3.39 von 8 bis 11 Uhr vorgenommen, nachdem der Ofen die Nacht hindurch mit gleichbleibender Belastung gefahren worden war. Die Temperatur- und Mengenablesungen erfolgten halbstündlich. In der Tabelle 1 sind die Mengenmessungen zusammengestellt. Die Gasolmenge wurde durch direkte Ablesung vom Standglas S ermittelt, was allerdings nicht allzu genaue Werte ermöglichte. Der Durchsatz ergibt sich als Mittelwert zu 21,8 ltr/h. Eine genaue Mengenmessung lieferten dagegen die Gasuhr-Ablesungen (U) mit im Mittel 4,014 m^3/h bei 1,034 at abs und 6,1 °C und die Ablesungen an den Abscheidern A_1 und A_2 mit 7,04 ltr/h.

Die Tabelle 2 gibt die Temperaturmessungen wieder. Es sind die Galvanometer-Ausschläge in mV eingeschrieben (Instrument 472 Ω, 18 mV, Leitungen alle gleich 25,5 Ω), die aus dem Kurvenblatt 1 in °C umgerechnet werden können.

~~00002641~~
00002634

Um etwa 9 und 10½ Uhr wurden jeweils vom Gasolbehälter und vom Abgas an den Stellen r und s (siehe Bild 1) Gasproben genommen, deren Analysen in Tabelle 3 nach den Angaben vom Anal.Laboratorium Oppau wiedergegeben sind. In Tabelle 4 sind die Analysenangaben von Dr.Schütze über das während der Versuchszeit anfallende Benzin mitgeteilt. Aus letzteren ergibt sich die in gleicher Tabelle angegebene volumenmäßige Aufteilung des Benzins, die unter verschiedenen Annahmen errechnet wurde, sowie das spezifische Gewicht des Benzins.

Auswertung (siehe Mittelwerte der Tabelle 1 und 2).

a) Mengenberechnung.

Die am Gasolbehälter ermittelte Gasolmenge, die der Anlage zugeführt wird, ist 21,8 ltr/h. Mit dem spezifischen Gewicht γ_G von 0,59 kg/ltr bei 6,1°C (nach Skizze 3 vom Bericht Dr.Hagen vom 10.12.38) beträgt das stündlich zugeführte Gasolgewicht G_I:

$$G_I = 12{,}87 \text{ kg/h.}$$

An Benzin wurde in der Anlage 7,04 ltr/h erzeugt. Aus dem errechneten spezifischen Gewicht γ_B = 0,686 g/ccm bei 20°C erhält man nach einer durch diesen Punkt gelegten Parallelen zu der von Dr.Hagen experimentell ermittelten Kurve (siehe dessen Bericht vom 10.12.38, Skizze 11) das spezifische Gewicht unseres Gasols bei 6,1°C zu $\gamma_{Bflüssig}$ = 0,696 g/ccm. Damit wird das stündlich abgeführte Benzingewicht G_B:

$$G_B = 4{,}90 \text{ kg/h.}$$

Die Abgasmenge betrug 4,014 m^3/h. Das spezifische Gewicht des Abgases im Zustand vor der Gasuhr ist mit dem Molekulargewicht M_A = 50,24 , der Temperatur T_A = 279,3°K und dem Druck P_A = 1,034 at abs zu γ_A = 2,198 kg/m^3 zu berechnen. Damit wird das stündlich abgeführte Abgasgewicht G_A:

$$G_A = 8{,}815 \text{ kg/h.}$$

~~00002611~~
00002634

Um etwa 9 und 10½ Uhr wurden jeweils vom Gasolbehälter und vom Abgas an den Stellen r und s (siehe Bild 1) Gasproben genommen, deren Analysen in Tabelle 3 nach den Angaben vom Ans.Lt.Laboratorium Oppau wiedergegeben sind. In Tabelle 4 sind die Analysenangaben von Dr.Schütze über das während der Versuchszeit anfallende Benzin mitgeteilt. Aus letzteren ergibt sich die in gleicher Tabelle angegebene volumenmäßige Aufteilung des Benzins, die unter verschiedenen Annahmen errechnet wurde, sowie das spezifische Gewicht des Benzins.

Auswertung (siehe Mittelwerte der Tabelle 1 und 2).

a) Mengenberechnung.

Die am Gasolbehälter ermittelte Gasolmenge, die der Anlage zugeführt wird, ist 21,8 ltr/h. Mit dem spezifischen Gewicht γ_G von 0,59 kg/ltr bei 6,1°C (nach Skizze 3 vom Bericht Dr.Hagen vom 10.12.38) beträgt das ständlich zugeführte Gasolgewicht G_I:

$$G_I = 12{,}87 \text{ kg/h.}$$

An Benzin wurde in der Anlage 7,04 ltr/h erzeugt. Aus dem errechneten spezifischen Gewicht γ_B = 0,686 g/ccm bei 20°C erhält man nach einer durch diesen Punkt gelegten Parallelen zu der von Dr.Hagen experimentell ermittelten Kurve (siehe dessen Bericht vom 10.12.38, Skizze 11) das spezifische Gewicht unseres Gasols bei 6,1°C zu $\gamma_{Bflüssig}$ = 0,696 g/ccm. Damit wird das stündlich abgeführte Benzingewicht G_B:

$$G_B = 4{,}90 \text{ kg/h.}$$

Die Abgasmenge betrug 4,014 m^3/h. Das spezifische Gewicht des Abgases im Zustand vor der Gasuhr ist mit dem Molekulargewicht M_A = 50,24 , der Temperatur T_A = 279,3°K und dem Druck P_A = 1,034 at abs zu γ_A = 2,198 kg/m^3 zu berechnen. Damit wird das stündlich abgeführte Abgasgewicht G_A:

$$G_A = 8{,}815 \text{ kg/h.}$$

00002635

Die Mengenbilanz der Anlage muß lauten:

$$G_I = G_A + G_B.$$

Obige Werte eingesetzt, ergibt sich:

$$12{,}86 = 13{,}715$$

Der Unterschied von 6 % rührt wohl von der Ungenauigkeit der Gasolstandsablesung her. Auch das spezifische Gewicht des hier untersuchten Gasols dürfte von dem durch Dr.Hagen untersuchten Gasol abweichen. Den weiteren Auswertungen ist der Durchsatz

$$G = G_A + G_B = 13{,}715 \text{ kg/h}$$

zu Grunde gelegt.

b) Wärmeverluste durch die Isolierung.

Die wärmeabgebende Isolierfläche wurde in vier Abschnitte l_I bis l_{IV} unterteilt (siehe Bild 2). Die Wärmeverluste sind dann auf Grund der bekannten Zylinderformel zu berechnen als

$$Q_v = \sum_{I}^{IV} K \cdot \lambda \cdot (t_1 - t_2),$$

wobei ist

$K = \frac{2 \cdot \pi \cdot l}{\ln(\frac{d_2}{d_1})}$ = Konstante, für die sich mit $d_2 = 0{,}176$ m und $d_1 = 0{,}07$ m ergibt für den

Abschnitt I K = 8,405
II = 8,370
III = 8,370
IV = 5,633

t_1 = mittlere Temperatur der inneren Elemente (°C)

t_2 = " " " äußeren " (°C)

λ = Wärmeleitzahl der Isolierung (kcal/mh°C) bei der mittleren Temperatur $t_m = \frac{t_1 + t_2}{2}$ (°C) (Siehe Kurvenblatt 2).

Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Tabelle 2 angegeben. Als Summe der vier Abschnitte ergibt sich ein Gesamt-Isolierverlust von

$$Q_v = 301 \text{ kcal/h}.$$

[redacted] 13
00002636

c) Wärmeaufnahme des Gases.

Die Temperaturverteilung im Kontaktrohr ist in Kurvenblatt 2 aufgezeichnet. Die Temperaturen der äußeren Rohrwand sind praktisch gleich den Temperaturen der äußeren Kontaktschicht. Die mittleren Temperaturen von 2, 3 und 4, von 6 und 7, von 8, 9 und 10, von 11, 12 und 14 liegen genau auf einer Kurve. Analog hierzu ist der Temperaturverlauf in der Rohrachse, der durch t_E und t_A festgelegt ist. Durch Extrapolation bis zum Kontaktanfang und- ende erhält man die

Eintrittstemperatur	in der	Rohrachse	159°C,
"	an "	Rohrwand	139°C,
Austrittstemperatur	in "	Rohrachse	229°C,
"	an "	Rohrwand	224°C.

Die mittlere Temperatur über den Querschnitt sei angenommen als

$$t_m = t_{Wand} + \frac{3}{4}(t_{Achse} - t_{Wand}).$$

Damit ist die mittlere Eintrittstemperatur des Gases $t_{E\,m} = 154°C$,

" " " Austrittstemperatur " " $t_{A\,m} = 228°C$.

Die Gaserwärmung ist dann

$$t_{A\,m} - t_{E\,m} = 74°C.$$

Die vom Gas aufgenommene Wärme errechnet sich zu

$$Q_G = G \cdot cp \cdot (t_{A\,m} - t_{E\,m}).$$

Die spezifische Wärme kann zu cp = 0,6 kcal/kg°C geschätzt werden. Es kann jedoch eine Schwankung in den Grenzen von cp = 0,5 bis 0,7 als möglich angesehen werden (siehe Bericht Dr.Kling: "Der Einfluß des Druckes auf die spezifische Wärme von Kohlenwasserstoffen", Nr.358, v.18.8.38, Techn.Prüfstand Op, Bild 15 und 16). Es wäre auf Grund der vorliegenden Analysen wohl möglich, die spezifische Wärme von Eintritts- und Austrittsgas nach der Mischungsregel zu berechnen und dementsprechend die Wärmebilanz durchzuführen. Die Einzelwerte cp_i der i-Komponenten sind jedoch auch nur ungenau, teilweise nur schätzungsweise bekannt, so daß der errechnete resultierende cp-Wert in seiner

00002637

Genauigkeit täuschen würde. Mit G = 13,715 kg/h, cp = 0,6 kcal/kg°C und $t_{A\,m} - t_{E\,m}$ = 74°C erhält man die vom Gas aufgenommene Wärme Q_G zu

$$Q_G = 610 \text{ kcal/h.}$$

d) Wärmebilanz des Ofens und Polymerisationswärme.

Aus der Wärmeaufnahme des Gases Q_G und den Wärmeverlusten durch die Isolierung Q_v ist die stündlich durch die Reaktion entwickelte Wärmemenge Q_R zu berechnen als:

$$Q_R = Q_G + Q_v$$
$$Q_R = 610 + 301$$
$$Q_R = 911 \text{ kcal/h.}$$

Die stündlich in der Anlage anfallende Polymerisatmenge (reines Polymerisat + gelöste C_5- und C_4-Kohlenwasserstoffe !) war G_B = 4,9kg/h. Hierauf bezogen ergibt sich die Polymerisationswärme P zu:

$$P = 186 \text{ kcal/kg.}$$

Schlußbetrachtung.

Der errechnete Wert P = 186 kcal/kg könnte infolge der Unsicherheit der spezifischen Wärme cp (0,5 bis 0,7) von etwa 165 bis 206 schwanken. Die Ungenauigkeiten aller Temperatur- und Mengenmessungen dürften im ungünstigsten Fall einen Fehler unter 10 % ausmachen. Bezieht man die Rektionswärme auf das reine Polymerisat ohne gelöstes Gasol, so würde dies nur eine etwa 15 %-ige Vergrößerung der Polymerisatwärme ergeben. Alle diese Fehlermöglichkeiten führen zu keinem Angleich des vorliegenden gemessenen niederen Wertes zu den bisher allgemein angenommenen hohen Werten von 300 bis 360 kcal/kg.

In der Aktennotiz vom 9.12.38 der Abt.Hochdruck-Versuche Lu 558 wurden die verschiedenen Angaben der Kellogg Co., der Universal Oil Products Co. so-

Oe[redacted]
00002638

wie der Abt.Hochdruck-Vers.Lu kritisch bearbeitet, wobei eine Polymerisationswärme von 300 ± 25 kcal/kg für Fischergasol als wahrscheinlich angegeben wurde. Diese Werte wurden als die Differenz der Heizwerte der Reaktionsteilnehmer vor und nach der Reaktion bestimmt. Eine kalorimetrische Heizwertbestimmung dürfte auch bei sorgfältiger Ausführung immer noch mit 1 % Fehler behaftet sein. Bei einem absoluten Heizwert von ca. 11 000 kcal/kg bei allen hier in Frage kommenden Kohlenwasserstoffen und bei jeweils zwei Messungen ist der Fehler der Differenz der Heizwerte von gleicher Größenordnung wie die Reaktionswärme selbst.

Eine frühere Messung der Reaktionswärme bei der Polymerisation von Butylen an zwei Versuchsanlagen in Leuna (siehe Bericht Dr.Kling: "Die Reaktionswärme bei der Polymerisation von Olefinen", Nr.364, v.5.12.38, Techn.Prüfstand Op) ergab eine Polymerisationswärme von 173 kcal/kg. Im Gasol ist neben Butylen das ganz nahe verwandte Propylen in gleicher Menge vertreten, womit unser nur etwas höherer Wert 186 kcal/kg als richtig angesehen werden kann.

Die gemessene Polymerisationswärme könnte noch eine Korrektur erfahren, wenn irgend ein Anteil der Gase im Reaktionsrohr kondensiert oder sich durch Verdampfung bildet. Die Reaktionswärme wäre dann um die Kondensationswärme zu verkleinern oder um die Verdampfungswärme zu vergrößern.

Am Ofeneintritt sind die Teildrücke der einzelnen Stoffkomponenten auf Grund der Gasolanalyse direkt zu errechnen. Sie sind entweder niedriger als die zugehörigen Sättigungsdrücke bei 140°C, der niedrigsten Temperatur an der Ofenwand, oder aber ohne Einfluß, da die kritische Temperatur des Stoffes schon überschritten ist. Alle Gaskomponenten treten also im gasförmigen Zustand in den Ofen ein.

Für den Ofenaustritt wurden die einzelnen Stoffanteile aus den Analysen vom Benzin (Tabelle 4) sowie vom Abgas (Tabelle 3) errechnet (s.Tab.5). Auch hier sind alle Teildrücke entweder unter den Sättigungsdrücken, oder wirkungs-

los, da die kritische Temperatur des Stoffes überschritten ist, so daß wiederum alle Stoffe gasförmig aus dem Reaktionsrohr austreten.

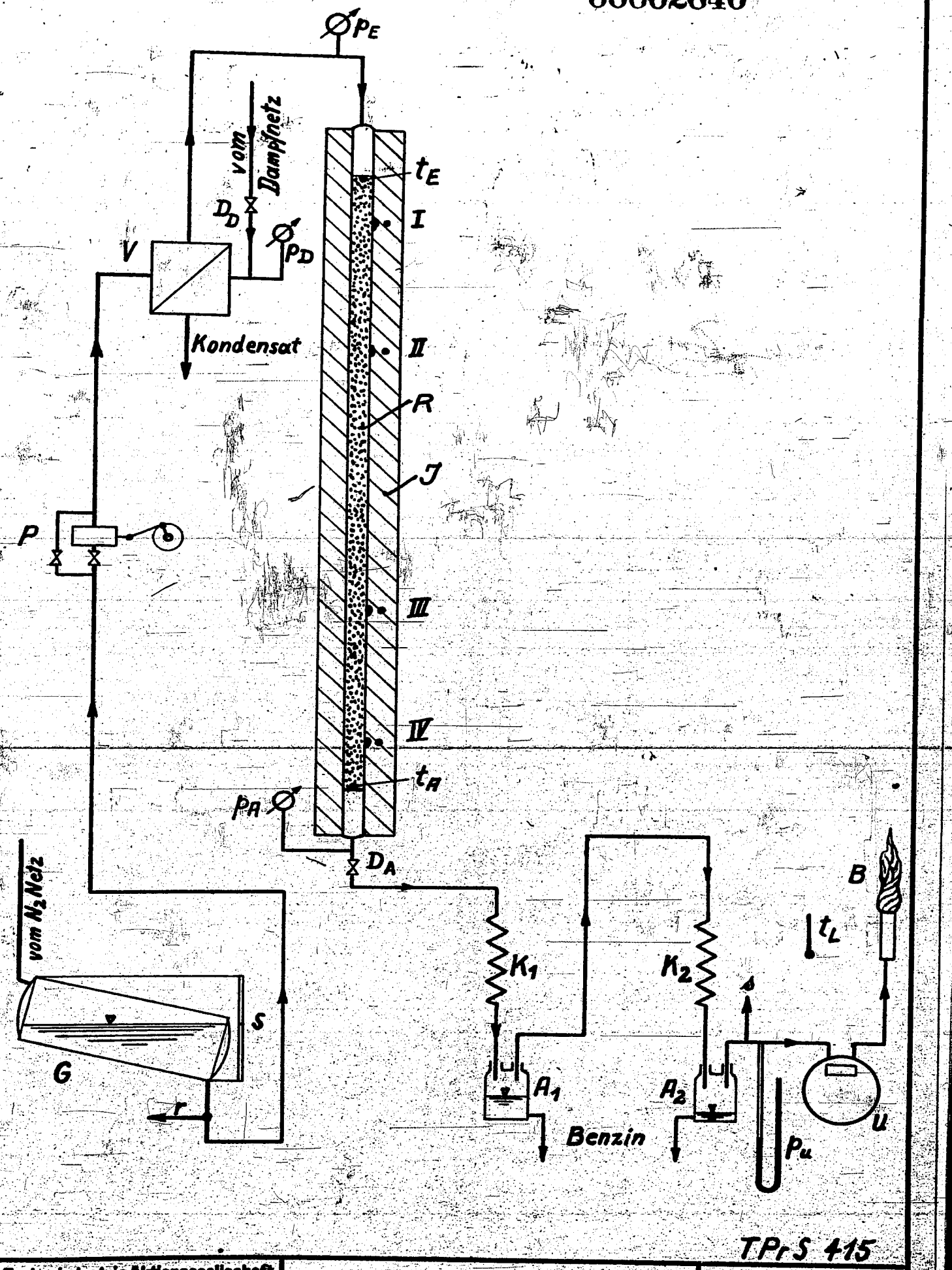
Alle Rechnungen erfolgten nach dem Gesetz für ideale Gase, trotzdem bei mehreren der beteiligten Stoffe infolge der Nähe des kritischen Zustandes beträchtliche Abweichungen zu erwarten sind. Eine Teilkondensation wird jedoch kaum eintreten, da die Teildrücke am Ofeneintritt ungünstigenfalls nur 1/5, am Ofenaustritt nur 1/10 der Sättigungsdrücke sind.

Zum Schluß sei noch der Umsatz bei der Polymerisation von Gasol angegeben. Um eine Vorstellung zu haben, welche Stoffanteile an der Reaktion teilnehmen, wurden dieselben für den Ofeneintritt, das Abgas, das Benzin und den Ofenaustritt einzeln gewichtsmäßig in Tabelle 5 angegeben. (Die Unstimmigkeiten dieser Zusammenstellung sind bei der großen Zahl von Rechenoperationen und bei der Unsicherheit der Analysen nicht zu vermeiden, sie gehen jedoch nicht in den eigentlichen Rechnungsgang der Polymerisationswärme ein). Danach ist neben C_3H_6 und C_4H_8 auch C_5H_{10} stark an der Reaktion beteiligt. Es sei daher der Umsatz definiert als Verhältnis aus der Differenz der C_3- bis C_5-Olefine zwischen Ofenaustritt und- eintritt zu den C_3-bis C_5-Olefinen am Ofeneintritt. Es sind nach Tabelle 5 im Abgas 2,967 kg/h, im Benzin 0,334 kg/h und damit am Ofenaustritt 3,301 kg/h C_3- bis C_5-Olefine. Das Gasol führte 7,006 kg/h C_3- bis C_5-Olefine zum Ofen, womit sich der Umsatz zu 53 % ergibt.

Anlagen: 5 Tabellen.
2 Kurvenblätter
2 Skizzen.

Ch. Kling

[redacted] 00002640 **Bild 1.**



TPrS 415

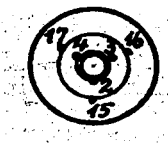
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen a. Rhein.	z. Bericht № 384 v. 22. V. 39.

DIN-Format A 4 (210 x 297)

00002641 Bild 2.

Reaktionsrohr

Schnitt I+I



II+II

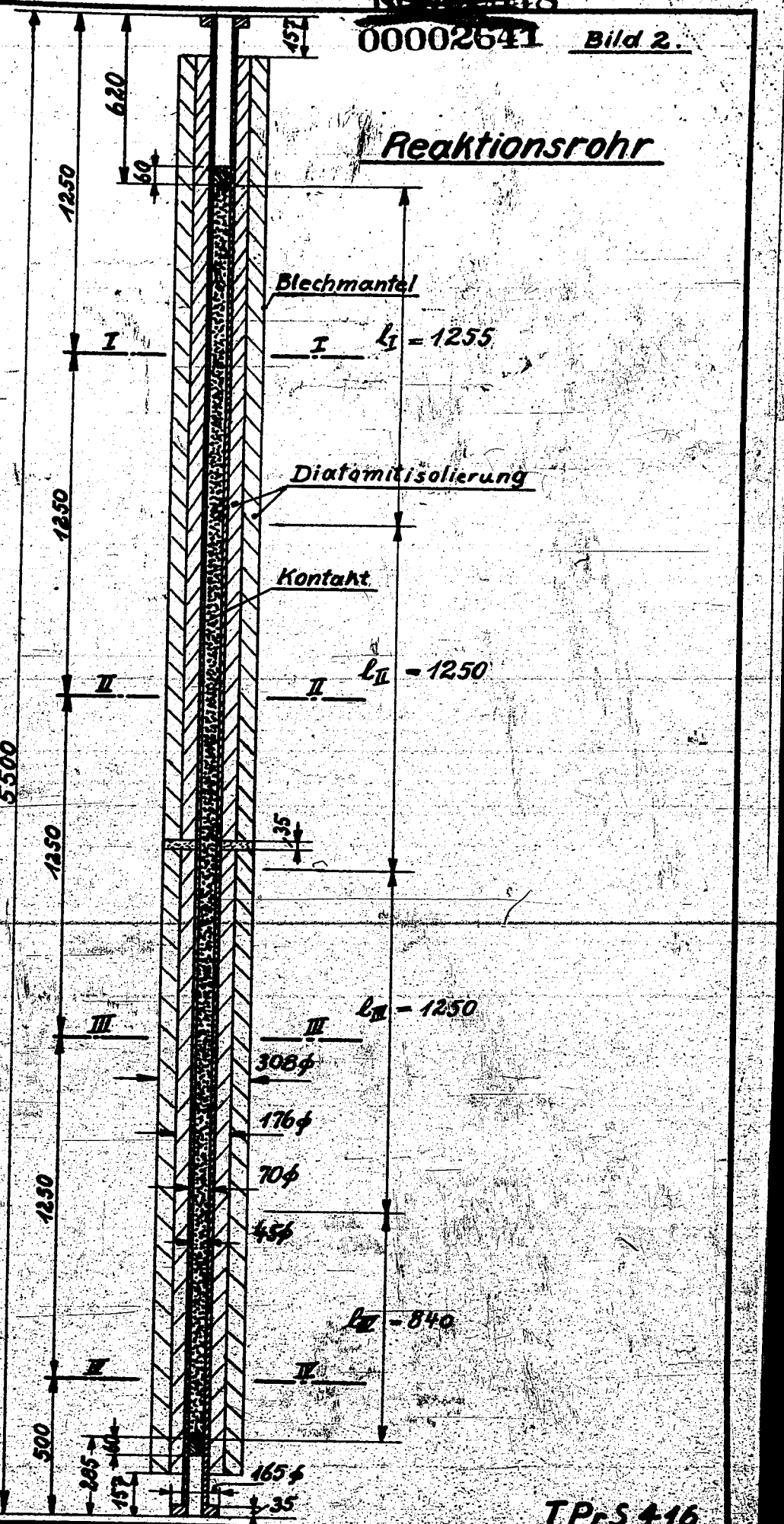


III+III



IV+IV





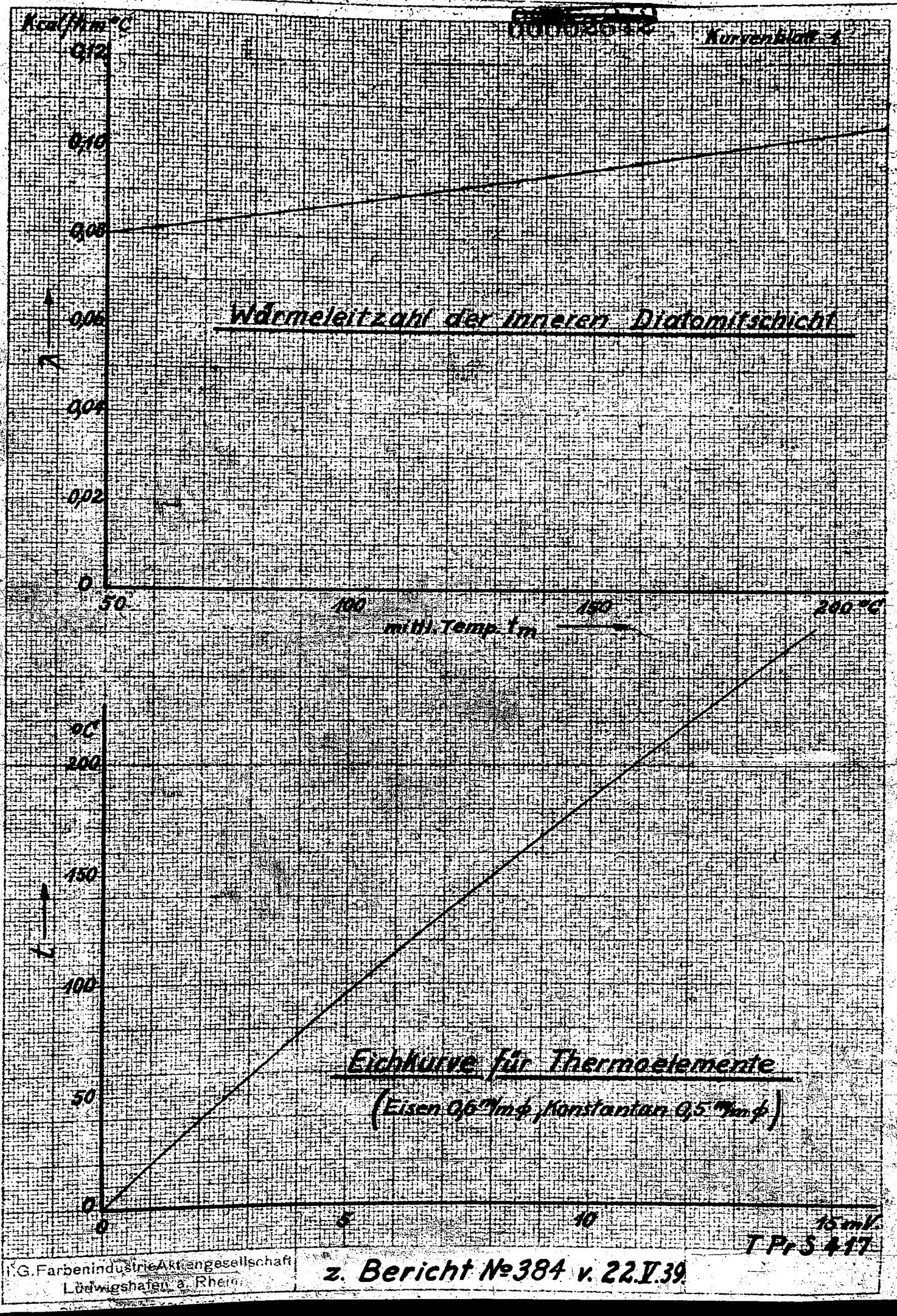
TPrS 416

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

z. Bericht No 384 v. 22. V. 39.

DIN-Format A 4 (210 x 297)

Kurvenblatt 1

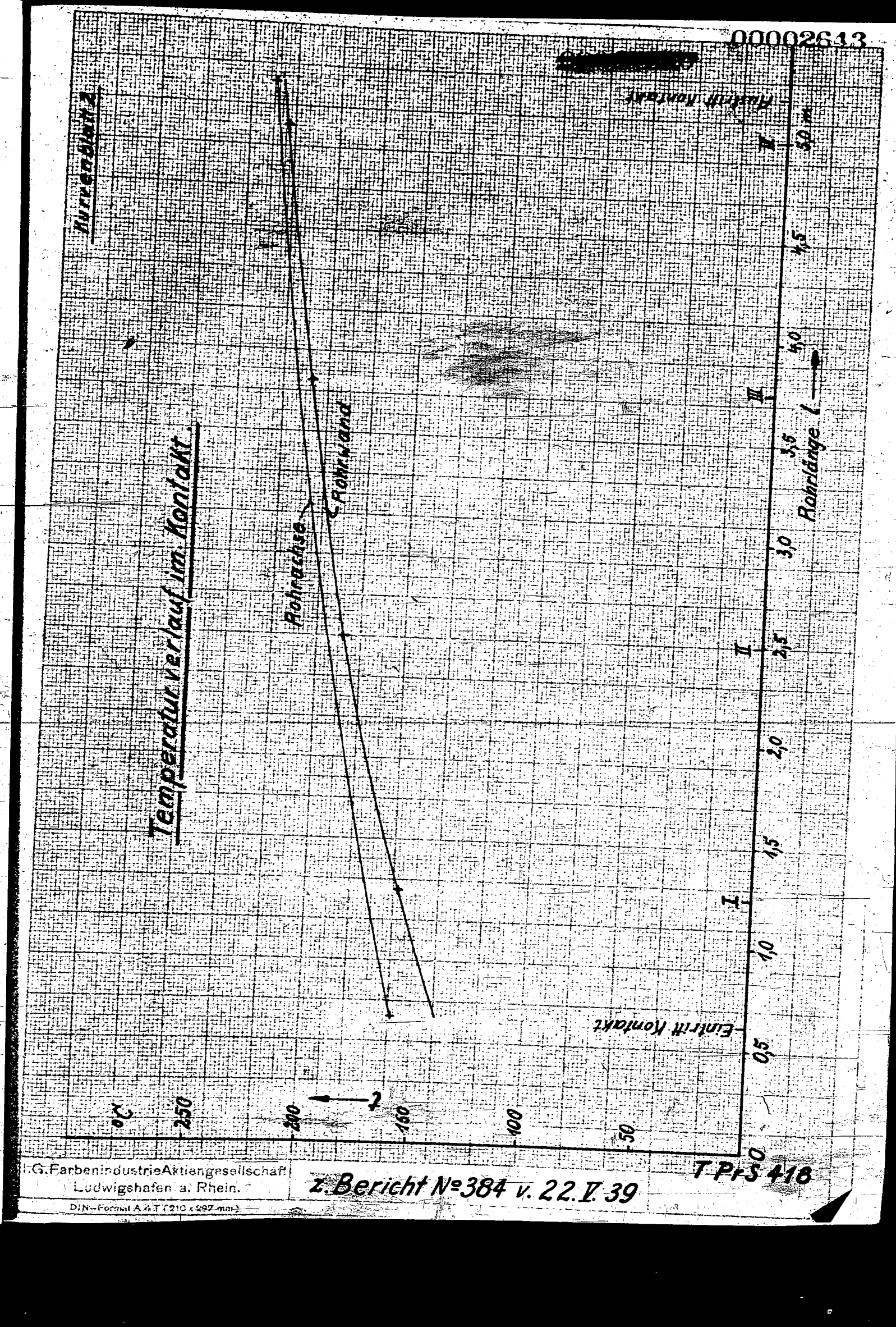


I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein

z. Bericht №384 v. 22.V.39

T Pr S 417

00002643



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

z. Bericht Nº 384 v. 22.V.39

T Pr 5 416

DIN-Format A 4 (210 x 297 mm)

Zum Bericht Nr.384 vom 22.5.39.

Versuch am 10.3.39 : Mengenmessungen.

Tabelle 1:

Zeit: von	bis	Gasolmenge ltr/h	Abgasmenge m^3/h	Druck vor der Gasuhr at abs	Lufttemperatur °C	Polymerisatmenge ltr/h
8^{00}	8^{30}	21	4,431	-	3,0	7,38
8^{30}	9^{00}		4,431	1,032	5,5	7,82
9^{00}	9^{30}	24	3,816	1,036	6,0	6,82
9^{30}	10^{00}	24	3,731	1,036	7,5	7,06
10^{00}	10^{30}	26	3,731	1,032	7,0	6,70
10^{30}	11^{00}	14	3,943	-	7,5	6,46
Mittelwert von 8^{00}	11^{00}	21,8	4,014	1,034	6,1	7,04

0002644

Versuch am 10.3.39:

Zum Bericht Nr.384 v.22.5.39.

00002645

Tabelle 3:

Gasanalysen (Verschung der Proben von 9^{00} und 10^{30})

Versuch vom 10.3.39 v.22.5.39.

Thermoelement Nr. Zeit:	t_A mV	p_E at abs	p_A at abs
$8^{25} - 8^{35}$	12,60	31,0	31,0
$8^{55} - 9^{08}$	12,59	31,2	31,1
$9^{25} - 9^{40}$	12,57	31,2	31,0
$9^{55} - 10^{10}$	12,57	31,3	31,0
$10^{25} - 10^{42}$	12,58	31,1	31,0
$10^{55} - 11^{09}$	12,59	-	-
Mittelwert von 8^{25}-11^{09}	12,583	31,16	31,05 at abs

9^{emV}; t_A = at abs 22,9°C

$Q_{V_{III}} + Q_{V_{IV}} = 300,5$ kcal/h.

Versuch vom 10.3.39.

Zum Bericht Nr.384 v.22.5.39.

Tabelle 2:

Temperaturmessungen.

Thermoelement Nr. / Zeit:	2 mV	3 mV	4 mV	15 mV	16 mV	17 mV	6 mV	7 mV	19 mV	20 mV	8 mV	9 mV	10 mV	21 mV	22 mV	23 mV	11 mV	12 mV	14 mV	24 mV	25 mV	26 mV	t_E mV	t_A mV	p_E at abs	p_A at abs
8^{25} - 8^{35}	8,50	8,45	8,45	3,62	3,90	3,81	10,20	10,19	4,58	4,60	11,30	11,35	11,30	5,00	4,60	4,80	12,25	12,20	12,2	6,00	5,80	6,00	8,60	12,60	31,0	31,0
8^{55} - 9^{08}	8,47	8,44	8,42	3,61	3,83	3,81	10,18	10,14	4,50	4,51	11,28	11,30	11,30	5,01	4,60	4,77	12,21	12,20	12,2	5,93	5,78	6,00	8,54	12,59	31,2	31,1
9^{25} - 9^{40}	8,42	8,41	8,40	3,60	3,82	3,80	10,10	10,12	4,50	4,53	11,27	11,32	11,26	5,00	4,59	4,76	12,20	12,20	12,2	5,96	5,79	6,00	8,50	12,57	31,2	31,0
9^{55} - 10^{10}	8,44	8,41	8,39	3,60	3,85	3,80	10,12	10,13	4,48	4,50	11,28	11,30	11,26	5,01	4,60	4,72	12,20	12,20	12,2	5,92	5,79	5,99	8,50	12,57	31,3	31,0
10^{25} - 10^{42}	8,41	8,41	8,40	3,62	3,84	3,81	10,13	10,11	4,56	4,55	11,26	11,30	11,25	5,04	4,60	4,76	12,20	12,20	12,2	5,93	5,78	6,00	8,47	12,58	31,1	31,0
10^{55} - 11^{09}	8,41	8,41	8,40	3,64	3,94	3,82	10,16	10,10	4,58	4,58	11,24	11,30	11,25	5,04	4,62	4,78	12,20	12,20	12,2	5,95	5,80	6,00	8,46	12,59	-	-

Mittelwert von 8^{25}-11^{09}

8,424 mV — 3,758 mV — 10,14 mV — 4,539 mV — 11,285 mV — t_I 4,793 mV — 12,208 mV — 5,912 mV — 8,51 — 12,583 — 31,16 — 31,05 at abs

t_{I_1} = 157,5°C — t_{I_2} = 78,5°C — t_{II_1} = 187,8°C — t_{II_2} = 85,0°C — t_{III_1} = 207,1°C — t_{III_2} = 91,2°C — t_{IV_1} = 223,3°C — t_{IV_2} = 112,2°C — t_E = 159,3 mV; t_A = 229°C

$t_{I\,m}$ = 115,0°C — $t_{II\,m}$ = 136,4°C — $t_{III\,m}$ = 149,2°C — $t_{IV\,m}$ = 167,8°C

λ_I = 0,0905 kcal/mh°C — λ_{II} = 0,0939 kcal/mh°C — λ_{III} = 0,0959 kcal/mh°C — λ_{IV} = 0,098

$t_{I_1} - t_{I_2}$ = 85,0°C — $t_{II_1} - t_{II_2}$ = 102,8°C — $t_{III_1} - t_{III_2}$ = 115,9°C — $t_{IV_1} - t_{IV_2}$ = 111,

Q_{VI} = 64,7 kcal/h. — Q_{VII} = 80,8 kcal/h — Q_{VIII} = 93,0 kcal/h — Q_{IV} = 62,0 kcal/h.

$Q_V = Q_{V_I} + Q_{V_{II}} + Q_{V_{III}} + Q_{V_{IV}}$ = 300,5 kcal/h.

(Elemente Nr.5 und 18 waren defekt). Eichkurve der Thermoelemente siehe Kurvenblatt 1.

Versuch am 10.3.39:

Zum Bericht Nr.384 v.22.5.39.

00002645

Tabelle 3:

Gasanalysen (Mischung der Proben von 9^{00} und 10^{30})

Stoff:		Gasol Vol%	Abgas Vol%
CO_2		1,05	1,80
O_2		0,10	0,05
N_2		0,75	2,10
C_2H_4	Ungesättigte KW	0,40	2,00
C_3H_6		22,15	16,30
C_4H_8		21,30	14,50
C_5H_{10}		8,20	2,30
höhere KW		0,00	0,15
CH_4	Gesättigte KW	0,10	0,30
C_2H_6		0,65	2,55
C_3H_8		26,20	38,70
C_4H_{10}		14,20	16,50
C_5H_{12}		4,90	2,60
höhere KW		0,00	0,15

Molekulargewicht des Abgases:	50,24
Ungesättigte KW im Gasol:	52 %
" " " Abgas:	35 %

Zwischen den Tabellen 3 bis 5 bestehen infolge der verschiedenen Analysenproben und- methoden Unstimmigkeiten, die jedoch keinen Einfluß auf die Berechnung der Polymerisationswärme haben.

Versuch vom 10.3.39. Zum Bericht Nr.384 v.22.5.39.

Tabelle 4:

A) Analysenangaben von Dr.Schütze.

1.) 100 g Einlage von dem während der Versuchszeit angefallenen Benzine ergaben:

78,4 g	bis 200°C siedend
7,27 g	über 200°C "
zus.85,67 g	Benzin ohne gelöste Anteile mit D_{20} = 0,719 g/ccm
13,94 g	gelöste C_3- u.C_4-KW, die 5,4 ltr Gas mit einem Olefingehalt 40,4 % ergeben.
0,39 g	Rest (Fehler).

2.) 100 ccm von den 85,67 g Benzin ohne gelöste Anteile ergeben:

3 ccm	C_5-KW	(1:1 Amylen und Pentan)
17 "	C_6-KW	(1:1 Hexylen " Hexan)
40 "	C_7-KW	reine Olefine
17 "	C_8-KW	" "
9 "	C_9-KW	" "
6 "	C_{10}-KW	" "
4 "	C_{11}-KW	" "
3 "	C_{12}-KW	" "
1 "	C_{13}-KW	" "

B) Spezifisches Gewicht des Polymerisats mit gelösten Anteilen: 13,49 + 0,39 g Benzin seinen zu 40,4 % als Olefine angesehen, die C_3-und C_4-KW mögen sich wie 1:1 verhalten. Nach Landolt-Börnstein sind folgende spezifische Gewichte bei 20°C eingesetzt für: C_3H_6 = 0,516; C_3H_8 = 0,510; C_4H_8 = 0,595; C_4H_{10} = 0,56 g/ccm. Hiermit erhält man das spezifische Gewicht des Polymerisates (Benzin mit gelösten C_3-und C_4-KW) zu

γ_B = 0,6862 g/ccm bei 20°C

C) Aus A) und B) errechnen sich folgende Volumenanteile des Polymerisates:

Gesättigte KW	C_3H_8	5,52 %
	C_4H_{10}	5,52 %
	C_5H_{12}	1,23 %
	C_6H_{14}	6,97 %
Ungesättigte KW	C_3H_6	3,54 %
	C_4H_8	3,54 %
	C_5H_{10}	1,23 %
	C_5H_{12}	6,97 %
	C_7H_{14}	32,79 %
	C_8H_{16}	13,92 %
	C_9H_{18}	7,37 %
	$C_{10}H_{20}$	4,92 %
	$C_{11}H_{22}$	3,28 %
	$C_{12}H_{24}$	2,46 %
	$C_{13}H_{26}$	0,82 %
	Fehler	-0,08 %

Versuch am 10.3.39.

Zum Bericht Nr.384 vom 22.5.39.

00002647

Tabelle 5:

Anteile der Einzelgase für

Stoff:		Ofeneintritt kg/h	Abgas kg/h	Benzin kg/h	Ofenaustritt kg/h	Ofenaustritt Vol%
CO_2		0,120	0,142	-	0,142	1,39
O_2		0,008	0,003	-	0,003	0,04
N_2		0,055	0,105	-	0,105	1,62
CH_4	Paraffine	0,004	0,009	-	0,009	0,23
C_2H_6	Paraffine	0,051	0,137	-	0,137	1,97
C_3H_8	Paraffine	2,998	3,053	0,198	3,251	31,80
C_4H_{10}	Paraffine	2,140	1,717	0,218	1,935	14,34
C_5H_{12}	Paraffine	0,916	0,336	0,054	0,390	2,33
C_6H_{14}	Paraffine	-	0,027	0,324	0,351	1,76
C_2H_4	Olefine	0,029	0,100	-	0,100	1,54
C_3H_6	Olefine	2,416	1,223	0,129	1,352	13,84
C_4H_8	Olefine	3,100	1,456	0,148	1,604	12,30
C_5H_{10}	Olefine	1,490	0,288	0,057	0,345	2,12
C_6H_{12}	Olefine	-	0,027	0,334	0,361	1,85
C_7H_{14}	Olefine	-	-	1,641	1,641	7,21
C_8H_{16}	Olefine	-	-	0,710	0,710	2,72
C_9H_{18}	Olefine	-	-	0,386	0,386	1,31
$C_{10}H_{20}$	Olefine	-	-	0,262	0,262	0,80
$C_{11}H_{22}$	Olefine	-	-	0,176	0,176	0,49
$C_{12}H_{24}$	Olefine	-	-	0,132	0,332	0,34
$C_{13}H_{26}$	Olefine	-	-	0,049	0,049	0,11
Σ		13,327	8,623	4,818	13,441	

00002956

Ammoniakwerk Merseburg
Versuchslaboratorium
B. 118

00002648

Dr. H e r o l d

Zwei Treibstoffzwischenprodukte für wichtige chemische Zwecke

Vortrag vor dem Technischen Ausschuß am 7. 8. 1939 in Berlin

Bag Target
3043 -30/4.02

Vortragsgliederung

00002649

I Einleitung

Geschichtliches

Verhältnis Steinkohle : Braunkohle als chem. Rohstofflieferant.

II Phenole

Quellen

Gewinnungsarten

Aufarbeitung

Sorten

Verwendungszwecke

Rohstoff-Beschaffung

Zusätzliche Gewinnungsweisen

Weiterverarbeitung

III Kohlenwasserstoffe

1.) Frühere Versuche und Ziele

2.) Sulfochlorierung
Reaktionsverlauf
Photochemisches

a) Niedere KW

Arbeitsweise
Reaktionsprodukte
Weitervearbeitung

b) Höhere KW

Rohstofffragen
Arbeitsweise
Reaktionsprodukte
Weiterverarbeitung

IV Sulfonat (Mepasinsalz)

Arbeitsweise

Eigenschaften

Anwendung

V Ester (Mepasinöl)

Arbeitsweise

Eigenschaften

Anwendung

VI Patentlage zum Mepasingebiet

VII Wirtschaftliches

a) Phenolgebiet

b) Mepasingebiet

E n t w u r f

Zum Vortrag vor dem technischen Ausschuß
voraussichtlich am 7. 8. 1939 in Wolfen oder Berlin

„Treibsoffzwischenprodukte für wichtige chemische Zwecke"

Die folgenden Ausführungen sollen Ihnen einen Überblick geben, von der Ausrichtung an den Ergebnissen der Entwicklungsarbeiten im Ammoniakwerk Merseburg, deren Ursprung in dem Vorhandensein unserer umfangreichen Braunkohledruckhydrierung zu suchen ist und deren Ziel es war, ihren Produkten eine breitere Anwendungsgrudlage zu verschaffen.

I. Einleitung

Für die organische chemische Industrie bildeten bis vor nicht allzu langer Zeit die Destillationsprodukte der Steinkohle fast ausschließlich die Rohstoffgrundlage. Das kam hauptsächlich daher, daß die aufbauende organische Industrie vorwiegend eine Chemie der aromatischen Verbindungen war. Aber auch die Einfachheit der Abtrennbarkeit einheitlicher Körper daraus war wohl mitbestimmend dafür.

Die Destillationsprodukte von Holz und Braunkohle spielten als Rohstoffquelle nur eine untergeordnete Rolle, besonders die letztere. Das Holz trug durch Produkte wie Holzgeist, Essigsäure und Aceton schon etwas mehr dazu bei.

Die überragende Bedeutung der Steinkohledestillate für die organische chemische Industrie blieb aber auch fast bis in die heutige Zeit noch bestehen, nachdem schon längst die aliphatische

Chemie auch in der Industrie ebenbürtig an die Seite der Aromatischen getreten ist, und sich beispielsweise eine im Umfang und Verschiedenartigkeit großartige Acetylen-Chemie entwickelt hat oder synthetisches Methanol oder höhere Alkohole der Iso-Reihe großtechnisch hergestellt wurden. Auch sie waren bis vor einiger Zeit ausschließlich Produkte der Steinkohle, indem der andere Teil ihrer Destillation, nämlich der Rückstand, der Koks, das Rohmaterial bildete.

Die Lage beginnt sich nun aber allmählich doch zu Gunsten der Braunkohle zu ändern. Auch die Braunkohle rückt nach und nach mit ihren Destillationsprodukten mehr in den Vordergrund.

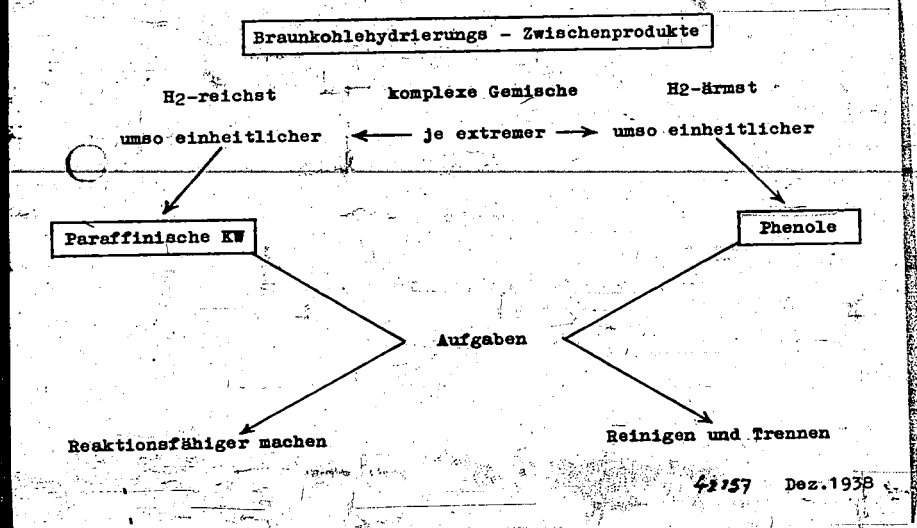
Man denke nur an die zunehmende Verarbeitung von Braunkohle und Braunkohlen-Koks auf dem Wege über die Vergasung zu Methanol und höheren Iso-Alkoholen.

Ferner sei auf wachsende chemische Verwendung des Paraffins, sowohl auf dem Vergasungswege nach der Fischer-Synthese, wie als Destillationsprodukt druch Schwelung, für die Fettsäure- und Seifenerzeugung hingewiesen.

Auch die Montanwachs-Verarbeitung ist in diesem Zusammenhang zu nennen.

Das geringe Interesse, das die Destillationsprodukte der Braunkohle zur Weiterverarbeitung für chemische Zwecke bisher gefunden haben, lag wohl in erster Linie daran, daß sie viel unbeständiger, unreiner vorlagen und schwieriger in saubere Form abzutrennen und in Einzelbestandteile zu zerlegen waren, als das bei Steinkohle-Destillaten der Fall war.

Sehr viel günstiger stellen sich in dieser Beziehung die Produkte der katalytischen Druckhydrierung von Braunkohle oder ihrer



42157 Dez. 1938

oder ihrer Destillate. Sie haben durch die Hochdruck-Wasserstoff-Behandlung eine weitgehende Vorreinigung von kleinen Mengen recht störender N-, S- und O-Verbindungen erfahren. Außerdem ist auch infolge durchgreifender Aufsättigung die komplexe Natur des Ausgangsgemisches wesentlich gemildert, die Zusammensetzung vereinfacht und damit die Zerlegbarkeit erleichtert worden. Durch ihre Herstellung in größtem Ausmaß als Zwischen- oder Nebenprodukte der Weiterverarbeitung zur Treibstofferzeugung bietet sich in ihnen eine fast unerschöpfliche Quelle billiger Rohstoffe von wesentlich vorteilhafterer Beschaffenheit, als es die Rohteeröle der Schwelereien sind.

Es lag daher nahe, sich mit ihrer Nutzbarmachung für Zwecke der eigentlichen organischen chemischen Industrie zu befassen.

Am reizvollsten war es dabei, sich die in Bezug auf ihren Wasserstoffgehalt am weitesten auseinanderliegenden Stoffklassen zunächst vorzunehmen, da sie als Klasse am einheitlichsten zusammengesetzt waren, verglichen mit den im Wasserstoffgehalt dazwischenliegenden komplexen Gemischen. Damit ist zugleich eine leichtere Abtrennbarkeit gewährleistet. Diese beiden Gruppen sind, wie das Lichtbild zeigt, einerseits Phenolöle, andererseits Kohlenwasserstofföle.

Beide haben natürlich auch noch in Bezug auf die Verwendung für chemische Zwecke gewisse Mängel und wir haben es uns in Leuna nicht nur zur Aufgabe gemacht sie zu gewinnen, sondern haben uns auch damit befaßt, ihnen die geeignetste Beschaffenheit für die Weiterverarbeitung als organische Zwischenprodukte zu verleihen.

Dazu war nötig, daß die eine Gruppe, nämlich die Phenolöle, noch weiter gereinigt und getrennt wurden.

Die andere Gruppe dagegen, die Kohlenwasserstofföle, sind zwar im allgemeinen hinreichend rein, aber als Ausgangsmaterial für HIE mehr oder weniger langkettige Alkylverbindungen zu reaktionsträge. Sie müssen unbedingt reaktionsfähiger gemacht werden.

Das sind die hauptsächlichsten Ziele einer ganzen Reihe von Arbeiten in Leuna im Laufe der letzten Jahre, über deren Ergebnisse ich Ihnen im folgenden das Wichtigste berichten möchte. Dabei sollen aber nur solche Arbeiten berücksichtigt werden, die schon zu einer praktischen Nutzanwendung geführt haben oder für welche eine solche bevorsteht.

1. Phenole

Der Anstoß, uns mit diesen Arbeiten zu beschäftigen, kam allerdings nicht von außerhalb des Werkes, wie es ja meist der Fall ist. Die Verhältnisse innerhalb des Werkes zwangen dazu.

Die Abwässer des Hydrierungsprozesses, sowie gewisse Anteile des erzeugten Benzins enthalten Phenole, von denen sie befreit werden müssen, bevor die Wasser beseitigt, oder die Benzine verkauft werden können.

Die Entphenolung unserer Abwässer geschieht bekanntlich durch Extraktion mittels Trikresylphosphats, wobei etwa 90% der flüchtigen Phenole des Abwassers durch Abtreiben im Vakuum aus dem Extraktionsmittel gewonnen werden.

Das so erhaltene Roh-Phenolöl (kurz S-Öl genannt) enthält noch etwa 10-15% schwer flüchtiger, höherer Phenole sowie 5-10% Neutralbestandteile meist ungesättigter Natur und sauerstoffhaltig, und etwas über 1% Stickstoff-Basen.

In dieser Beschaffenheit ist es noch zu unrein für chemische Weiterverarbeitung und könnte nur als verhältnismäßig niedrig

zu bewertendes Rohprodukt in den Hydrierungsprozess zurückgegeben werden.

Wesentlich besser im Reinheitsgrad ist das Phenolöl, das durch Laugebehandlung bei der Benzin-Raffination abgetrennt und durch Kohlensäurebehandlung (Karbonisation) gewonnen wird. (kurz R-Öl genannt). Das liegt daran, daß dieses R-Öl ja den ganzen Hydrierprozess bis zur Gasphase durchgemacht hat, während das Rohphenolöl der Abwässer, das S-Öl, aus dem gesamten Wasseranfall stammt, der sich aus Reduktions- Kondens- und Destillationswässern aus allen Phasen des Kohlehydrierprozesses zusammensetzt.

Das R-Öl enthält nur etwa 10-20% Wasser und kleine Anteile Alkali und durch deren Gegenwart geringe Mengen Harzbestandteile und läßt sich durch einfache Vakuumdestillation zu einem für viele Zwecke hinreichend sauberen Phenol-Gemisch verarbeiten. Sein N-Gehalt liegt unter 1/10%; sein S-Gehalt um 0,01%.

Nicht so einfach ist die Reinigung auf ein entsprechendes Produkt beim S-Öl. Der Charakter der Begleitstoffe erfordert energischere Behandlung. Durch sinngemäße Anwendung der aus der Mineralöl-Industrie bekannten Schwefelsäure-Raffinationsmethode lassen sich auch aus diesem Rohöl brauchbare Produkte gewinnen, die als SR-Öle seit einigen Jahren abgenommen werden.

Einige Prozente konz. Schwefelsäure genügen, um praktisch alle nichtphenolischen Anteile zu polymerisieren und zu ~~verharzen~~ oder zu oxydieren, die höhermolekularen phenolischen Anteile zu sulfierenuund substituieren, sowie die Basen zu binden. Es kommt dann nur darauf an, im Unterschied zur Mineralöl-Raffination aus der homogenen Reaktionsmasse durch sehr schonende Vakuumdestillation die niederen Phenole (einschl. der Xylenole) abzutreiben, ohne daß bereits Zersetzung der Reaktionsprodukte erfolgt und das Destillat verunreinigt wird. Temperaturen von 110°C dürfen

Betrieb: Werk Herne 11.III.38 Flugblatt

Aktenzeichen: Vertrag Dr. Herold M 4225

Zusammensetzung der Phenolöle.

Phenolöl	SR	RD	MD
Karbolsäure	50-55%	20-25%	15-20%
Kresole	25-30%	50-55%	70-80%
Xylenole	15-20%	20-25%	5-10%

44883

dabei nicht nennenswert überschritten werden. Die Maßnahme muß für mache Abnehmer ein zweites Mal durchgeführt werden. Der N_2-Gehalt in dem praktisch nur noch aus Phenolen bestehenden Destillat II liegt etwa gleich niedrig wie beim R-Öl, nämlich etwas unter 0,1%. Dagegen bewegte sich der S-Gehalt um 0,05 % und ist damit doch fast 3-4 mal höher als beim destillierten R-Öl, sogen. RD-Öl. Eine geeignete 3-Blasen-Vakuum-Abtreibe-Anlage mit besonders dafür konstruiertem Umlaufverdampfer wurde dafür entwickelt und hat sich bestens bewährt. Das zweimal raffinierte Öl wird damit in 75-80%iger Ausbeute erhalten und führt die Bezeichnung Phenolöl SR II. In der Zusammensetzung unterscheiden sich beide genannten Sorten beträchtlich, wie die folgende Tabelle zeigt:

	SR II	RD	MD
Karbolsäure	50-55%	20-25%	15-20%
Kresole	25-30%	50-55%	70-80%
Xylenole	15-20%	20-25%	5-10%

Infolgedessen sind auch die Wege, die sie für ihre Weiterverwendung genommen haben, verschieden.

Das RD-Öl ist wegen seines geringen S-Gehaltes geeignet für Kernhydrierung zu Cyclo-Alkoholen. Nach Zerlegung in die Bestandteile findet die Kresolfraktion in Lu Verwendung zur Aufhydrierung zu Methylcyclohexanol. Dies geht hauptsächlich ins Lösungsmittelgebiet und dient nach Dehydrierung zum Keton zur Herstellung für ein Kunstharz, das AW_2-Harz. Auf die Verwendung der Karbolsäure komme ich noch zu sprechen.

Der andere Teil des Phenolöls RD wird in Bi auf eine neue Sorte Trikresylphophat "G" verarbeitet.

Das SR II-Öl hat sich wegen seines hohen Karbolsäure-Gehaltes im

Phenol-Formaldehyd-Kunstharz-Gebiet in Form von Preßpulvern gut eingeführt. Es tritt dort an die Stelle, wo auch vorher schon Gemische aus Karbolsäure und Kresolen verwendet wurden, aber aus den Komponenten zusammengestellt werden mußten. Preisliche Vorteile waren der Anreiz dazu. (s. unten)

Das Werk Troisdorf der Dynamit-Nobel ist der Hauptbezieher. In letzter Zeit ist die Firma Nowak in Bautzen hinzugekommen, neben einigen kleineren Abnehmern, darunter Leverkusen für Gerbstoffe und Höchst für Igepale. Die Igepal-Fabrikation wird sich aber zukünftig wohl stärker auf Leuna-Phenolöle umstellen.

Das nur einmal raffinierte Phenolöl SR I wird als solches nicht verarbeitet, sondern durch ~~elektri~~ rektifizierende Destillation zerlegt. Etwa die Hälfte dieser Karbolsäure und derjenigen bei der Zerlegung von Phenolöl RD anfallenden, sowie ein Teil des Kresols findet im Gerbstoff-Gebiet Verwendung. Der Rest des letzteren hilft den Kresolbedarf für Trikresylphosphat decken. Das Xylenol konnte zum Teil für Phosokresol zu Flotationszwecken untergebracht werden.

Der andere Teil der Karbolsäure aus beiden Quellen wird in Wolfen redestilliert zu einem Produkt mit dem Sm 40,1 und gelangt dann in Leverkusen zur Fabrikation einer Eulan-Sorte.

Als wir damit begannen, für die Phenolöl-Anfälle aus den beiden gekennzeichneten Quellen in Leuna an anderen Stellen der J.G. Abnehmer zu suchen, anstatt sie, wie anfänglich, in den Hydrierprozess zurückzuführen und sie dabei nur niedrig bewerten zu können, war das Interesse dafür recht gering.

Nur für das R-Öl gelang es, eine Zeit lang einen Absatz in Ludwigshafen zu erwirken. Die Erlöse für das Rohprodukt sanken aber bei der dort vorgenommenen Aufarbeitungsweise und in Anbetracht der

damaligen Wirtschaftskrise bals unter den an sich niedrigen Preis, für den dieses in den Hydrierprozess wieder eingesetzt werden kann, sodaß der letztere Weg schließlich wieder vorgezogen wurde.

Die Verknappung auf dem Phenolmarkt in den letzten Jahren und der steigende Eigenbedarf der J.G. infolge des Wirtschaftsaufschwunges schufen aber später völlig andere Verhaltnisse.

Eine Rückführung der nun sowieso abgetrennten Phenolöle in das Mittelöl wäre unter diesen Umständen nicht mehr zu verantworten gewesen. Es zeigte sich sogar bald, daß die gesamten, in Leuna anfallenden Phenolmengen noch viel zu klein waren, - ich komme am Schluß meiner Ausführungen auf das Zahlenmäßige zurück - und daß Mittel und Wege gefunden werden mußten, die verfügbaren Mengen beträchtlich zu steigern.

Die Voraussetzungen dazu waren recht günstig. Mit den Lizenznehmern des Hydrier-Verfahrens, soweit es sich um Braunkohlenteere handelt, nämlich den Brabag-Werken, die auch zugleich Lizenznehmer des Trikresylphophat-Entphenolungs-Verfahrens sind, kam man leicht zu Kaufverträgen, die beide Rohphenolarten zur Ablieferung an Leuna sicherstellten. Dann kam noch die A.G. Sächsische Werke mit ihren Abwasser-Phenolen dazu, die sie ebenfalls mittels des Trikesylphosphat-Verfahrens gewinnt. Für die Benzin-Raffinations-Phenole der beiden Brabag-Werke hat Leuna sogar noch die Gewinnung der Phenole aus der Rohnatronlauge und deren Regeneration übernommen.

Leuna wird sich auch für die Zukunft Bemühen, sich diese Phenolquellen weiter zu sichern und im Mitteldeutschen Braunkohlengebiet neu hinzukommende zu erfassen. Mit den J.G. Bergwerken sind sind bereits Abmachungen getroffen für den Fall, daß man sich

dort zur Einführung des Trikresylphosphat-Verfahrens und damit zur Gewinnung von Phenolen entschließen sollte. Es sind Versuche bei der Großschwelerei Deuben der Ribeck-Montan im Gange, das für die Braunkohlenschwelerei angeblich wirtschaftlich noch nicht tragbare Verfahren durch Anreicherung der Phenole im Abwasser und Erhöhung des damit erzielten Erlöses reizvoller zu machen.

Wahrscheinlich bieten sich bald auch im Sudetengau Möglichkeiten, Abwasser- und vielleicht auch Benzin-Raffinations-Phenole zusätzlich zu erhalten. Für das geplante Hydrierwerk Brüx ist die Abwasserfrage eine besonders schwierige Angelegenheit. Eine Phenolgewinnung wird dort unerläßlich sein.

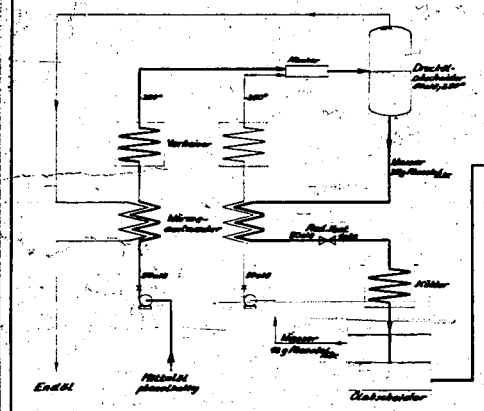
Neben diesem Bestreben, eine höhere Produktion an diesen Phenolölsorten auf entsprechenden Quellen anderer Werke aufzubauen, wurde seit längerem im Hinblick auf die ständig wachsende Nachfrage in enger Fühlung mitnHerrn Dr. Böhme, Leverkusen auch versucht, im eigenen Betrieb zum zwangsweisen Anfall noch weitere Gewinnungsmöglichkeiten zu finden und auszuprobieren. Dazu wurden zwei Wege beschritten. Als Grundlage für beide diente der Phenolhehalt der Mittelöle, deren Gesamtgehalt an sauren Bestandteilen (das sind vorwiegend Monooxybenzole) sich um 15-20% bewegt.

Einerseits wurde daraufhingearbeitet, ähnlich wie oben für Schwelwerk Deuben erwähnt, Abwässern einen höheren Gehalt an Phenolen als den bei solchen üblichen, nämlich etwa 4-6 g/Ltr. zu verschaffen. Die durch solche Anreicherung zusätzlich gewonnenen Phenole würden ja kaum mehr als das Rohmaterial kosten, weil die Spesen für die Extraktion nicht nennenswert steigen bei höherem Phenolgehalt.

Andererseits würden selbstständige Extraktionsverfahren für die Phenolextraktion unmittelbar aus den Mittelölen herangezogen.

Zugehörige Zeichnungen | Zchg. Nr.

Phenolgewinnung aus Mittelöl durch Heißwasser-Extraktion.



Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H.
Maschinentechnische Abteilung

M 2570 — 8

4456 2.

Fachgruppe

Ersatz für:

Ersatz durch:

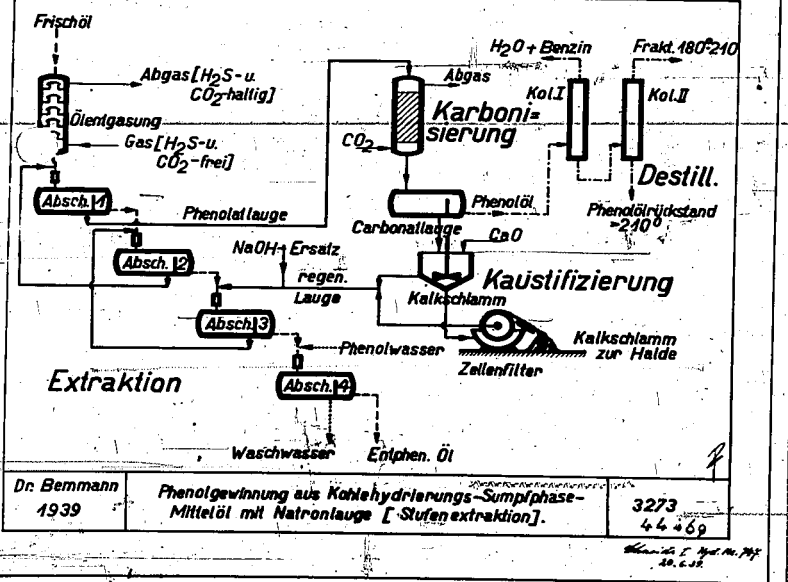
Davon haben sich zwei bewährt und sind für die besonderen Verhältnisse des Kohlehydrierbetriebes zugeschnitten und zu einem zienlich beträchtlichen Versuchsausmaß durchentwickelt worden. Die dafür erstellten Versuchsanlagen leisten mehr als 100 Moto Phenol-Kresol-Gemisch.

Das eine der beiden Verfahren lehnt sich stark an die Bedingungen an, unter denen ein großer Teil der Phenolabwässer des Hydrierbetriebes ihren Phenolgehalt aufgenommen haben. Es benutzt als Extraktionsmittel zur Behandlung des Mittelöles Wasser unter solchen Temperaturbedingungen, daß die Löslichkeit der Phenole recht groß ist. Zu ihrer Abtrennung stützt es sich lediglich auf die Löslichkeitsunterschiede mit der Temperatur. Die daraus sich ergebende Arbeitsweise ist folgende: (siehe Lichtbild)

Die Aufsättigung des Wassers erfolgt bei Temperaturen um 250°C. Der sich aus dem dabei herrschenden Dampfdruckverhältnissen für Mittelöl und Wasser ergebende Betriebsdruck liegt bei etwa 50 atü. Das zweckmäßigste Mengenverhältnis ist Wasser zu Öl wie 2 : 1.

Für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ist ein sparsamer Wärmehaushalt und deshalb ein guter Wärmeaustausch erforderlich. Die Anlage ist daher durch die Wärmeaustauschapparate gekennzeichnet. Alles andere tritt wenig in Erscheinung. Das Vermischen erfolgt durch Strömungsmischer. Sonst sind außer den Pumpen noch ein Spitzenvorheizer für das Wasser, je ein Nachkühler für Öl und Wasser und je ein Abscheider für hohe und niedere Temperaturen erforderlich.

Das Wasser wird im Kreislauf gefahren und der Löslichkeitsunterschied von 23 g zwischen 35 g/l bei 250° und 12 g bei 25° zur Phenolgewinnung ausgenutzt.


Frischöl
Abgas [H_2S- u. CO_2-haltig]
Ölentgasung
Gas [H_2S-u. CO_2-frei]
Absch. 1
Phenolatlauge
Absch. 2
NaOH-Ersatz
regen. Lauge
Absch. 3
Phenolwasser
Absch. 4
Extraktion
Waschwasser
Entphen. Öl
H_2O + Benzin
Abgas
CO_2
Karboni-sierung
Kol. I
Kol. II
Frakt. 180°-210°
Destill.
Phenolöl
Phenolölrückstand >210°
Carbonatlauge
CaO
Kaustifizierung
Kalkschlamm
Kalkschlamm zur Halde
Zellenfilter
Dr. Bemmann 1939
Phenolgewinnung aus Kohlehydrierungs-Sumpfphase-Mittelöl mit Natronlauge [Stufenextraktion].
3273 44469

Das rohe Extraktöl bedarf vor seiner Verwendung als Phenolöl noch der Aufarbeitung und ist erst nach Abtrennung eines Vorlaufs und höhersiedender Anteile, sowie eines Neutralölgehaltes, brauchbar. Solches durch diese Nachbehandlung hergestelltes Phenol-Kresol-Gemisch ist schon in Mengen von mehr als 200 to an Leverkusen geliefert, und auf Tannigas verarbeitet worden, und hat befriedigt.

Das zweite Verfahren fußt auf der sauren Natur der Phenole. Es ist die sinngemäße Anwendung der sowohl im Laboratorium, wie in der Praxis seit langem gebräuchlichen Abtrennungsart von Phenolen aus Kohlenwasserstoffen mittels Natronlauge als Phenolat-Lösung. Dies hat vor dem anderen den Vorzug einer einfachen, drucklosen Apparatur und größerer Selektivität. Durch Unterteilung der Laugebehandlung in drei Stufen und Führung von Lauge und Mittelöl im Gegenstrom gelingt es, vorwiegend die wertvollen niederen Phenole zu binden und sehr neutralölarme Extrakte zu erhalten. Durch Nachwäsche der alkalihaltigen Mittelöle mit Phenolatwässern des Betriebes lassen sie sich ohne Redestillation weiter verarbeitungsfähig machen. Beides waren die wichtigsten Voraussetzungen für die Wirtschaftlichkeit dieser Gewinnungsart. Sie ist im folgenden Lichtbild in ihren Grundzügen dargestellt. (Lichtbild)
Die Aufarbeitung der Phenolatlauge geschieht in üblicher Weise durch Kohlensäurebehandlung; genau so wie dies seit Jahren mit den Phenolatlaugen der Benzinraffination vorgenommen wird. und wie es bereits bei der Schilderung der R-Öl-Gewinnung erwähnt wurde.

Unser Kesselspeisewasser-Reinigungsbetrieb besitzt von jeher eine große Kaustifizieranlage und regeneriert darin parallel dazu alle die durch die Karbonisation solcher Laugen entstandenen

Soda-Bikarbonat-Lösungen auf Natronlauge, die als phenolhaltig für denselben Zweck zurückgeht.

Das bei der Kartonisation anfallende Extrakt-Öl bedarf nur noch einer Rektifikation zur Abtrennung von Wasser und höhersiedenden Anteilen und liefert denn ein Fertigprodukt, von welchem ebenfalls in Leverkusen eine Anzahl Kesselwagensendungen befriedigend auf Tannigan B verarbeitet werden konnten. Es gleicht in der Zusammensetzung nahezu dem mittels Heißwasser-Extraktion hergestellten Phenolöl. Beide haben daher, da sie aus Mittelöl stammen, die Bezeichnung Phenolöl MD erhalten und sind durch ihren hohen Kresolgehalt gekennzeichnet. (Nochmals Lichtbild Nr. ?.)

Den beiden laufend produzierten Betriebsprodukten RD und SR ist also nun ein schon in größerem Maßstabe erzeugtes Versuchsprodukt an die Seite getreten, das eine wertvolle Ergänzung deswegen darstellen dürfte, weil Karbolsäure nach Bedarf synthetisch hergestellt werden kann, Kresol dagegen nicht. Über die Anteile der drei Kresol-Isomeren in der Kresol-Fraktion können sichere Angaben noch nicht gemacht werden. Es liegen aber Anzeichen dafür vor, daß das m-Kresol gegenüber den beiden anderen etwas überwiegt. Beim Phenolöl SR sind sie ja ungefähr gleichmäßig vertreten, während im Phenolöl RD das o-Kresol vorherrscht. Die Erzeugungsmöglichkeiten für dieses Produkt und die wirtschaftliche Seite werde ich gemeinsam mit allen übrigen Phenolprodukten am Schluß meiner Ausführungen behandeln. Zunächst möchte ich noch über Technisches weiter berichten.

Man hat zwar in Leuna wie auch unter den Verbrauchern der Leunaer-Phenolöle immer den Standpunkt vertreten, daß der größte wirtschaftliche Anreiz in der Verarbeitung der Öle als Gemische, so

wie sie vorliegen oder allenfalls durch Stellen mit Einzelkomponenten läge. Trotzdem hat es der gesamte Phenol-Kresol-Haushalt der J.G. und das Bestreben, sich vom Kauf von der K.V.G möglichst frei zumachen, mit sich gebracht, daß sowohl in Ludwigshafen RD-Öl, wie in Wolfen SR-Öl druch Destillation in die Bestandteile zerlegt wurde. Dazu führte vor allem der Bedarf an reinen Kresol-Fraktionen. Die Knappheit an geeigneter Destillations-Kapazität in der J.G. und die Möglichkeit unerwünschte Zwischenfraktionen oder Rückstände unterbringen zu können, veranlaßte uns von einem seit Jahren verfolgten gelegentlichen Einsatz einer unzulänglichen größeren Versuchsdestillationsapparatur für diesen Zweck abzugehen und eine endgültige Anlage dafür zu errichten. Es handelt sich um eine periodisch arbeitende Glockenbodenkolonne mit 48 Böden von 2 m Durchmesser für einen Arbeitsdruck von 100 mm und einer mittleren Leistung von 25 Tato. Sie ist vor einigen Monaten in Betrieb genommen worden, nachdem die Ludwigshafener Apparatur für diesen Zweck nicht mehr länger zur Verfügung stand.

Die neue Anlage trennt deshalb beide Produkte sowohl RD wie SR I. Trotz seines niederen Kresolgehaltes hat die Verarbeitung gerade des letztgenannten wirtschaftlich den größten Reiz, weil es gemessen an seinem hohen Karbolsäuregehalt weitaus am billigsten einsteht und den für die Karbolsäure erzielbaren Erlös fast die gesamten Destillationskosten allein tragen kann.

Die Karbolsäure fällt als 38er Phenol an, und ging früher, als sie noch nahezu ausschließlich in Wolfen hergestellt wurde, als solche hauptsächlich für Gerbstoff Tannigan A nach Leverkusen.

In neuester Zeit ist mit Wolfen eine Regelung dahin getroffen worden, daß dort eine Redestillation auf Phenol (Erstarrungspunkt 40,1°) wie bereits erwähnt, vorgenommen wird und die Zerlegung des Phenol-

gemisches hauptsächlich nur in Leuna geschehen soll. Vielmehr als die Zerlegung des Phenolöls SR hat uns aber von jeher seine Weiterverarbeitung zu Cycloalkoholen interessiert.

In Ludwigshafen hat man ja nur aus den RD-Ölen bei der Rektifikation eine hydrierbare Kresolfraktion erhalten können, trotz verschiedener, leider vergeblicher Anläufe, auch entsprechende Fraktionen des SR-Öles dazu zu verwenden.

Auch wir in Leuna haben uns schon beizeiten mit dem gleichen Ziel beschäftigt, nämlich besonders auch deshalb, weil vor Jahren eine Raffination des rohen S-Öles durch eine Hochdruckwasserstoff-Behandlung vorgesehen war. Dieser Plan war allerdings bei dem damaligen Stand der Arbeiten, sowohl aus wirtschaftlichen wie taktischen Erwägungen im Vergleich mit der Schwefelsäure-Raffinationsmethode wieder fallen gelassen. worden.

Da außerdem die verfügbaren RD-Ölmengen für den Ludwigshafener Bedarf zurMethylcyclohexanol anscheinend ausreichten, wurde dieses Ziel nur ganz beiläufig behandelt. Als aber dann feststand, daß der zukünftige Bedarf an Phenolen, sowohl Karbolsäure, wie Kresolen, für die Aufhydrierung zu Cycloalkoholen und deren Weiterverarbeiten auf Polyamid- und Polyesterkunststoffe beträchtlich wachsen würde, haben wir uns wieder nachdrücklicher damit befaßt. Da für diese Kunststoffpläne gerade eine billige Karbolsäure zur Verfügung stehen sollte, war das SR-Öl wegen seines hohen Gehaltes davon als Ausgangsmaterial besonders reizvoll.

Wir sind jetzt bereits soweit, daß die Frage der Hydrierfähigmachung nach einer speziellen Hochdruckwasserstoff-Behandlung für das Phenolgemisch gelöst ist, wenn die Kerhhydrierung nach einem in Leuna entwickelten ~~Niederdruck~~verfahren durchgeführt wird.

Für die Oxydation der Alkohole zu Adipinsäure und Abkömmlingen spart man dann die teure Zerlegung des Phenolgemisches in seine Bestandteile, weil sich die Adipinsäure von ihren Methylderivaten infolge ihrer ungewöhnlich günstigen Lösungsverhältnisse leicht abtrennen läßt. Auch im Oxydationsprozess selbst wurden durch Anwendung höherer Salpetersäurekonzentrationen und Teilumsatz derselben, Temperatursenkung und damit Vorteile durch Ausbeutesteigerung sowohl an Adipinsäuren, wie in Bezug auf N-Ausnutzung erzielt.

Die Ausgestaltung des Prozesses auf kontinuierliches Arbeiten ist im Gange.

Ferner hat die Übertragung unserer Erfahrungen auf dem seit langem und nachhaltig bearbeiteten Gebiet der Alkohol-Dehydrierung, sowohl von primären wie sekundären Alkoholen, auf die sekundären Cycloalkohole keine Schwierigkeiten gemacht und kann in vorhandenen Produktionsanlagen betriebsmäßig durchgeführt werden.

Die ebenfalls im Zuge dieser Entwicklung liegende Vervollkommnung unserer seit Jahren betriebenen Hydroxylaminfabrik und ihre straffere Anpassung an unsere Stickstoffproduktion führte zu einer erheblichen Preissenkung der Base, besonders dann, wenn damit eine in größerem Versuchsmaßstab ausprobierte direkte Verknüpfung mit der Herstellung von Cyclohexanonoxim und seine Umlagerung zum Laktam verbunden wird.

Näher auf diese jüngeren Arbeiten einzugehen, würde zu sehr aufhalten uns muß für einen späteren Zeitpunkt vorbehalten bleiben.

Ich muß mich jetzt dem zweiten Teilgebiet der heute zu behandelnden Arbeiten zuwenden. Das ist, nach der zu Beginn gewählten Gliederung, die Gruppe der Kohlenwasserstoff-Öle.

III. K o h l e n w a s s e r s t o f f e.

Wie schon eingangs erwähnt, stellen die wasserstoffreichsten Anteile der Produkt-Fraktionen des Hy-Betriebes ein verhältnismäßig leicht abtrennbares und einigermaßen einheitliches Rohmaterial dar. Das trifft besonders auf die niedrigsten, bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen, und die höher siedenden Anteile zu, die in der Grenze zwischen Mittel- und Schweröl liegen.

Das Ziel, sie für chemische Zwecke nutzbar zu machen, ist schon lange verfolgt worden, nicht nur in Leuna, sondern auch an anderen Stellen.

Von ihnen bieten die Geradkettigen in erster Linie als Alkylierungskomponenten sowohl für kurz- wie vor allem auch für langkettige Substitution Interesse.

Die kurzkettigen Kohlenwasserstoffe liegen als Körperklasse schon praktisch rein vor und brauchen nur durch Destillation zerlegt zu werden.

Olefine sind infolge des starken Hydriereffektes im Prozeß kaum vorhanden.

Die langkettigen Paraffinkohlenwasserstoffe dagegen müssen als solche erst von anderen Stoffklassen, denen sie beigemengt sind, abgeschieden werden.

Die Frage der Fest-Paraffingewinnung aus den paraffinischen Schwerölen hat uns wiederholt beschäftigt. Immer ergab sich jedoch, daß der Rohstoffhaushalt des Kohlehydrier-Betriebes

eine solche nicht mit Sicherheit gewährleistet und daß vom wirtschaftlichen Standpunkt aus betrachtet, andere Wege vorteilhafter sind. So entwickelte sich das sogenannte Tieftemperatur-Hydrierverfahren, das vom Braunkohlenschwelteer ausgeht und daraus neben Dieselöl und Schmieröl Festparaffin durch Extraktion mittels selektiver Lösungsmittel gewinnt.

Früher wurden Versuchsweise aus Zwischenfraktionen von etwa 300 bis 370° nach dem gleichen Prinzip auf etwas andere Weise auch paraffinische Öle und Weichparaffin hergestellt.

Die Entwicklung ist aber dann andere Wege gegangen, worauf ich später noch zu sprechen komme.

Alle Vertreter dieser Stoffklasse sind zunächst zu reaktionsträge, um sogleich chemisch verarbeitet werden zu können und müssen erst reaktionsfähiger gemacht werden. Das kann durch Kracken, Dehydrieren, Oxydation oder Chlorierung geschehen. Für chemische Zwecke bieten die beiden letzteren Maßnahmen den größeren Anreiz.

Die Verarbeitung auf oxydative Weise hat gerade bei den höhermolekularen KW größte praktische Bedeutung erlangt. Mit der Paraffinoxydation haben wir uns in Leuna nicht befaßt. Die Oxydation der niederen Glieder hat bisher zu wirklich verwertbaren Ergebnissen in Bezug auf die Gewinnung von sauerstoffhaltigen Reaktionsprodukten nur beim Methan geführt. Es sei an das Verfahren zur Formaldehyd-Erzeugung der Gutehoffnungshütte erinnert.

Die oxydative Behandlung der nächst höheren Glieder hat in der Technik z. Zt. nur Anwendung gefunden für die Herstellung

von Olefinen, wobei also der als erstes Oxydationsprodukt entstandene Alkohol sogleich dehydratisiert wird.

In Leuna wird auf diese Weise bekanntlich betrieblich in erheblichem Umfang aus Äthan Äthylen hergestellt.

Eingehender wurde bei uns die Chlorierung bearbeitet; darunter besonders diejenige der niederen Glieder der Paraffinreihe außer Methan.

Die praktischen Durchführung der mit größter Heftigkeit verlaufenden Reaktion zu möglichst eindeutigen Reaktionsprodukten, besonders zu den am meisten begehrten Monochloriden, ist bekanntlich lediglich eine Frage ihrer Beherrschung, durch Regelung der Wärmeabfuhr, der Temperaturhöhe und des Mengenverhältnisses von Chlor zu KW.

Wegen des Verhältnisses von Mono- zu höheren Chloriden muß bei höherer Temperatur in der Gasphase gearbeitet werden und außerdem kann jeweils nur ein beschränkter Teil, bis höchstens die Hälfte des KW chloriert werden.

In größerem Ausmaß, als Versuchsbetrieb mit 30 Moto Endprodukt, läuft zZt. nur die Chlorierung von Äthan zu Chloräthyl und zwar für die Fabrikation von Tetraäthylblei.

Der dazu benutzte Reaktionsofen, das einzig Charakteristische an dem Prozeß, ist durch einen Einsatz aus NCT_3-Lamellen gekennzeichnet, die sich in dem zur Wärmeabfuhr als schmalen Ringraum ausgestalteten Reaktionsraum befinden.

Wie gesagt, ist es schon bei der Chlorierung kurzkettiger gesättigter KW schwer, zu einheitlichen Chlorierungsprodukten

zu gelangen. Aber dadurch, daß sich das Chlorid vom Ausgangsmaterial im Siedepunkt wesentlich unterscheidet, ist eine leichte Abtrennbarkeit und damit ein Teilumsatz möglich.

Je größer jedoch das Molekulargewicht, d.h. je länger die Kette, umso ähnlicher sind sich im Siedeverhalten, im spezifischen Gewicht und den Löseeigenschaften, Ausgangsmaterial und Chlorierungsprodukt, zumal in solchen Fällen auch das Ausgangsmaterial meist kein Individuum, sondern eine Fraktion darstellt.

Zu dem kommt noch erschwerend, daß die Reaktions- und Destillationstemperatur wegen der Zerbrechlichkeit der Kette und der leichten Abspaltbarkeit von Chlorwasserstoff niedrig gehalten werden müssen und dadurch einerseits die bevorzugte Weiterchlorierung bereits gebildeten Chlorids oder entstandenen Olefins begünstigt, andererseits die Trennung durch Destillation benachteiligt wird.

Aber auch eine Scheidung mittels selektiver Lösungsmittel führt wegen der Ähnlichkeit der Löslichkeiten nicht zum Ziel.

Kurz, es ist nicht möglich, KW-Fraktionen von mehr als 10 bis 12 C-Atomen in Chloride von einigermaßen einheitlichem Charakter umzuwandeln.

Eine gewisse Aussicht, diesem Ziel näher zu kommen, bot das von dem Amerikaner R e e d vorgeschlagene Verfahren der Behandlung solcher KW mit SO_2 und Cl_2 gleichzeitig, wonach ausschließlich Monosubstitutionsprodukte in Gestalt von Sulfitesterchloriden erhalten werden sollten.

Das, was wir uns in dieser Beziehung versprochen hatten, ist allerdings nur sehr eingeschränkt eingetroffen.

Die Beschäftigung mit dieser Arbeitsweise hat sich dagegen in anderer Richtung recht interessant und erfolgreich entwickelt.

Wir konnten das Verfahren beachtlich ausbauen und ausdehnen und, was vor allem hervorzuheben ist, viel spezifischer gestalten.

Bei dem Studium des Reaktionsverlaufs stellte sich heraus, daß manche Beobachtungen und viele Anschauungen des Erfinders irrig sind und uns anfänglich sogar fehlleiteten.

Ich möchte nicht darauf eingehen, sondern nur die wesentlichsten Punkte unserer bisherigen Kenntnis dieser, kurz als "Sulfochlorierung" bezeichneten, interessanten Reaktion der gleichzeitigen Einwirkung von SO_2 und Cl_2 herausheben.

Sie ist auf die flüssige Phase und den schmalen Temperaturbereich von etwa -10 bis + 50°C beschränkt. Darüber setzen bereits sehr starke Nebenreaktionen verschiedener Art, besonders direkte Chlorsubstitution ein. Aber auch in dem genannten Temperaturbereich läuft diese nebenher. Ganz besonders interessant ist aber nun, daß kurzwelliges Licht eine ungewöhnlich starke Beschleunigung der Sulfochlorierung bewirkt. Obwohl bekanntlich auch die substituierende Chlorierung von aktinischem Licht stark gefördert wird, läßt sich beim Sulfochlorieren unter dem Einfluß kurzwelligen Lichts von 3000 bis 5000 Å erreichen, daß jene in ihrer Auswirkung so stark zurücktritt, daß im Endprodukt nur wenig Chlor in der Kette sitzt und SO_2 und Cl_2 nahezu in gleichem Volum-Verhältnis, d. h. fast stöchiometrisch gebunden wurden.

Angewandtwerk Hersberg G.m.b.H. | Wichtig für Herstellung | Nr. | Blatt

Schema der Reaktionskette
für die Sulfochlorierung.

1) $Cl_2 + h\nu \rightarrow Cl - + Cl$
2) $CH_3-CH_2-CH_3 + Cl \rightarrow CH_3-\dot{C}H-CH_3 + HCl$
3) $CH_3-\dot{C}H-CH_3 + SO_2 \rightarrow CH_3-CH-SO_2^{\cdot}-CH_3$
4) $CH_3-CH-SO_2^{\cdot}-CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_3-CH-SO_2Cl-CH_3 + Cl$
5) Cl weiter nach 2)

Kettenabbruch durch folgende Reaktionen.

1) $Cl + Cl \rightarrow Cl_2$
2) $Cl + CH_3-CH-SO_2^{\cdot}-CH_3 \rightarrow CH_3-CH-SO_2Cl-CH_3$
3) $Cl + SO_2 \rightarrow Cl-SO_2^{\cdot}$
   $Cl-SO_2^{\cdot} + CH_3-\dot{C}H-CH_3 \rightarrow CH_3-CHSO_2Cl-CH_3$
4) $Cl + O_2 \rightarrow ClO_2$
   $ClO_2 + SO_2 \rightarrow ClO + SO_3$

44872

[redacted]9

Es liegt, wie zu vermuten war, eine ausgesprochene Kettenreaktion vor. Mit ihrer Durchforschung sind wir beschäftigt. Diese steckt aber noch stark in den Anfängen, da uns bisher die praktische Seite sehr in Anspruch nahm und zu rein wissenschaftlichen Studien wenig Zeit blieb.

Vorläufig vertreten wir aus Analogiegründen zur Chlorknallgas-Photokatalyse und anderen Chlorierungen der Gasphase mangels hinreichenden eigenen Beobachtungsmaterials die folgende Auffassung, sind uns aber bewußt, daß sie nicht allen Tatsachen und Erscheinungen gerecht wird:

Wir nehmen danach an, daß zuerst eine Aufspaltung der Chlormolekel in Atome erfolgt:

$$Cl_2 + h\nu \longrightarrow Cl + Cl$$

Das Chlor absorbiert in den genannten Wellenlängenbereich praktisch allein. Das Absorptionsvermögen der angewandten KW sowie des SO_2 liegen unterhalb 3000 Å.

Die Dissoziationsenergie für Spaltung eines Chlormoleküls beträgt 56 Cal/Mol. Ein Mol. $h\nu$ von der Wellenlänge λ = 4047 -das ist die mittlere Wellenlänge unseres angewandten Lichtbereichs und durch geeignete Filtration von Hg-Dampf-Bogenlampen Strahlung zu erhalten- strahlt eine Energiemenge ein, welche 63 Cal entspricht.

An der oberen Grenze des Wellenlängenbereiches wird das $h\nu$ gerade 56 Cal betragen.

Man sieht, daß die absorbierte Lichtenergie ihrem Wesen nach zu einer solchen Dissoziation in Atome durchaus befähigt sein muß.

[redacted]9

Es liegt, wie zu vermuten war, eine ausgesprochene Kettenreaktion vor. Mit ihrer Durchforschung sind wir beschäftigt. Diese steckt aber noch stark in den Anfängen, da uns bisher XX die praktische Seite sehr in Anspruch nahm und zu rein wissenschaflichen Studien wenig Zeit blieb.

Vorläufig vertreten wir aus Analogiegründen zur Chlorknallgas-Photokatalyse und anderen Chlorierungen der Gasphase mangels hinreichenden eigenen Beobachtungsmaterials die folgende Auffassung, sind uns aber bewußt, daß sie nicht allen Tatsachen und Erscheinungen gerecht wird:

Wir nehmen danach an, daß zuerst eine Aufspaltung der Chlormolekel in Atome erfolgt:

$$Cl_2 + h\nu \longrightarrow Cl + Cl$$

Das Chlor absorbiert in den genannten Wellenlängenbereich praktisch allein. Das Absorptionsvermögen der angewandten KW sowie des SO_2 liegen unterhalb 3000 Å.

Die Dissoziationsenergie für Spaltung eines Chlormoleküls beträgt 56 Cal/Mol. Ein Mol. $h\nu$ von der Wellenlänge λ = 4047 -das ist die mittlere Wellenlänge unseres angewandten Lichtbereichs und durch geeignete Filtration von Hg-Dampf-Bogenlampen Strahlung zu erhalten- strahlt eine Energiemenge ein, welche 63 Cal entspricht.

An der oberen Grenze des Wellenlängenbereiches wird das $h\nu$ gerade 56 Cal betragen.

Man sieht, daß die absorbierte Lichtenergie ihrem Wesen nach zu einer solchen Dissoziation in Atome durchaus befähigt sein muß.

Als zweites Glied der Kette erfolgt die Reaktion eines Chloratoms mit dem Kohlenwasserstoff:

2.) $CH_3 \cdots CH_2 \cdots CH_3 + Cl \rightarrow CH_3 \cdots CH \cdots CH_3 + HCl$

unter Bildung eines freien Alkylradikals und von Chlorwasserstoff.

Das Alkylradikal addiert darauf SO_2 und liefert ein Alkylsulfonradikal

3.) $CH_3 \cdots CH \cdots CH_3 + SO_2 \rightarrow CH_3 \cdots CH - SO_2 \cdots CH_3$

Dieses entreißt einem weiteren Chlormolekül ein Atom unter Sulfochloridbildung.

$CH_3 \cdots CH - SO_2 \cdots CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_3 \cdots CH \cdot SO_2 \cdot Cl \cdots CH_3$

und damit begönnt die Kette von vorn.

Danach müsste ein sehr kleines Lichtquantum genügen, um große Mengen Reaktionsprodukt entstehen zu lassen. Tatsächlich ist auch die erforderliche Menge Energiemenge klein, verglichen mit der frei werdenden Reaktionswärme. Sie macht nur 1 bis 2% davon aus. Es werden nämlich nur etwa $0,3 - 0,5 \cdot 10^{-3}$ KWh/Mol Endprodukt oder etwa ¼ bis ½ Cal/Mol (umgerechnet) Photochemisch ermittelt sich sogar eine Quantenausbeute von 1-2000.

Wodurch der Kettenabbruch erfolgt, wissen wir nicht. Wahrscheinlich außer durch Wiedervereinigung von 2 Chloratomen auch durch Vereinigung des Sulfon-Radikals mit einem Chloratom. Als sog. "Wand", die bei photochemischen Gasreaktionen die Hauptursache zum Kettenabbruch bildet und die Übernahme der freiwerdenden Energie vermittelt, kann bei der dichten Pakkung der flüssigen Phase, das Reaktionsprodukt als ein indifferentes Lösungsmittel fungieren.

Tatsächlich stellten wir fest, daß gegen Ende der Reaktion

der Kettenabbruch leichter erfolgt, d. h., daß mehr eingestrahlte Energie/Mol Endprodukt verbraucht wird als anfänglich. Weiter wurde beobachtet, daß im Tetrachlorkohlenstoff Lösung der Energieverbrauch/Mol größer ist als unverdünnt.

Infolge der geringeren Konzentration an Kohlenwasserstoff, muß die Zahl der Zusammenstösse von 2 Chloratomen und ihre Energieabgabe bei der Wiedervereinigung an die neutrale "Wand" des Lösungsmittels merklich begünstigt sein, als ohne dieses.

Im Einklang mit dieser Auffassung des Reaktionsgeschehens steht auch die Beobachtung, daß Sulfurylchlorid sich nicht nur nicht an der Reaktion beteiligt, d.h. also, daß die Komponenten SO_2 und Cl_2 durch fertiges Sulfurylchlorid ersetzt werden können, sondern daß sich seine Gegenwart nachteilig auswirkt, indem es zum vorzeitigen Kettenabbruch führt, also höheren Lichtbedarf verursacht.

Interessant ist auch, daß kurzwelligeres Licht als solches von 3000 Å allerlei Nebenreaktionen zur Folge hat. Dann geht wohl neben der Aufspaltung von Chlormolekülen auch die Abspaltung von Wasserstoff aus dem in diesem Wellenbereich ebenfalls absorbierenden KW nebenher. Auch SO_2 und Reaktionsprodukte absorbieren dann und werden deformiert und all das führt zu Polymerisationen und Verharzungen, die ihrerseits wieder durch Verfärbung und Filterwirkung den eigentlichen Prozeß stark beeinträchtigen.

Soweit scheint vieles klar zu liegen.

Für die Tatsache, daß bei kräftiger Belichtung die substituierende Chlorierung gegenüber der Sulfochlorierung auffällig weitgehend zurücktritt, ist schon schwieriger eine Erklärung zu geben. Man darf vielleicht eine gewisse Anregung der SO_2-Molekel in ihrer Neigung, von S^{IV} in S^{VI} überzugehen, durch das Licht annehmen.

Auch das Fehlen der Sulfurylchloridbildung bei normalem Reaktionsverlauf ist schließlich noch zu verstehen, wenn man unterstellt, daß immer zunächst auch nur bei im Zweierstoß Chloratome mit SO_2-Molekülen zusammentreten und die Sulfochloridradikale viel leichter mit den im Überschuß vorhandenen Alkylradikalen reagieren, als mit Chloratomen, was übrigens ebenfalls Kettenabbruch bedeutet.

Für das Ausbleiben des Sulfochlorierens in der Gasphase sehen wir jedoch noch keinerlei greifbare Anhaltspunkte zu einer Erklärung.

Wir haben uns vorläufig damit abgefunden, und dieser Tatsache Rechnung getragen, indem wir bei der Sulfochlorierung gasförmiger Kohlenwasserstoffe in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung arbeiten. Dadurch und durch die Notwendigkeit, deshalb kontinuierlich arbeiten zu müssen, unterscheiden sich die Arbeitsweisen zur Sulfochlorierung kurzkettiger und langkettiger Kohlenwasserstoffe wesentlich.

Schon aus diesem Grunde empfiehlt sich eine getrennte Abhandlung beider Gruppen.- Zuvor möchte ich aber allgemein über die Sulfochlorierungsreaktion kurz noch etwas berichten.

Zu ihrer Übertragbarkeit auf andere Verbindungen als Kohlenwasserstoffe ist zu sagen, daß natürlich alle reaktionsfähigen Stoffe ausscheiden, weil in solchen Fällen tiefgreifende Veränderungen und die verschiedensten Nebenreaktionen hervorgerufen werden, sodaß die erhaltenen Reaktionsprodukte wegen ihrer Uneinheitlichkeit kaum Interesse bieten.
Nur bei wenigen Körperklassen verläuft die Reaktion einigermaßen glatt.

Da sind zunächst die chlorierten KW zu nennen. Kurzkettige, wie Chloräthyl oder Propylchlorid werden garnicht oder kaum angegriffen. Bei etwas längerer Kette können mehrere Chloratome auch noch stark hemmen. Je größer aber der Abstand des vorhandenen Chlorsubstituenten von der möglichen Eintrittsstelle der Sulfochloridgruppe sein kann, um so leichter geht die Reaktion von sta ten.

Bei langkettigen KW. lassen sich daher auch Di- und Mehrfachchloride glatt sulfochlorieren.

Ähnlich verhalten sich Äther und Ester. Die niedrigstmolekularen widerstehen.

Je geringer der O-Gehalt im Gesamtmolekül und je größer auch hierbei der Abstand der vorhandenen O-Gruppe von der Sulfochloridgruppe sein kann, umso glatter der Reaktionsverlauf.

Charakteristisch verhalten sich in dieser Beziehung Carbonsäuren und ihre Säurechloride.

Bis zur Valeriansäure erfolgt praktisch keine Sulfochlorierung und aus den kapillaraktiven Eigenschaften der höheren Sulfocarbonsäuren kann ebenfalls geschlossen werden, daß die beiden elektronegativen Gruppen ziemlich getrennt voneinander sitzen müssen.
Praktische Bedeutung haben bisher Sulfochloride oder ihre Abkömmlinge aus solchen Ausgangsstoffen eben geschilderter Art nicht erlangt.

Ich brauche also nicht näher darauf einzugehen, sondern kann nun zur praktischen Durchführung der Sulfochlorierung kommen und zwar, wie schon erwähnt, zweckmässig getrennt, nach gasförmigen und höhersiedenden KW wegen ihrer Verschiedenartigkeit.

a) N i e d e r e Kohlenwasserstoffe

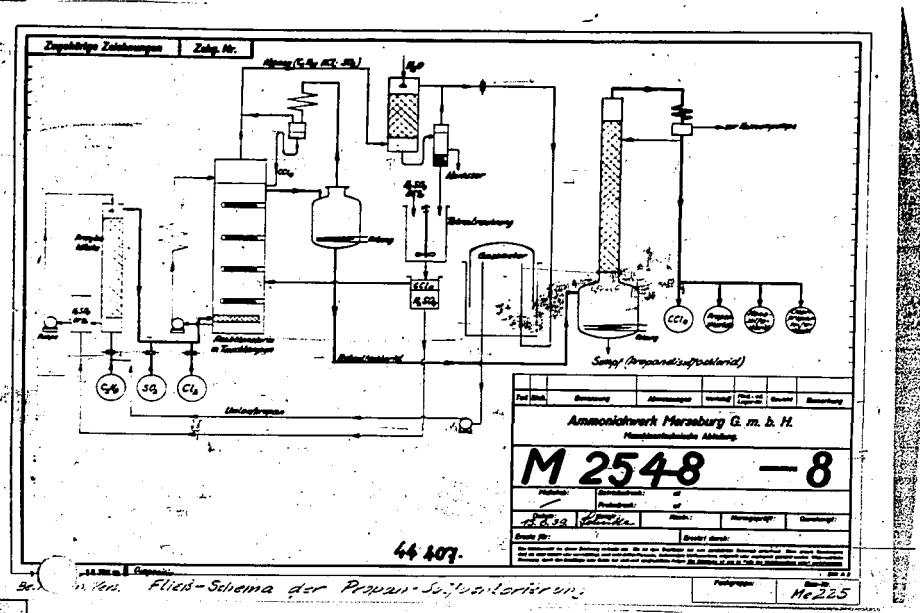
Das erste Glied der Reihe, Methan, hat bisher der Sulfochlorierung widerstanden. Das hängt wohl zu einem gewissen Teile mit seiner geringen Löslichkeit in CCl_4 zusammen.

Aber auch Äthan ist schwierig zu sulfochlorieren, was durch hohen Energieverbrauch und Sulfurylchloridbildung, also raschen Kettenabbruch zum Ausdruck kommt.

Glatt dagegen spielt sich die Reaktion mit Propan ab.

Man darf daraus folgern, daß die Methylengruppe viel reaktionsfähiger ist, als die Methylgruppe oder gar die hydrierte Methylgruppe, das Methan.

Das wird durch die Feststellung gestützt, daß das Propansulfochlorid zu mehr als 50% aus dem Propan-2-sulfochlorid besteht, das 1-Isomere also zurücktritt, obwohl 2 Methylgruppen



Ver. Fließ-Schema der Propan-Sulfochlorierung

mit nur einer Methylengruppe in Wettbewerb stehen.

Da das Propansulfochlorid von den niederen Homologen bereits praktische Bedeutung erlangt hat, will ich an diesem Beispiel die Arbeitsweise erläutern:

Das Propan muß trocken und frei von Propylen sein. Es wird im erheblichen Überschuß zum SO_2 und Chlor angewandt, um eine möglichst hohe Konzentration im Tetra und damit ein vorteilhaftes Verhältnis an Monochlorid zu stets nebenher entstehendem Dichlorid zu erreichen. Aus dem gleichen Grunde darf die Konzentration an Reaktionsprodukt im Lösungsmittel nicht ansteigen, um die Weitersulfochlorierung möglichst zu unterbinden. Deshalb der Tetraumlauf über die Destillationsblase. Zur Abfuhr der beträchtlichen Reaktionswäre ist Umwälzkühlung vorgesehen.

Die Lichtzufuhr erfolgt durch 700 Watt-Heraeus-Quarzlampen, die in doppelwandigen Tauchröhren stecken. Der Zwischenraum ist von KNO_3-Lösung durchströmt zur Kühlung und Lichtfiltration (Absorption der kurzwelligen Anteile).

Der Energiebedarf beläuft sich auf

0,102 kWh/kg Monochlorid

was wesentlich durch das als Nebenprodukt gebildete Disulfochlorid überhöht ist.

Die anfänglich nicht einfache Materialfrage hat durch Verwendung von phenytalisiertem Eisen für Gefäße und Rohre eine befriedigende Lösung gefunden. Die Stopfbüchsenpackungen der

[redacted]

Umwälzpumpen machen noch Schwierigkeiten. Hart-Igelit versprödet; Weich-Igelit und Buna N quellen auf. Auch Perduran scheidet aus. Die Kaltspeicherung-Reaktion dürfte die Frage gelöst sein.

Das Rohprodukt wird von etwa 10-15 % Dichlorid und einigen Prozenten anderer Chlorprodukte durch rektifizierende Destillation im Vakuum getrennt. Als Baumaterial wird V17F benutzt.

Seine Hauptverwendung ist zu weiteren Umsetzungen für einen Sonderzweck des Heereswaffenamtes gedacht, auf den ich nicht näher eingehen möchte. Unsere Technikums-Apparatur kann etwa 5 Moto leisten.

Eine größere Anlage für 25 Moto und eine Verarbeitungsstufe weiter wird zurzeit durchkonstruiert und soll später gebaut werden.

Es ist dann mit Gestehpreisen von 0,70-0,80 RM/kg Monosulfochlorid zu rechnen, die noch sinken werden, wenn für das Dichlorid eine ausreichende Verwendung gefunden sein wird.

Würde Dichlorid allein herzustellen sein, so würden Spesen wie Rohmaterial niedriger sein. Der Gestehpreis würde voraussichtlich um 0,60 RM. liegen.

Grundsätzliche Erwähnung verdient auch die Feststellung, daß durch Nachchlorierung von Monosulfochlorid der entsprechende Chlorabkömmling leicht erhältlich ist, aus dem durch Umsetzen mit Ammoniak oder Methylamin die sich daraus ableitenden C-Methyl-Taurine bzw. N-Methyl-, -C-Methyl-Taurine dargestellt werden können.

Auf andere Produkte der Weiterverarbeitung solcher Säurechloride, hauptsächlich der Phenylester, komme ich am Ende meiner Ausführungen zu sprechen.

b) l a n g k e t t i g e Kohlenwasserstoffe

Viel glatter und einfacher als bei gasförmigen Kohlenwasserstoffen läßt sich diese merkwürdige Reaktion der Sulfochlorierung bei höhersiedenden, flüssigen Kohlenwasserstoffen durchführen. Dies setzt allerdings voraus, daß das Ausgangsmaterial rein aliphatisch und völlig gesättigt ist. Olefingehalt verursacht nicht nur erhöhten Chlorverbrauch, sondern bewirkt auch Dunkelfärbung und Verharzung der Endprodukte. Vermutlich hängt dies mit dem Absorptionsvermögen der Olefine am unteren Ende des angewandten Lichtbereichs zusammen. Ich erinnere an Bemerkungen über die Nebenreaktion bei sehr kurzwelligem Licht.

Aber auch naphthenische Kohlenwasserstoffe und vor allem Aromaten eignen sich nicht, weil auch sie ähnliche Erscheinungen zeigen. Bei Aromaten tritt sogar bei Bestrahlung die Sulfochlorierung gegenüber der einfachen Chlorsubstitution stark zurück.

Da außerdem aus Gründen der Weiterverarbeitung, die ich später noch behandeln werde, besonders dann, wenn es auf kapillaraktive Eigenschaften ankommt, die Kettenstruktur wünschenswert war, wandten wir uns paraffinischem Ausgangsmaterial zu. Und zwar hat, wie sich im Laufe der Arbeiten

zeigte, eine Molekülgröße von 10-20 C-Atomen die größte praktische Bedeutung erlangt.

Die gesättigte Natur unserer Hydrierungsöle war an sich sehr willkommen. Nur störte ihr Gehalt an ringförmigen Kohlenwasserstoffen.

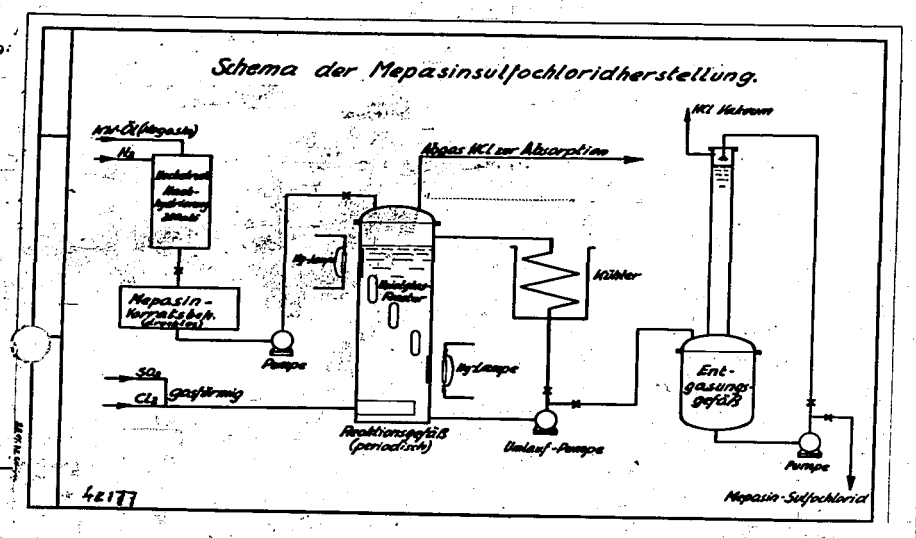
Auf dem Wege der Abtrennung mittels selektiver Lösungsmittel und zwar Lösungsmittelpaare, lassen sich paraffinische Öle gewinnen.

Noch leichter läßt sich Hartparaffin aus hydriertem Schwelteer abscheiden.

Als fester Körper ist seine Sulfochlorierung aber umständlicher und die Endprodukte daraus sind aus später zu schildernden Gründen von geringerem praktischem Interesse.

Am wirtschaftlichsten stellte sich aber folgender Weg heraus: Statt auf umständliche Weise aus Mittelölen der Braunkohle-Hydrierung durch Lösungsmittel-Trennung aliphatische Kohlenwasserstoffe von cyclischen zu befreien, wird das an sich rein aliphatische Material der drucklosen KW-Synthese aus CO und H_2 im Mittelöl-Siedebereich, das aber noch ungesättigte und O-haltige Verbindungen enthält, gegen Benzin der Braunkohle-Hydierung im entsprechenden Mengen-Verhältnis umgetauscht, da es ja bei den Fischer-Synthese-Fabriken doch auf Benzin gekrackt wird und des Stoffhaushalts wegen auch nicht entbehrt und einfach verkauft werden kann.

Allerdings ist eine schonende Hochdruckhydrierung zur Befreiung von beigemengten ungesättigten und O-haltigen Ver-


Schema der Mepasinsulfochloridherstellung.
HCl-Öl (begast)
N₂
Mepasin-Vorratsbeh. (Cresol)
Pumpe
SO₂
Cl₂
Gasstrom
Abgas HCl zur Absorption
Rührer
Kühler
Hg-Lampe
Reaktionsgefäß (periodisch)
Umlauf-Pumpe
HCl Vakuum
Entgasungsgefäß
Pumpe
Mepasin-Sulfochlorid
4.2.37

[redacted]

bindungen unerläßtlich, was aber billiger ist als eine Lösungsmitteltrennung von Mittelölen. Wir haben also vorläufig dieses Ausgangsmaterial gewählt und es auch den Gasölen aus Erdölen vorgzogen, weil auch diese nie so rein aliphatisch sind wie die Fischer-Produkte und außerdem noch einer Nachhydrierung unterworfen werden müßten.

Die Sulfochlorierung wird dann periodisch in 4 m hohen turmähnlichen Reaktionsgefäßen von ca. 1 m Ø vorgenommen, in die das Gasgemisch aus nahezu gleichen Teilen SO_2 und Chlor mit geringem Überschuß an ersterem grob verteilt am Boden eingeleitet wird.

Durch Umwälzkühlung der Flüssigkeit wird die nicht geringe Reaktionswärme über Steinzeugkühler abgeführt. Als Baumaterial hat sich gewöhnliches Eisen bewährt, wenn es sorgfältig mit Igelit ausgekleidet ist. Rohrleitungen aus Hart-Igelit halten gut. Eine Reaktionsperiode dauert 6-14 Stunden, je nachdem, wie weit auf hochprozentiges Produkt gearbeitet wird.

Nach Beendigung derselben wird noch eine Entgasung von gelöstem HCl vorgenommen, die aber für die meisten Verwendungszwecke bei unmittelbarer Weiterverarbeitung überflüssig ist.

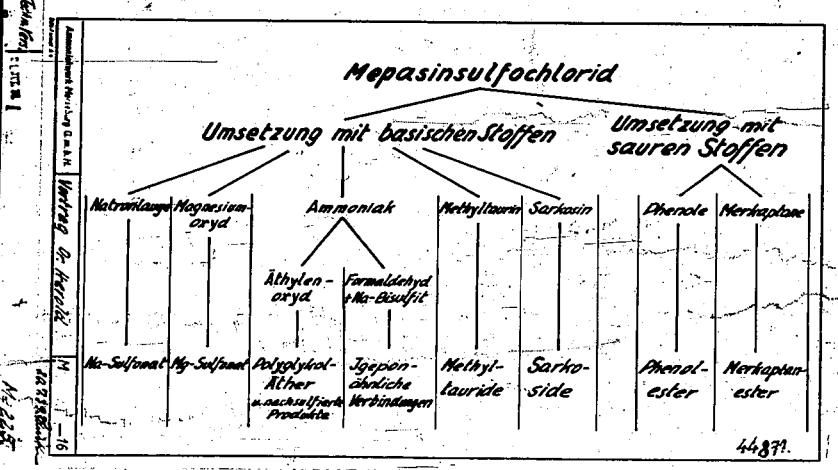
Die Bestrahlung erfolgt von außen durch ovale Fenster aus Tempax-Glas der Fa.Schott mit 1000 Watt-Hg-Hochdrucklampen aus Spezialhartglas der Osramgesellschaft, die mit Al-Blech Reflektoren ausgestattet sind.

Der Entwicklung einer geeigneten Lichtquelle wurde große Sorgfalt gewidmet. Sie ist auch jetzt noch nicht abgeschlossen. Die Fa. Osram hat sich sehr interessiert gezeigt und uns bereitwilligst unterstützt.

Das Prinzip der eingetauchten Lichtquelle mit geringer Flächen-Lichtdichte und damit niederer Wandtemperatur ist noch nicht verlassen. Zur Zeit sind langgestreckte U-förmige Hartglaslampen nach Art der Reklameröhren für Hg-Niederdruck und demnächst für Hg-Mitteldruck beim Ausprobieren. Ihre sperrige Form, die hohe Klemmenspannung, Zerbrechlichkeit und Ausbauschwierigkeit stellen aber eine Reihe schwerwiegender Nachteile dar. Sie dürften aus wirtschaftlichen Gründen weniger Aussicht auf Benutzung haben, weil bei dem geringen Energiebedarf von nur 0,01-0,02 kWh/kg Sulfochlorid nicht die Energiekosten, sondern die Lebensdauer der Lampen und damit die Anschaffungs- und Reparaturkosten ausschlaggebend sind.

Allerdings ist bei normaler Lebensdauer der Lampen die Belastung des Produktionspreisses auch damit sehr gering, da sie unter 0,1 Pfg./kg liegt.

Das Reaktionsprodukt ist ein schwach gelbliches, dickes Öl, nicht destillierbar, in Wasser unlöslich, aber recht reaktionsfähig. Es enthält außer seinem Sulfochlorid-Chlor noch 1-3% Chlor in der KW-Kette. Der Gehalt daran läßt sich durch ein anderes Gasverhältnis bei der Sulfochlorierung stark erhöhen und auch noch etwas senken.


Mepasinsulfochlorid
Umsetzung mit basischen Stoffen
Umsetzung mit sauren Stoffen
Natronlauge
Magnesiumoxyd
Ammoniak
Äthylenoxyd
Formaldehyd + Na-Bisulfit
Methyltaurin
Sarkosin
Phenole
Merkaptane
Na-Sulfonat
Mg-Sulfonat
Polyglykoläther u. nachsulfierte Produkte
Jgeponähnliche Verbindungen
Methyltauride
Sarkoside
Phenolester
Merkaptanester
44879.

Mit steigendem Umsatz des Kohlenwasserstoffs zu Sulfochlorid wächst auch ein gewisser Gehalt an Disulfochlorid an und erreicht bei völligem Umsatz der KW etwa 10-15%.

Man kann ihn auch noch weiter treiben durch Fortsetzung der Behandlung.

Durch Zusatz von wasserstoffreichen Kohlenwasserstoffen wie Benzinen oder dessen Ausgangsmaterial selbst lassen sich dann die Reaktionsprodukte mit 2 und mehr Sulfochlorid-Gruppen leicht abtrennen.

Großes Interesse oder gar Verwendungszwecke haben sie jedoch bisher nicht gefunden.

Ich komme später nochmals darauf zurück.

Dagegen ergeben sich für die Monosulfochloride allerlei Verwendungsmöglichkeiten, von denen einige bereits praktische Bedeutung erlangt und zur betriebsmäßigen Herstellung von Umsetzungsprodukten daraus geführt haben. Daher wurde auch zur Kennzeichnung der Produkte ein besonderer Namen für das Ausgangsmaterial gewählt. Die rein aliphatische, völlig gesättigte, geradkettige Kohlenwasserstoff-Fraktion von 12-20 C-Atomen und einem Siedebereich von etwa 220-340° erhielt die Bezeichnung "Mepasin".

Die Weiterverarbeitung des Mepasinsulfochlorids gliedert sich in 2 Gruppen, wie die folgende Übersicht zeigt.

Erläuterung der Tabelle. Hinweis auf Höchster Arbeiten.

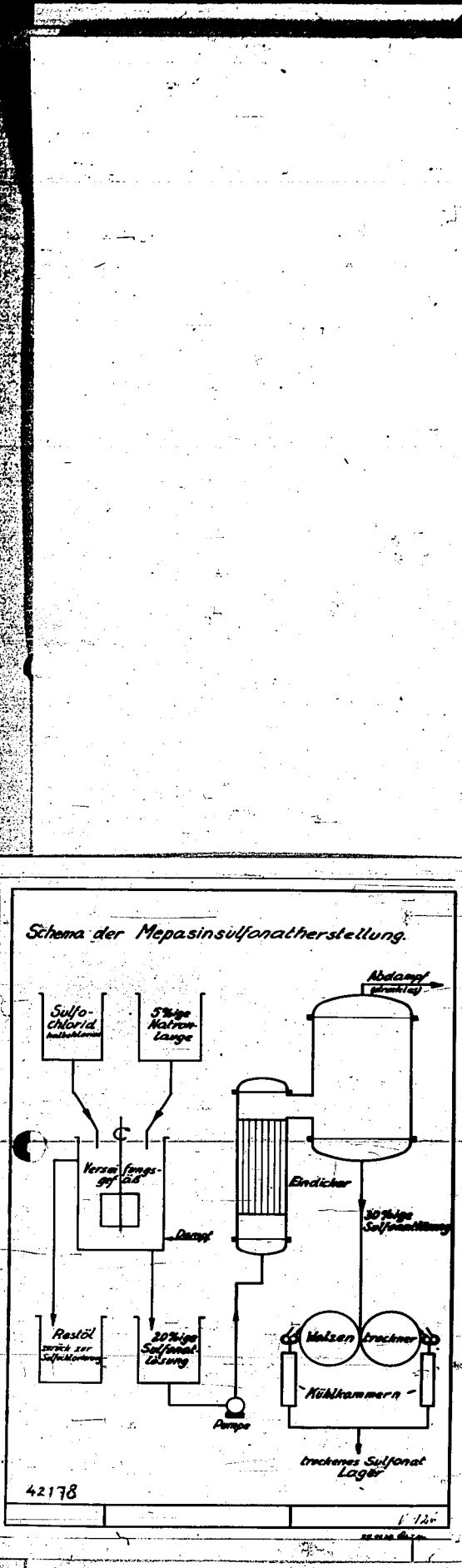
Die Umsetzung mit Wasser allein verläuft unbefriedigend. Außer teilweiser Abspaltung von SO_2 und HCl tritt starke Dunkelfärbung ein. Das Zersetzungsprodukt ist uneinheitlich und unansehnlich. Die freien Sulfosäuren lassen sich dagegen verhältnismäßig gut aus den Natronsulfonaten durch Ansäuern gewinnen und scheiden sich aus stärkeren Lösungen leicht und hellfarbig ab.

Dieser Unterschied gegenüber der sauren Verseifung hat uns immer noch gewisse Zweifel an der Natur echter Sulfosäurechloride bestehen lassen.

Ebensowenig vorteilhaft wie die Umsetzung mit dem neutralen Wasser geht diejenige mit den neutralen Alkoholen vor sich. Es ist bisher noch nicht gelungen, Alkylester einwandfrei darzustellen. Außer geringer SO_2-Abspaltung entstehen nebenher Chloride der Alkohole, freie Sulfosäuren und Olefine.

Wir haben uns daher vorerst hauptsächlich mit den beiden Arbeitsrichtungen der Übersicht befaßt.

Schema der Mepasinsulfonatherstellung.



42178

IV. S)u l f o n a t (Mepasinsalz)

Die Laugeverseifung des Mepasinsulfochlorids liefert ein Natriumsulfonat von redht beachtlichen kapillaraktiven Eigenschaften. Besonders augenfällig ist sein starkes Schaumvermögen. Sowohl durch Auswahl je nach Siedebereich der Mepasin-Kohlenwasserstoffe, wie auch durch die Führung des Reaktionsprozesses lassen sich Endprodukte herstellen, bei denen gewisse Eigenschaften stärker ausgeprägt sind, wie Ihnen später noch gezeigt werden wird. Sie treten aber doch nicht so über das anfänglich erhaltene Sulfonat aus dem gesamten Mepasin-Siedebereich von 220-340° hervor, daß sich schon jetzt ein Anreiz für ihre bevorzugte Herstellung ergeben hätte.

Im Versuchsbetrieb wird vererst nur das Gesamtsulfonat erzeugt, wie es als Lu 387 im Herbst letzten Jahres bei der C.K. angemeldet und von den einzelnen coloristischen Abteilungen durchgeprüft wurde.

Ich schildere Ihnen zunächst erst die dafür entwickelte Arbeitsweise, welche denkbar einfach ist.

Wesentlich dabei ist, daß die vorangehende Sulfochlorierung nicht zu Ende geführt, sondern bei etwa halbem Umsatz abgebrochen wird. Das hat seinen Grund darin, daß bei weitergehender Reaktion nebenher gebildeten Disulfochloride wenig kapillaraktiv sind. Sie beeinträchtigen sogar das Netzvermögen stark und auch die Schaumfähigkeit etwas.

Gerade aus diesem Umstand folgerten wir ja, daß die beiden Sulfogruppen im Molekül in ziemlichem Abstand voneinander sitzen müssen, ebenso wie bei den bereits erwähnten Sulfocarbonsäuren aus höheren Fettsäuren.

Die seinerzeit von Dr.Günther, Lu, dargestellten Sulfofettsäuren mit benachbarten sauren Gruppen sind dagegen recht gut kapillaraktiv.

Für die technische Chloridverseifung ist bei diesem Rohmaterial wichtig, daß mit dünner Lauge von etwa 5% und bei 70-100° gearbeitet wird, weil sonst das restliche Kohlenwasserstofföl nicht von der Sulfonatlösung getrennt werden kann. Sie ruft in stärkerer Konzentration viel zu beständige Emulsionen hervor.

Als Gefäßmaterial dient Holz. Die anschließende Eindampfung geschieht im Wiegand-Verdampfer aus V2A bei gewöhnlichem Druck. Wegen des starken Schäumens ist ein großer Flüssigkeitsabscheider notwendig. Es wird nur auf die Hälfte des Wassers eingedickt, weil auch dann noch leicht Seifenleimabscheidung vor sich geht.

Die Verarbeitung auf Trockengut wird auf einem üblichen Walzentrockner vorgenommen. Neuartig dabei ist aber die Art der Produktabnahme.

Obwohl das Sulfonat von der Verseifung her das ganze Kochsalz aus dem Säurechloridchlor enthält (etwa 15-18%), erweicht es in der Hitze zu einer dünnflüssigen Paste, die von selbst nach den Stirnflächen der Walzen abfließt. An

dieser Stelle wird sie von Zahnradpumpen aufgenommen und entweder durch diese in Kühlkammern gepreßt, wohin sie als Fadennudeln austreten und erkaltet und erstarrt zu kurzen Stäbchen zerbrechen. Oder sie wird damit auf eine Kühlwalze gefördert, von der sie in Form starrer Schuppen abgenommen wird.

Beides muß unter Abschluß von Außenluft erfolgen, weil das Produkt hygroskopisch ist.

Die Masse ist elfenbeinfarbig und kalt sehr spröde, läßt sich daher bei gewöhnlicher Temperatur gut mahlen.

Die Verpackung hat anfänglich etwas Sorge gemacht. Selbst kaschierte Säcke haben sich vorläufig nicht bewährt. Auch Papphülsen und gewöhnliche Holzfässer scheiden aus. Dagegen eignen sich nach bisher vorliegenden Erfahrungen Mauserfässer, die mit Papier ausgelegt sind und deren Deckel eine der üblichen Dichtungsschnüren enthält. Wir hoffen aber, daß auch die neuartigen Igelit-kaschierten Säcke brauchbar sind.

Versuche zur Beseitigung der Hygroskopizität sind noch im Gange, haben aber noch kein befriedigendes Ergebnis gezeitigt.

Als 80-85%ige Ware mit dem Rest als Kochsalz ist es zunächst für die Fabrikation in Aussicht genommen und wurde auch so in kapillarchemischer Beziehung nach allen Richtungen hin auf seine Eigenschaften untersucht.

Die anwendungstechnische Seite wurde anfänglich ausschließlich von der Coloristischen Abteilung Lu bearbeitet. Später hat sich auch diejenige von Höchst eingehend damit befaßt.

Eigenschaftsvergleich der Kapillaraktivität der Sulfonate aus Megasinfraktionen.

Siedebereich der NK-Fraktion	Adsorption mg/100 qm	Schaumzahl cm³	Eignung für Waschkraft	Feinwäsche	Wollwäsche	Emulgier-fähigkeit	Dispersions-fähigkeit	Netzwirkung
Megasinraffinat 190 – 200°	0,50	880						
200 – 220°								
220 – 240°								
240 – 260°	0,35	1100						
260 – 280°				über bauer				
280 – 300°								
300 – 320°			ausgiebauer					
320 – 340°								
340 – 350°					ausblick bauer			
360 – 380°								

44874

00002688

Es hatte sich sehr bald herausgestellt, daß sich das Produkt in Netz- und Schaumwirkung, in Wasch- und Emulgierfähigkeit mit den bekannten Produkten für diese Teilgebiete messen kann, d.h. daß es also ziemlich universelle Eigenschaften besitzt.

Für uns in Leuna war deshalb vor allem wichtig, zu wissen, ob die anfänglich verwendete Gesamtfraktion die Mepasine nicht durch Einzelfraktionen in speziellen Eigenschaften u.U. erheblich übertroffen werden würde und es daher ratsam sei, Sonderprodukte herauszubringen.

Das Ergebnis eines solchen Vergleichs zeigt das nächste Lichtbild.

VI 210

Die unbezeichneten Felder der Fraktionen bezeichnen Unterlegenheit gegenüber dem Standard-Produkt. Man erkennt, daß in Bezug auf Netzwirkung eine mittlere Fraktion eine merkliche Besserung bringen würde.

Die Wascheigenschaften werden nur für Weißwäsche durch eine Gatsch-Fraktion deutlich übertroffen. Auch für die Avivage besteht vielleicht ein gewisser Anreiz, sich auf eine ganz hohe Fraktion zu beschränken. Ein solches Produkt wird demnächst von der Color.Abt.Lu bei der C.K. angemeldet werden.

Aber im Ganzen betrachtet ergibt sich doch, daß kaum Anlaß besteht in textilchemischer Beziehung vom ursprünglich geprüften Gesamtprodukt für Sonderzwecke abzugehen.

Auch die Emulgierfähigkeiten des Mepasinsulfonates als Ganzes sind so gute, daß eine Beschränkungen auf die niedrigeren

Textilchemische Eigenschaften des Nopasinsulfonates
im Vergleich mit bereits eingeführten synthetischen Produkten.

Name des Produktes	Netzwirkung 5% ded. Wasser 20°	70°	Schaumkraft in cm³ unter gleichen Bedingungen	Volle chem. neutral Kapfl. Entfettung in %	Maschinenwäsche appr. Weiße Vergleichszahl in %	Filmartige Weiße qual.	Waschkraftige Dauerquelle qual.	Bemerkungen
Nopasinsulfonat	0,5	0,05	760	88	99	ausgezeichnet da Schaumkraft mit steigender Ölgehaltigkeit	der Seife gut beim Waschen	ausgezeichnet auch über Nacht
Nekal B.X.	1,2	0,19	70	unbrauchbar	unbrauchbar	unbrauchbar	unbrauchbar	
Nekal B.X. extra stark	0,5	0,15		unbrauchbar	unbrauchbar	unbrauchbar	unbrauchbar	
Igepon T (Oleyl)	1,3	0,12	370	78	84	etwas besser		gleichwertig
Igepon 702 K	2,0	0,3	300			unterlegen	gleichwertig	
Igepal C	1,3	0,2	150				schlechter	etwas unterlegen (bisherwertvoll)
Igepal W	1,0	0,25	90	39	40	etwas schlechter		fast gleichwertig
Cyclanon OA	2,7	0,26	260	57	40	bauen unterlegen		
Cyclanon WH (doppelt konz.)	2,5	0,2	460	71	74	etwas schlechter		
NÖ. 153	2,1	0,2	250				gleichwertig	
Marseiller Seife	4,5	0,75	240	5 gr/l 20	5 gr/l 18			

44.9.11.

Innsbrucker Verein f. Chem. u. Ind. | Vertrag Dr. Krejčí | Nr. 4235

Fraktionen eine gesonderte Herstellung allein nicht lohnen würde. Lediglich die Verwendung als Mittel zur Entemulgierung von Roherdöl-Emulsionen würde die Schaffung eines Sonderproduktes rechtfertigen. Hier besteht eine beträchliche Überlegenheit.

Eine besondere "Dismulgan"-Sorte auf dieser Grundlage ist in Aussicht genommen.

Dies und das geplante Avivage-Mittel sind aber bisher die einzigen Abwandlungen. Im übrigen bleibt es vorläufig beim Mepasinsulfonat der breiten Fraktion von 12-18 C-Atomen.

Daß dieses Produkt den Vergleich mit den bereits eingeführten synthetischen Produkten der I.G. aushält, zeigt Ihnen das folgende Lichtbild.

Die Tabelle ist leider nicht ganz vollständig. Sie weist jedoch deutlich aus, daß das Mepasinsulfonat das beste Netzmittel, nämlich Nekal BX extra stark, bei gewöhnlicher Temperatur erreicht, heiß sogar übertrifft, daß es in Schaumkraft allen Produkten überlegen ist und daß es die stärkste Entfettung erzielt. Aber auch bei sonstigen Waschprüfungen für Woll- und Baumwollgewebe kann es sich durchaus mit den anderen Präparaten messen und steht in einigen Fällen den Vergleichsprodukten nicht nach.

Ein Nachteil soll allerdings nicht verschwiegen werden, den es aber mit allen synthetischen Waschmitteln teilt. Das ist die Eigenschaft, bei wiederholten sodaalkalischem Waschen von Baumwollgeweben in hartem Wasser Asche-Ablagerungen in

Form von kohlensaurem Kalk zu bewirken und zwar angeblich stärker als die Igepale.

Die Folge davon ist ein rauherer Griff der Stücke, der allerdings auch beim Waschen mit Seife, selbst mit Marsailler Seife, entsteht. Es bleibt aber abzuwarten, wie stark sich das auswirkt, wenn zwischen jeder Wäsche eine normale Tragezeit liegt. Bisher wurden die Versuche nur mit wiederholt künstlich angeschmutzten Stücken angestellt.

Das Mepasin ähnelt also in vielfacher Hinsicht seiner universellen Verwendbarkeit der Seife, der es auch im Aussehen ziemlich nahe kommt, ohne ihre Mängel zu besitzen.

Der verstorbene Prof. Schrauth hat ja schon im Oktober 1934 in einem Aufsatz in der Chemiker-Zeitung auf die Vorzüge solcher Salze echter Alkylsulfosäuren vor den Alkoholsulfonaten hingewiesen, die ja säureempfindlich sind. Er bezeichnet sie als "kalkbeständige Seifen" und hat sie damals durch Umsetzung von langkettigen Alkylchloriden aus den Fettalkoholen mit konzentrierten wäßrigen, neutralen Natriumsulfitlösungen im Autoklaven hergestellt.

Auf anderem Wege steuert in letzter Zeit die amerikanische "Röhm & Haas" auf das gleiche Ziel hin. Sie setzt Alkylhalogenide mit Thioharnstoff um und oxydiert die gebildeten Thioäther-artigen Anlagerungsverbindungen mittels Chlor im wäßrigen Medium zu echten Sulfosäurechloriden, die dann verseift werden.

Wieviel einfacher und wirtschaftlicher ist beiden Arbeitsweisen gegenüber die Herstellung solcher Sulfonate durch Sulfochlorierung !

Nachdem nun die Eigenschaften des Mepasinsulfonates sowohl in Leuna, wie vor allem auch bei den Coloristischen Abteilungen der Werke Lu und Hö eingehend studiert wurden und auch eine größere Anzahl Versuche zu einer Ausprüfnng in der Praxis vorgenommen worden sind, läßt sich bereits jetzt erkennen, daß das Sulfonat für folgende 4 großen Verwendungsgebiete beachtliches Interesse bietet und dafür in Aussicht genommen ist.

1) als Textilhilfsmittel
sowohl als Netzmittel, wie für Wolle und Baumwolle ~~wäsche~~

2) als fettfreies Waschmittel für gewerbliche Wäschereien und Haushaltungen anstelle von Seife

3) als Verschnittmittel für Seife zur Fetterspannis

4) ~~als Emulgiermittel in der Kunststoff-Industrie .~~

Als selbständiges Textilhilfsmittel ist es lt. C.K.-Beschluß vorläufig nich in Aussicht genommen. Es leistet praktisch dasselbe wie die bereits eingeführten Produkte Cyclanone, Igepale, Igepone, ist aber etwas teuer als jene in ihrer niedrig eingestellten Form.

Dagegen soll es in Kombination mit Igepal C herausgebracht werden, das ja, wie aus der letzten Tabelle erinnerlich sein wird, kaum schäumt.

Diese Maßnahme ist ein Eingehen auf das alte Vorurteil der Kundschaft, wonach ein Waschmittel, das nicht recht schäumt, kein rechtes Vertrauen genießt.

Diese neue Igepal CN ist in der Waschwirkung gleich gut wie das alte, etwas teurer als jenes, soll aber trotzdem zum gleichen Preise verkauft werden, und mann will abwarten, ob ihm die Kundschaft wirklich so den Vorzug gibt, daß sich daraufhin das Igepal C um soviel besser einführt. Wir rechnen für's erste mit einem Bedarf von etwa 5 Moto dafür.

Weiter ist daran gedacht, das Sulfonat im Verschnitt mit Nekal herauszubringen. In den Eigenschaften ist es eher besser und preislich stellt es sich wesentlich günstiger auf wirksame Substanz bezogen. Es allein als solches auszugeben erscheint nicht zweckmäßig, weil man von der Nekalbasis nicht abgehen möchte, um die Kundschaft nicht zu beunruhigen und weil man im Hinblick auf Amerika eine Verdeckung des Mepasin-Sulfonats durch Nekal für wünschenswert hält.

Untersuchungen über die Kombinierfähigkeit der beiden Produkte und die Eigenschaften der Gemische sind noch im Gange.

Für den bereits genannten 2. und 3. Verwendungszweck hat man sich vertragsgemäß mit dem Unilever-Konzern in Verbindung gesetzt und das Mepasinsulfonat als Iglever 323 dorthin bemustert.

Von Port Sunlight liegt auch schon ein günstig lautender, vorläufiger Bescheid vor in Bezug auf seine Verwendung als

"Waschmittel von Nichtseifen-Charakter".

Die Untersuchungen gehen noch weiter. Zunächst ist auch für diesen Verwendungszweck nichtbeabsichtigt, ein Fertigprodukt zu entwickeln, dessen Waschwirkung allein auf das Mepasinsulfonat aufgebaut ist, sondern in beiden Richtungen, nämlich der der reinen Waschmittel, wie derjenigen der sauerstoffhaltigen Waschpulver von Persilart, ist eine Kombination mit Igepal vorgesehen.

Höchst hat Perborat-haltiges Waschpulver auf dieser Grundlage in Ausarbeitung.

Für solche stark mineralsalzhaltigen Mischungen stört nämlich die erwähnte Hygroskopizität des Mepasinsulfonates nicht mehr.

Bei entsprechenden Mischversuchen in Leuna hat sich gezeigt, daß z.B. Gemische aus viel Soda und wenig Sulfonat kaum noch feuchtigkeitsempfindlich sind und diese Eigenschaft praktisch vollkommen verlieren, wenn sie durch gemeinsames Eindampfen aus Lösung hergestellt wurden. Man kann dann fast bis zu 25% Sulfonat hinaufgehen.

Mit dem Ziel auf ein Waschmittel der Unilever-Sphäre ist man bisher so vorgegangen, daß man gemeinsam mit Unilever an die Regierung herangetreten ist, um zunächst für den Sektor Heeresbedarf die Seife zu ersetzen. Für später ist auch an die weiteren großen Seifenverbraucher wie Krankenhäuser usw. gedacht.

[redacted]

Man rechnet fürs erste mit etwa 3000 Jato Waschmittel und sieht dafür ein Gemisch aus Igepal C und 15% Mepasinsulfonat vor. Das würde einen Jahresbedarf von 450 t des letzteren ergeben, der aus der Leunaer Versuchsanlage noch bequem gedeckt werden könnte.

Zur Vereinfachung und Verbilligung des Fabrikationsganges ist für die beiden Igepal-Kombinationen die Verarbeitung von Sulfonat in Lösung vorgesehen.

Das dritte der erwähnten Verwendungsgebiete für Mepasinsulfonat, nämlich im Gemisch mit Seife Fett zu sparen, scheint nach allem, was man bisher weiß, das umfangreichste und aussichtsreichste zu sein. Auch dürfte es sich wohl auch am raschesten entwickeln lassen.

Es hat sich herausgestellt, daß das Mepasinsulfonat eine überraschend gute Verträglichkeit mit Seife besitzt. Hierin unterscheidet es sich vorteilhaft von allen bisherigen synthetischen Waschmitteln und das ist auffällig, da es ja genau wie diese und im Gegensatz zur Seife ein guter Elektrolyt ist und praktisch vollkommen dissoziiert.

Auch jene lassen sich wohl mit Seife verarbeiten, aber alle Alkoholsulfonate, Igepone usw. werden aus dem Gemisch mit Seife bevorzugt herausgelöst und blühen aus. Das hat natürlich eine Schädigung des Gefüges der Seife und einen höheren Verbrauch zur Folge und schließt ihre Verwendung für den genannten Zweck aus, abgesehen davon, daß sie ja, auf wirksame Substanz bezogen, viel teurer sind als Mepasinsulfonat und außerdem keine eigentliche Fettersparnis bringen.

Das Mepasinsulfonat macht die Seife nach einer anfänglichen Erweichung später eher härter, den Abgriff geringer und daher sparsamer.

Diese Vorzüge des Mepasinsulfonates wurden nicht nur in Leuna festgestellt, sondern sind jetzt auch von den anderen Prüfstellen anerkannt worden und auch Sunlicht, Mannheim, das sich in letzter Zeit mit seiner Verschnittfähigkeit mit Seife befaßt hat, hat sich schon in diesem Sinne geäussert, sodaß das Produkt auch dort Beachtung gefunden hat.

Nach allem, was man bisher weiß, scheint es wegen seiner großen Schaumkraft imstande zu sein, gerade die niedrig molekularen Fettsäuren der pflanzlichen Fette einsparen zu können, auf die man im Fettansatz wegen des guten Aufschäumens der Seifen angewiesen ist. Sie sind aber gerade diejenigen Rohstoffe, die Devisen zu ihrer Einfuhr erfordern. Die höher molekularen tierischen Fette und die Hartfette, also die gehärteten Trane, lassen sich ja auf dem Austauschwege bzw. unmittelbar beschaffen.

Es steht jetzt schon fest, daß sich bei gewöhnlicher, gefüllter Kernseife mit etwa 50% Fettgehalt 10-20% des Fettansatzes durch Mepasinsulfonat ersetzen lassen. Die Höhe des Zusatzes hängt von der Zusammensetzung des Fettansatzes und von der Natur der Füllmittel ab.

Wir konnten inLLeuna schon bis zu 30% und mehr bei ungefüllten Kernseifen kommen und selbst bei 50% ist das Gefüge der Seife noch nicht erheblich benachteiligt.

[redacted]

Schmierseifen besserer Qualität mit etwa 36% Fettgehalt, die in Mitteldeutschland nicht nur als Reinigungsmittel, sondern auch als Waschmittel noch stark in Benützung sind, wären wahrscheinlich auch ein dankbares Verwendungsobjekt. In dieser Richtung ist jedoch bisher noch nichts geschehen.

Auf dem Gebiete der Toiletteseifen sind auch schon recht ermutigende Ansätze gemacht worden.

Hier haben sich vor allem die Herren Dr.Bollmann und Dr.Hqil von der Riechstoff-Abt. Wolfen-Farben erfolgreich betätigt.

Anfänglich machte die Toiletteseife-Komposition viel Schwierigkeiten dadurch, daß schon bei verhältnismäßig bescheidenen Zusätzen von Mepasinsulfonat sehr weiche Seifen erhalten wurden, die knetbar blieben.

Ein Kunstkniff beseitigte diesen Mangel. Wird vor dem Pilieren auf etwas niedrigeren Wassergehalt getrocknet und eine Kleinigkeit Natr. Metasilikat (etwa 1%) zugesetzt, so erhält man feste Stücke von bleibender Härte.

Ein weiterer Vorteil wurde zugleich mit erreicht. Der Gehalt an Sulfonat kann unbedenklich bis 50% gesteigert werden.

Diese überraschende Wirkung tritt sowohl bei normal versottenenm wie kalt gerührten Seifen ein und selbst beim nachträglichen Einpilieren des Sulfonats macht sie sich noch bemerkbar.

Selbst bei Spezialseifen, wie Rasierseifen, mit ungewöhnlich zusammengesetzter Seife, nämlich eines Gemisches aus Kali

[redacted]03

und Natronseife, bietet das Mepasinsulfonat nach den bisherigen Beobachtungen beachtliches Interesse. Hierbei ist das Verhältnis 1:1 zum Fettansatz sogar schon überschritten worden, ohne Beeinträchtigung oder Veränderung von Formfestigkeit und sonstigen Eigenschaften, wie die Muster zeigen. Darin ist der Leimseifenanteil voll, d.h. die Kokosfettseifen völlig weggelassen worden, sondern ausschließlich Stearinsäure benutzt worden. Trotzdem ist das Schaumvermögen eher besser als bei üblicher Rasierseife.

Viel vorteilhafter, als das fertige Sulfonat mit der Rohseife zu vermischen, oder gar erst einzupilieren, dürfte dagegen die gemeinsame Verseifung des Fettansatzes mit dem Mepasinsulfochlorid sein.

Ein Vorgehen in dieser Richtung würde eine ganze Reihe von Vorzügen haben.

Demgegenüber würde die geringe Minderung der Schaumkraft des Voll-Sulfochloridproduktes gegenüber der des bisher durch Teilsulfochlorierung hergestellten Sulfonates keine Rolle spielen.

Zunächst würde durch die Verwendung des Sulfochlorides anstelle von Sulfonat die größte Gewähr für innige Durchdringung von Seife und Sulfonat gegeben sein, weil schon der verflüssigte Fettansatz mit dem flüssigen Sulfochlorid vermischt würde.

Nach dem Sud würde das entstandene Kochsalz in die Unterlauge gehen. Der Seifensieder würde das gleiche an zusätz-

licher Seife wie angewandtes Sulfochlorid erhalten.

Sein Gestehpreis liegt natürlich wesentlich niedriger als derjenige des eigens hergestellten Sulfonates und wird voraussichtlich sogar 25% unter dem Marktpreis der Seifenfette liegen. Der kleine Mehrverbrauch an Natronlauge dürfte kaum ins Gewicht fallen.

Auf jeden Fall ist sein Seifenanteil in der fertigen Seife viel billiger als die entsprechende Menge Paraffinoxydationssäure, denn sein Ausgangsmaterial für die KW-Kette kostet das gleiche.

Es wird aber praktisch verlustlos in Seife verwandelt nach sehr kurzem und einfachem Arbeitsgang, während der Paraffinoxydationsprozeß unter mäßiger Ausbeute große Mengen schwierig verwertbarer Nebenprodukte liefert. Diese können sich, außerhalb der I.G. erzeugt, und zwangsweise zu chemischen Zwecken weiterverarbeitet, recht störend für diese auswirken.

Eine Mepasin-Verschnitt-Seife hat außerdem vor einer Paraffinoxydationsfettsäure-Kompositionsseife den Vorzug völliger Geruchlosigkeit voraus.

Eins ist allerdings sicher. Eine 100%ige Fettersparnis für Seifenzwecke gelingt mit Mepasinsulfonat allein nicht.

Sollte sie allerdings erzwungen werden müssen, so würde mehr als die gleiche Menge Paraffinoxydationsfettsäure dazu nötig sein, um eine befriedigende Kompositionsseife daraus

herzustellen.

Fürs erste aber erscheint der Weg der Fettersparnis für Seifezwecke mit Sulfochlorierungsprodukten der Paraffinreih viel vorteilhafter als derjenige mit Oxydationsprodukten daraus. Das dürfte auch vom Rohstoffstandpunkt aussichtsreicher sein, weil das feste Paraffin oder der Gatsch eine recht schmale Grundlage darstellen.

Die Rohstoffbasis für Sulfochlorierungsprodukte für Seifenzwecke dagegen ist vielleicht viel breiter.

Wir hoffen bestimmt, daß man für gewöhnliche Kernseife, vielleicht aber auch für Toiletteseifen nicht auf das eigentliche Mepasin, d.h. die aufhydrierte Kogasinfraktion beschränkt sein wird.

Wie zuvor ausgeführt, geschah das nur bewußt der hochgezüchteten Eigenschaften des Sulfonates wegen.

Für einen Massenersatz von Fett in Seife käme es sicher nicht so ängstlich auf Spitzenwirkung an und wenn man kleine Zugeständnisse an Farbe und Wasch- und Schaumkraft des Verschnittmittels macht, deren Minderung sich in der Seifenkomposition wahrscheinlich garnicht oder kaum bemerkbar macht, so könnten sicher hydrierte Gasölfraktionen paraffinbasischer Erdöle hannöverscher oder österreichischer Herkunft unbedenklich in hohem Maße zur Rohstoffdeckung herangezogen werden.

Wenn man bedenkt, daßder Fettbedarf der Seifenindustrie 120 000 Jato beträgt, so würde eine Einsparung von nur 10%

schon fast 12 000 Jato KW-Fraktion erfordern. Das würde zwar die Kapazität der Fischer-Anlagen noch längst nicht erreichen, aber doch ihren Stoffhaushalt stark beeinflussen und sich auch in der Benzinwirtschaft des Leunawerkes fühlbar machen. Daher wäre es sicher recht erwünscht, nicht nur darauf angewiesen zu sein, sondern sich auch auf das Erdöl stützen zu können.

Am Schluß dieses Teiles meiner Ausführungen möchte ich Ihnen der Kuriosität halber ein Stück Mg-Mepasinsulfonat (100%ig) zeigen; dies ist auffallend gut wasserlöslich und ist im Gegensatz zum Na-Salz garnicht hygroskopisch. Es schäumt und reinigt gut, ist allerdings nicht sodabeständig.

Als völlig neutrale Stückseife wäre es aber doch m.E. für Toilettezwecke nicht ganz ohne Interesse. Es ist sehr sparsam im Gebrauch und trocknet nach Benutzung immerwieder gut ein.

Wir hatten uns aber nicht aus diesem Anlaß mit diesem Präparat beschäftigt, sondern für den noch zu behandelnden weiteren Verwendungszweck dieser ganzen Stoffgruppe.

Als letztes großes Verwendungsgebiet für das Mepasinsulfonat ist dasjenige der Emulsionspolymerisation genannt worden.

Es tritt als ernster Konkurrent des Nekals bei der Butadienpolymerisation auf, dem es auf wirksame Substanz bezogen mindestens eigenschaftsgleich ist, mithin preislich beachtlich überlegen ist. ~~Hauptsächlich kommt man der Seife mit dem Nekal, weil die Seife ungenutzte Natronlauge gibt.~~

Werk Schkopau hat dies anhand längerer Versuchsreihen festgestellt. Wenn es sich nicht entschlossen hat, zu seiner Benutzung überzugehen, so liegt das, wie uns gesagt wurde, daran, daß ~~xixx~~ ein endgültiges Urteil über die Bewährung des damit hergestellten Buna erst nach langer Zeit abgegeben werden könne, und daß man im Hinblick auf die geltenden Lieferverträge ein solches Risiko zur Zeit nicht eingehen will, weil die Kostenersparnis der kleinen Anteile wegen doch nicht so groß ist und man an anderen Stellen des Verfahrens viel mehr Möglichkeiten zur Spesensenkung sieht.

Dagegen wird aber nach bisher sehr günstig beurteilten Versuchen in Leverkusen für das Werk Hüls, besonders für die dortige Buna SS-Fabrikation ernstlich an die Verwendung von Mepasinsulfonat anstelle von Nekal gedacht, wenn der Übergang zu Versuchen in großem Maßstabe und kontinuierlichem Betrieb die jetzigen Ergebnisse bestätigt. Man hofft, mit wesentlich weniger daran auszukommen und erzielt trotzdem eine höhere Polymerisationsgeschwindigkeit. Auch für die Weiterverarbeitung von Latex zur Gewebeimprägnierung verspricht man sich Vorteile von dem neuen Emulgator. Für das erste Produktionsjahr in Hüls würden etwa 350 t in Betracht kommen.

Auch für die in beiden Werken zunächst noch wissenschaftlich beabeitete, saure Emulsionspolymerisation hat man ihm Interesse abgewonnen und beschäftigt sich noch damit.

Einen noch größenen Anreiz bietet die Benutzung des Mepasinsulfonats zur Vinylchloridpolymerisation.

Hier gilt es, die teure und mit allerlei technischen Mängeln behaftete Amphoseife durch etwas Besseres zu ersetzen.

Da die Gestehpreis-Differenz über 1 RM/kg beträgt und außerdem etwa 4% Emulgator nötig sind, während man mit Mepasinsulfonat mit viel weniger auszukommen hofft, müßte sich eine ganz beträchtliche Kostenerspernis erzielen lassen.

Bei der Bitterfelder Arbeitsweise müßte sich außerdem eine Senkung des Aschegehaltes im Polymerisat ergeben, die wegen der Besserung der elektrischen Eigenschaften sehr angestrebt wird.

Aus diesem Grunde hatten wir auch die Darstellung des Mg-Salzes aufgenommen, von dem ich schon gesprochen habe. Sein Gehalt an mineralischer Substanz, nämlich an Kation, ist noch wesentlich geringer als beim Natronsalz, nämlich nur etwa die Hälfte. Ob aber die Vorteile damit so groß sind, daß man ihm das Mg-Salz vorzieht, bleibt abzuwarten.

In Ludwigshafen befaßt sich sowohl die Kunststoff-Abt. der Coloristischen Abt., wie der Betrieb mit der Ausprüfung des Mepasinsulfonats als Vinylchlorid-Emulgator.

Gewisse Anstände, sowohl in Bitterfeld wie Lu, in bezug auf Ausflockung, Verfärbung, Durchgehen der Polymerisationsreaktion u.ä. lassen aber erkennen, daß man das Arbeiten damit noch nicht fest in der Hand hat. Neuerdings liegen Beobachtungen vor, daß mit kochsalzfreier Wäre sichereres Arbeiten möglich ist.

Die beteiligten Stellen sind jedenfalls ~~jedoch~~ so zuversichtlich, daß zu erwarten steht, daß sich das Mepasinsulfonat als Emulgator für die Igelit-Fabrikation und vielleicht auch für Mischpolymerisation einführen wird.

V. E s t e r (Mepasinöl)

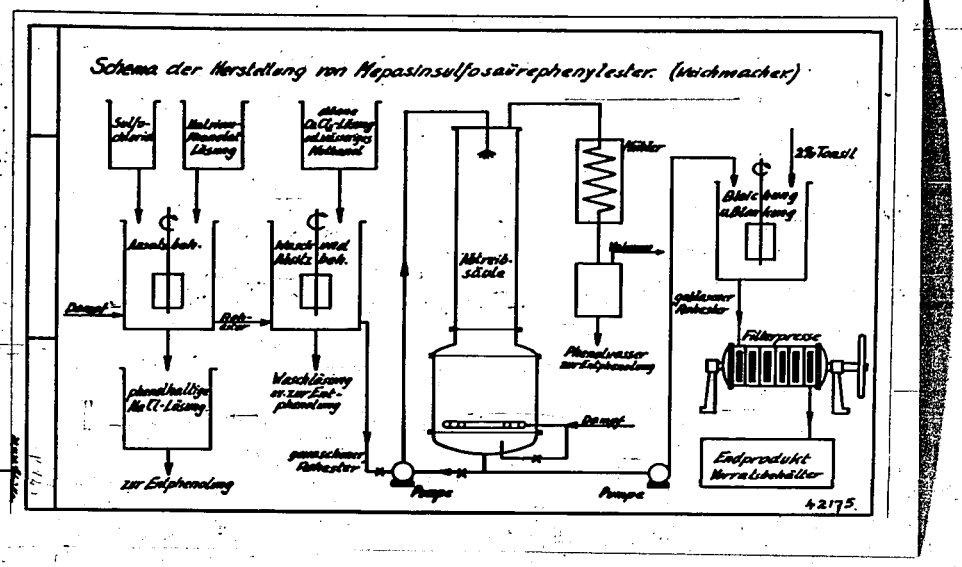
Damit sind wir bereits beieinem Verwendungsgebiet angelangt, für das auch die andere Verarbeitungsrichtung der Sulfochloride schon praktische Bedeutung gewonnen hat.

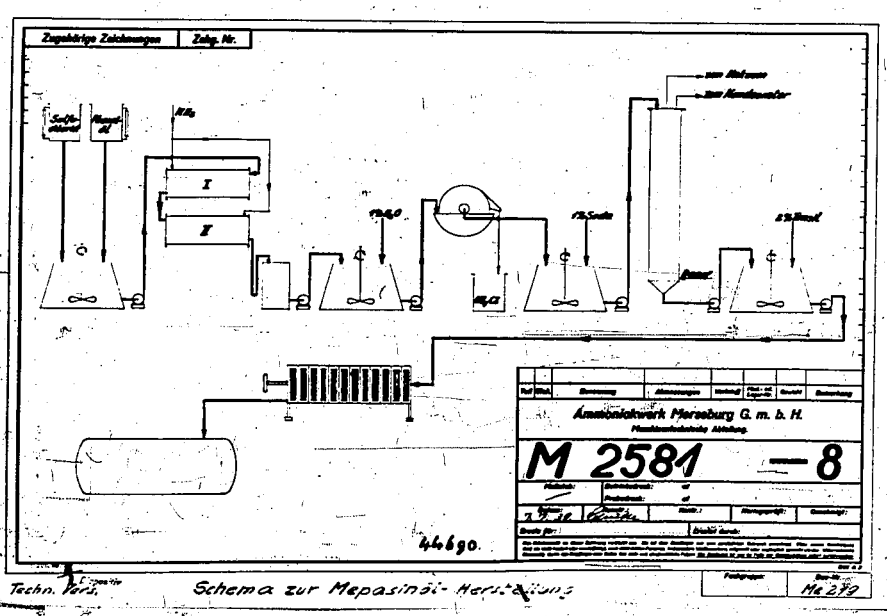
Wie bereits erwähnt und im Lichtbild gezeigt wurde, läßt sich das Mepasinsulfochlorid nicht nur mit basischen, sondern auch mit sauren Verbindungen zu interessanten Reaktionsprodukten umsetzen.

Eswurde ~~vorhin~~ kurz darauf hingewiesen, daß es nach Art der Schotten-Baumann-Reaktion mit Phenolen und Mercaptanen bequem verbessert werden kann.

Die Umsetzungsprodukte mit Leuna-Phenolölen haben sich als Weichmacher für Igelite als geeignet erwiesen. Ehe ich näher darauf eingehe, ~~gebe~~ will ich Ihnen erst kurz über ihre Herstellungsart berichten.

Als Ausgangsmaterial dient ein durchsulfochloriertes Mepasin, das neben etwas unverändertem Kohlenwasserstoff schon 10-15% Disulfochlorid enthält.





Techn. Vers.

Schema zur Mepasinöl-Herstellung

Das anfänglich vorgesehene Verarbeitungsverfahren lehnte sich eng an die Schotten-Baumann-Reaktion an, wie das Lichtbild erkennen läßt. Es wird periodisch gearbeitet.

Anfänglich muß gekühlt, gegen Ende der Umsetzung aufgeheizt werden. Die Farbe des Reaktionsproduktes hängt von der Einhaltung eines bestimmten Temperaturverlaufes ab.

Die Reaktionsmasse neigt stark zur Öl-in-Wasser-Emulsionsbildung, besonders beim Auswaschen. Das läßt sich jedoch durch dünne Chlorkalziumlösung stark zurückhalten. Der Rohester, der als Wasser-in-Öl-Emulsion anfällt, wird zunächst vom Wasser durch Ausdampfen und von nicht umgesetzten Phenol- und Kohlenwasserstoffanteilen durch Abtreiben derselben im Vakuum befreit. Nach Bleichung und Blankung mit 2% Aktiverde ist er verwendungsfähig.

In letzter Zeit wurde aber eine viel elegantere Arbeitsweise aufgefunden, die ganz kontinuierlich zu arbeiten gestattet. Sie läuft zur Zeit schon im Großversuch und ist für die im Bau befindliche 150 Moto-Anlage für Mepasinöl als Igelit-Weichmacher vorgesehen.

Sie beruht auf der überraschenden Beobachtung, daß sich beim Behandeln eines Gemisches von Sulfchlorid und Phenol mit Ammoniak bei milden Temperaturen kein Amid, sondern ausschließlich Phenylester bildet, auch bei überschüssig angewandtem Ammoniak.

Diese Feststellung wurde dann zu folgendem Verfahren ausgestaltet.

Die beiden umgesetzten Flüssigkeiten werden ~~zunächst~~ im stöchiometrischen Verhältnis gemischt und zunächst in einem Vorreaktionsrohr mit gasförmigem NH_3 bei gewöhnlichem Druck unter intensiver Kühlung behandelt. Die Reaktionstrommel I ist in der Längsachse mit schnellaufendem Schleuderrührer versehen, der eine gute Wärmeabfuhr gewährleistet, ohne zu heftigen Ammoniakzutritt zu bewirken.

Die Nachreaktionstrommel kann geheizt werden, arbeitet bei 70° und ist mit Paddelrührung ausgestattet, um innigere Einwirkung des Ammoniaks zu gewährleisten.

Alles geht fortlaufend. Die austretende milchige Suspension aus feinst verteiltem Ammonchlorid in rohem Ester wird heruntergekühlt, ist so nicht filtrierbar, sondern erhält zur Kornvergrößerung einen kleinen Zusatz von Wasser. Daraufhin gelingt die Abtrennung des Salmiaks auf dem Saugzellenfilter als ölhaltiger Kuchen glatt. Der Rohester erhält zur Stabilisation für das Ausblasen im Vakuum mit Dampf zur Befreiung von Resten Phenol und Mepasin eine Kleinigkeit Soda, wird gegebenenfalls gebleicht und geblankt mit Aktiverde und ist dann fertig.

Der Salmiakkuchen wird kalt mit gesättigter Salmiaklösung vorsichtig ausgerührt zur Abtrennung des beigemengten Rohesters, der in den Prozeß zurückgeht. Nach Abschleudern und Trocknen hinterbleibt ein sehr feinkörniger Salmiak, der für Elemente-Fabriken besonders interessiert. Es fallen etwa 12-13% des Estergewichtes davon an.

Betrieb Technik Kiel

Vertrag Nr. Hersteller

Anmeldung Patentamt Gm. 3 H

Ma 225

Vergleich: Mepasinöl – Trikresylphosphat in der Igelit-Folie.

Test	Mepasinöl	Trikresyl-phosphat G	Trikresyl-phosphat CBS
Zerreißfestigkeit in kg/cm²			
vor der Alterung	140	133	98
nach der Alterung	140	134	115
Dehnung in %			
vor der Alterung	285	338	237
nach der Alterung	278	391	262
Kältefestigkeit			
vor der Alterung	-9	-5	-5
nach der Alterung	-5	-2	-1
Verdunstungsverlust in %	2,3	1,2	0,8
Wasseraufnahme in %	23,1	8	2,7
Ω cm/mm	10^{10}	10^{11}	

44873

Der fertige Ester in ein gelblich bis bräunlich gefärbtes dickes Öl, nicht unzersetzt destillierbar. (Probe)

Er ist dem Trikresylphosphat in vieler Beziehung ähnlich. Die Ausprüfung erfolgte zunächst durch die Coloristische Abtlg. Lu., später über die Kuteko auch in Bitterfeld und Troisdorf. Ein Vergleich der elektrischen Eigenschaften dagegen ergibt, daß die Dielektrizitätskonstante etwa vier mal größer ist, als bei Trikresylphosphat, während umgekehrt der spezifische Widerstand des letzteren um zwei Zehnerpotenzen höher ist.

Die folgende Tabelle zeigt die mechanischen Unterschiede entsprechend hergestellter Igelit-Folien.

Sie läßt erkennen, daß in den erst aufgeführten drei Eigenschaften eher eine kleine Überlegenheit des Mepasinöls besteht, während in den letzten drei Eigenschaften das Trikresylphosphat besser ist. Da das Mepasinöl bisher auch noch nicht farblos hergestellt werden konnte, kann es nur für bestimmte Verwendungszwecke an die Stelle von Trikresylphosphat treten. Sein Gestehpreis wird voraussichtlich merklich unter demjenigen von Trikresylphosphat liegen. Da es außerdem nur den dritten Teil der zur Herstellung von Trikresylphosphat benötigten Menge an Phenolöl braucht, woran Mangel herrscht und keine devisenfordende Phosphorchloride verlangt, besteht großer Anreiz zu seiner Verwendung.

Eine Eigenschaft, in der ihm das Trikresylphosphat etwas nachsteht ist das gute Dispergiervermögen für Igelit. Die

damit hergestellten Pasten haben eine gewisse Brillanz. Ihr Gelatinierungspunkt liegt hinreichend hoch und so ist denn als erster Hauptverwendungszweck für Mepasinöl die Benutzung zur Jutesack-Kaschierung vorgesehen.

Man rechnet noch für dieses Jahr mit einem Bedarf von 60 to. Die in Leuna vorhandene Versuchsapparatur ist im Stande, 40 bis 50 Moto zu produzieren. Mit dem Bau der Betriebsanlage für 150 Moto ist aber schon begonnen worden.

Später wird das Mepasinöl auch für andere Zwecke, wo weichgemachtes Igelit benutzt wird, Verwendung finden, denn auch zur Kabelisolierung, für Schläuche und ähnliches hat es sich für geeignet erwiesen.

Dagegen ist es für Lackzwecke, speziell für Nitrolacke, bisher nicht brauchbar gewesen. Vielleicht erlangen aber Phenolester der Sulfochlorierungsprodukte des Propans und Butans Bedeutung dafür.

Immerhin liegen für das Mepasinöl noch allerlei Abwandlungsmöglichkeiten, sowohl an der Phenol- wie an der Mepasinkomponente vor. Letztere läßt sich nach Herkunft und Chlorgehalt der Kette stark variieren, sodaßes gelingen wird, weitere Sorten mit etwas anderen Eigenschaften zu schaffen.

Ensprechende Arbeiten sind schon länger im Gang. Es würde jedoch zu weit führen darauf einzugehen.

Am Schluß dieses ganzen Arbeitsgebietes der Sulfochlorierung und der daraus abgeleiteten Produkte sind noch einige Worte zur Patentlage am Platze.

Patentlage auf dem Mepasin-Gebiet

Ausgangspunkt für diese Arbeiten bildete, wie erwähnt, das Amerikanische Patent von Reed aus dem Jahre 1936. Es ist nur in Amerika angemeldet worden, war außerdem wenig klar abgefaßt und der Erfinder hat wohl auch die zugrunde liegende Reaktion nicht gründlich genug bearbeitet, obwohl er ihre Bedeutung erkannt zu haben scheint.

Wie wir von Hutz und Joslin wissen, hat er sich lange vergeblich bemüht, das Patent an den Mann zu bringen. Unter anderem hat er es auch der Standard Oil angeboten, die aber nichts damit anzufangen gewusst hat. Die danach angestellten Versuche sind unbefriedigend ausgefallen.

Später wurde es dann schließlich von der Du Pont erworben, sodaß die I.G. zu spät kam, als seine Bedeutung für sie feststand.

Du Pont hat dann den Erfinder veranlasst, ein reissued-Patent zu erwirken, welches Anfang dieses Jahres erschien und wesentlich sicherere Angaben enthielt, die den Charakter einer Pioniererfindung klarer erkennen lassen. Die Frage, ob dieses neue Patent mit seinen Stoffansprüchen einer Einfuhr von Mepasinprodukten in Amerika im Wege steht, wird noch geprüft, von den amerikanischen Anwälten aber nicht ungünstig beurteilt. Wir sehen also zu, wie Du Pont fortzukommen.

In Deutschland und den übrigen Staaten ist das Arbeiten danach an sich frei.

Von uns wurden 20 Anmeldungen eingereicht über die Vorbehandlung des Ausgangsmaterials zur Olefin- und Sauerstoff-Entfernung, über die Benutzung kurzwelligen Lichtes zur Reaktionsförderung, bestimmte Ausführungsformen der Weiterverarbeitung solcher Chlorierungsprodukte auf kapillaraktive Stoffe, sowie über die Herstellung von Estern und Amiden daraus.

Das letztgenannte Gebiet halten wir für vollkommen abgedeckt und damit der I.G.gesichert. Die Herstellung von Sulfochloriden und ihre Verarbeitung zu Estern ist an sich frei. Durch die erwähnten Anmeldungen, die nach den bisherigen Vorprüfungsbescheiden durchzubringen sein dürften und für die z. T. die Veröffentlichung schon in Aussicht gestellt wurde, erhält aber die I.G. einen so großen technischen Vorsprung, daß anders hergestellte Produkte nur schwer wettbewerbsfähig sein dürften, und zwar sowohl qualitativ wie preislich.

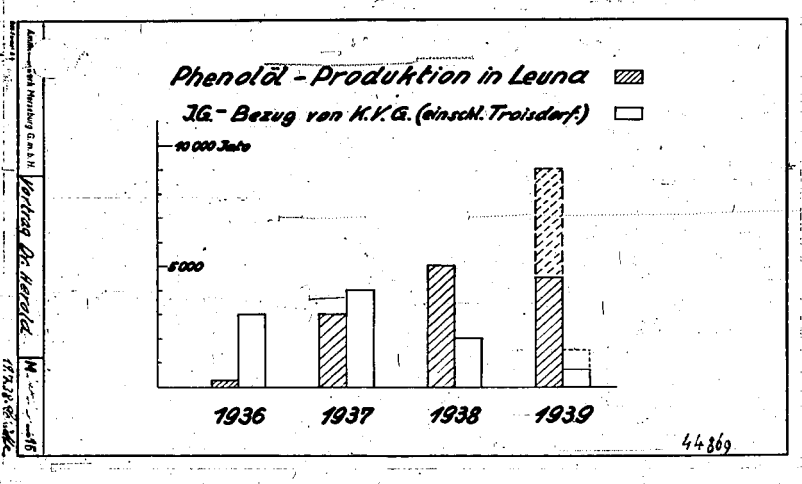
Zusammenfassend darf wohl gesagt werden, daß die Patentlage zZt. ganz günstig erscheint, daß es aber trotzdem geboten sein dürften, mit den Produkten rasch vorzugehen, um Dritten, die sich vielleicht ebenfalls schon längere Zeit mit dieser interessanten Reaktion beschäftigen, zuvorzukommen.

Wirtschaftliches

Am Schlusse meiner Ausführungen möchte ich Ihnen ganz kurz noch über die beiden behandelten Arbeitsgebiete einige wirtschaftliche Angaben bringen.

a) Phenolgebiet

Der I.G.-Bedarf an Phenol und Kresolen hat sich von


Phenolöl - Produktion in Leuna
IG. - Bezug von K.V.G. (einschl. Troisdorf)
10 000 Jato
5000
1936
1937
1938
1939
44869

1936 mit etwas über 7 000 Jato
über 1937 " " " 10 000 Jato
bis 1938 auf fast 12 000 Jato

gesteigert und wird für 1939 von Dr. Böhme, Lev., auf

17 000 Jato

geschätzt, davon wird Lev. mit synthetischer Karbolsäure

etwa 7 200 Jato

decken. Es bleiben demnach noch rund 10 000 Jato übrig, die aus anderen Quellen zu befriedigen wären. Die KVG, die früher der praktisch alleinige Lieferant der I.G. war, und die den ganzen Kresolbedarf deckte, ist heutzutage außerstande dazu . Die starke Nachfrage nach Phenol und Kresolen auf dem freien Markt und der weggefallene Auslandsbezug verhindern dies.

Es war daher für die I.G. ein glücklicher Umstand, daß Leuna mit eigenen und den inzwischen erschlossenen und gesicherten fremden Quellen einspringen konnte.

Wie rasch sich die Produktion an gereinigten Phenolölen in den Jahren 1936 bis 1939 entwickelt hat, zeigt das folgende Lichtbild. Erläuterung.

Entsprechend stark sind dann auch die von der KVG. bezogenen Mengen solcher Produkte zurückgegangen, sodaß sie im laufenden Jahre neben den von Leuna zur Verfügung gestellten Mengen keine große Rolle mehr spielen. Karbolsäure wird seit 1.9.193 überhaupt nicht mehr bezogen.

Wenn die Produktion des ersten Halbjahres 1939 für die zweite Hälfte gleich hoch durchgehalten wird, was

Betrieb Böhlen

Aktenzeichen Nürnberg G.m.b.H.

Vertrag

Kreis

M

— 16

Rohphenolöl-Anfall

Monatsdurchschnitt I-IV/39 in Mato

	Leuna	Böhlen	Magdeburg	ASW	zusammen
S-öl	160	60	15	140	375
R-öl	75	200	100	—	375
					750 Mato = 9000 Zato

44870

wahrscheinlich ist und vielleicht noch übetroffen wird, dann kann Leuna den anderen Teil des erheblich gestiegenen I.G.-Bedarfs, der nicht synthetisch erzeugt werden kann, voll auch künftig befriedigen und die I.G. ist auf Hilfe der KVG nicht mehr angewiesen.

Die bisherigen Rohphenolölquellen Leunas können allerdings den Rohmaterialbedarf nicht voll decken, wie Ihnen das folgende Schaubild zeigt.

Die Produktion des ersten Halbjahres 1939 an gereinigten Phenolölen war also nur möglich, durch Zurückgreifen auf Vorräte, die in der Zeit vorher, ehe die Kapazität der Raffinationsanlage voll ausgebaut war, angesammelt wurden. Die Leistungsfähigkeit der Anlage beträgt nunmehr etwa 1000 bis 1200 Moto und ist damit reichlich bemessen.

Zur weiteren Beschaffung von Phenol-Kresolgemischen wurden deshalb die geschilderten zusätzlichen Gewinnungsmethoden aus Mittelölen direkt studiert und, wie schon erwähnt, ist bereits festgelegt, daß eine Anlage nach dem Lauge-Verfahren in Ausbaustufen zu je 400 Moto erstellt wird, sodaß sie nach Fertigstellung allein 10 000 Jato MD-Öl liefern wird. Die Versuchsanlage, die jetzt schon 120 Moto MD-Öl gewinnt, wird behelfsmässig so hergerichtet, daß sie wahrscheinlich schon im 4. Quartal bis zum Dreifachen leisten wird.

Der Gestehpreis für dieses Phenolöl MD wird bei Volleistung voraussichtlich der Größenordnung der bisher erzeugten gereinigten Phenolöle liegen, obwohl in diesem Falle Rohmaterialkosten und Spesen voll zu seinen Lasten gehen.

Der I.G.-Verrechnungspreis für

Phenolöl	SR I	ist	RM 30.-/100kg
"	SR II	ist	" 34.- "
"	RD	ist	" 33.- "

Eine fühlbare Preissenkung für das Phenolöl MD würde erreicht werden können, wenn für die zwangsweise mit dem MD-Öl anfallende Xylenolfraktion, die mengenmässig 50-60% des MD-Öls ausmacht, eine Verwendung gefunden würde. Vorläufig ist ihre Rückführung in den Hydrierungsprozess vorgesehen, mit dementsprechend niedriger Bewertung.

Mindestens für alle die Verwendungszwecke, welche nur das phenolische Hydroxyl der Kresole zur Reaktion bei der Weiterverarbeitung bemötigen, wie z.B. die Veresterungsprozesse, Trikresylphosphat, Mepasinsulfoester usw., müsste nochmals nachdrücklichst geprüft werden, obnicht ein weitgehende oder völliger Ersatz des Kresols durch Xylenole erfolgen könnte.

Auch durch die zunehmende Zerlegung von SR I und RD-Öl auf Phenol und Kresol bleiben schon jetzt beachtliche Mengen Xylenole übrig. Nur ein beschränkter Anteil ist seither absetzbar. Diese Anfälle werden noch weiter wachsen, wenn die Kapazität der im Frühjahr in Betrieb gekommenen Zerlegungsanlage, die 400 bis 500 Moto beträgt, und die in den vier vergangenen Monaten weit über 100 to Karbolsäure und etwa ebensoviel DAB-IV-Kresol erzeugt hat, voll ausgenutzt sein wird.

Schon jetzt lagern über 200 to Xylenol in Leuna und in absehbarer Zeit wird mangels Tankraums ein Abstossen in den

Hydrierungsbetrieb nötig sein.

Bei der gespannten Phenolölbeschaffungslage ist das eigentlich nicht gerechtfertigt.

Es sind zwar frühere Versuche zum Abbau von Xylenolen zu Phenol-Kresol-Gemischen wiedet aufgenommen worden, doch erscheinen die wirtschaftlichen Aussichten einer solchen Arbeitsweise vorläufig nicht sehr hoffnungsvoll.

Auch an dem hydrierenden Abbau zu Toluol-Xylol-Gemisch ist schon gedacht worden.

Doch auch dafür dürfte die wirtschaftliche Seite noch zweifelhaft sein, wenn eine Entlastung des Gestehpreises für Phenolöl Mbbewirkt werden soll.

Das steht jedenfalls fest, daß der I.G. ineiniger Zeit Phenolöle in Mengen von etwa 15-16 000 Jato zu Preisen zwischen 30-34 RM/% kg durch Leuna zur Verfügung stehen.

b.) Magnesin-Gebiet

Über das zweite der beiden behandelten Gebiete lassen sich so genaue Angaben noch nicht machen.

Die Rohstoff-Beschaffung dafür wurde durch einen Tauschvertrag mit der Brabag sichergestellt. Ein ebensolcher mit der Wintershall AG für einen Bezug von deren Werk Lützkendorf (westlich von Merseburg gelegen) ist in Vorbereitung. Für das aufgrund dieser Verträge zur Verfügung gestellte Kogasin II wird ein entsprechend niedriger bemessener Anteil Leuna-Benzin geliefert. Damit steht uns in Leuna das Kogasin II mit etwa 20 RM./% kg ein.

Noch für dieses Jahr hätten wir mit einer Produktion von etwa 30-40 Moto Sulfonat und im nächsten Jahres mit 100-120 Moto Ester zu rechnen. Zur Vorhydrierung des Kogasins für Beides ist reichlich Hochdruckraum vorhanden und kann ohne weiteres benutzt werden.

Für die Erzeugung der 40 Moto Sulfonat reicht die vorhandene Versuchsanlage gut aus. Wenn außer trockener Ware auch Lösung verlangt werden sollte, ist ihre Kapazität doppelt so groß. Der Bau einer Fabrikationsanlage für den Ester ist genehmigt und bereits begonnen worden. Die erforderliche Phenolölmenge in Höhe von 30 Moto ist in Leuna sofort verfügbar. Auf die Stapelung von Chlor und SO_2 sind wir seit längerem bereits eingerichtet.

An Nebenprodukten fällt nur Salzsäure und Salmiak an. Erstere wird vorläufig vernichtet. Bei späterem erheblich gesteigertem Anfall könnte an Abgabe nach Schkopau für Vinylchlorid gedacht werden, da sie trocken als reiner Chlorwasserstoff anfällt. Der Salmiak kann unbedenklich abgesetzt werden, da es sich nur um etwa 20 Moto N handelt.
Die Gestehpreise dürften dann anfänglich bei 50 RM/% kg für Sulfonat und 70 RM/% kg für den Weichmacher liegen.

Das Sulfochlorid selbst wird, da es als selbständiges Produkt nur in großem Ausmaß zum Verkauf gelangen würde, etwa auf 30-35 RM/% kg zu stehen kommen, wenn es später nicht in reinerer Form hergestellt werden muß, als bis jetzt vorgesehen ist. Dabei ist hierfür schon an die Verarbeitung von Erdölprodukten gedacht.

Ihre Beschaffung dürfte ernste Schwierigkeiten kaum bereiten, sodaß zu der letzten Möglichkeit, das Rohmaterial aus Braunkohlehydrierprodukten durch Lösungsmittel-Trennverfahren zu gewinnen, garnicht gegriffen zu werden braucht.

Selbstverständlich sind wir nicht nur bemüht, die Frage der Beschaffung und Eignung des Ausgangsmaterials weiter zu studieren, sondern werden weiter auch versuchen, diese interessante Reaktion als solche noch auszugestalten.

Die damit bisher erreichten Erfolge dürften dies sicher berechtigt erscheinen lassen. Ebenso werden wir es auch weiterhin als unsere Aufgabe betrachten, an der Qualitätsverbesserung und Weiterverwendung unserer Phenolprodukte mitzuarbeiten.

Jedenfalls glauben wir aber, schon jetzt durch unserer Leunaer Arbeiten auf den beiden behandelten Gebieten einen beachtlichen Beitrag zur Rohstoffversorgung und Zwischenproduktenwirtschaft der I.G. geliefert zu haben und Ihnen damit gezeigt zu haben, daß die mitteldeutsche Braunkohle mit ihren Erzeugnissen in immer weitere Bereiche der chemischen Industrie eindringt und dadurch noch mehr an volkswirtschaftlicher Bedeutung gewinnt, als ihr bisher schon zukommt.

AMMONIAKWERK MERSEBURG

Gesellschaft mit beschränkter Haftung

LEUNA WERKE (KREIS MERSEBURG)

Stickstoff-Abteilung

Tea
2co 8K 22 F 12

Ø Herrn Dr. Herold

~~00002122~~

I.G. F r a n k f u r t

Tea-Büro

00002716

S.-B./Hd. 9.Oktober 1940. Fr

Vortrag des Herrn Dr. Herold, Leuna, vor dem Tea am 7.8.1939.

Die Nachforderung eines weiteren Exemplares der Niederschrift zu oben genanntem Vortrag seitens der Farbenfabrik Wolfen gab Veranlassung, zur Vervollständigung wegen des länger zurückliegenden Zeitpunktes seiner Abfassung eine Zusammenstellung von nachträglich erfolgten Berichten und Referaten vorzunehmen, um die Wolfener Sachbearbeiter möglichst erschöpfend von der weiteren Entwicklung zu unterrichten. Da wir annehmen, daß auch bei Ihnen im Hinblick auf die seinerzeit von Ihnen verlangten und auch an Sie abgelieferten Exemplare an einer solchen Ergänzung Interesse besteht, teilen wir Ihnen im folgenden die Titel der wichtigsten, einschlägigen Referate und Berichte mit, die zum Teil in der Zwischenzeit verfaßt wurden.

Wir geben Ihnen die Stelle des Tea-Vortrages, auf die sich das Referat oder der Bericht bezieht, durch die Seitenzahl bezw. den Absatz bekannt. Die Referate und Berichte können bei Bedarf jederzeit von Leuna angefordert werden.

Zu Seite 20, Abs. 1: ° Betrachtung zum Reaktionsverlauf der photochemischen Sulfochlorierung von Paraffinkohlenwasserstoffen.

° Bemerkungen zum Reaktionsmechanismus der Sulfochlorierung von Kohlenwasserstoffen.

Zu Seite 24, Abs. 4: ° Die Einwirkung von Schwefeldioxyd und Chlor auf Abkömmlinge von Kohlenwasserstoffen (Zetko-Referat prid 1939).

Zu Seite 25, bs. 4: ° Bericht über die Konstitution und die prozentuale Verteilung der bei der Sulfochlorierung von Propan in Tetrachlorkohlenstofflösung entstehenden Produkte.

Zu Seite 25, Abs. 5: Die Einwirkung von Schwefeldioxyd und Chlor auf gasförmige Kohlenwasserstoffe.
B 127

Zu Seite 27, Abs. 2: ° Über die Herstellung niedrigmolekularer aliphatischer Chlorsulfosäurechloride und ihre Verarbeitung auf Taurine (THK-Referat Januar 1940).

Zu Seite 27, Abs. 4: ° Über die gleichzeitige Einwirkung von Schwefeldioxyd und Chlor auf flüssige Kohlenwasserstoffe.

° Sulfochlorierung gesättigter Kohlenwasserstoffe (Vortrag vor der Arbeitsgemeinschaft "Chemie der aliphatischen und cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffe" im Reichsamt für Wirtschaftsausbau).

Wa.
Ku.
Co
An.
Ph.
Hy.
KW.

Durchschlag für:

4119 – 16000 – 379 DinA4

Bag Target -2-

3043-30/4 Pt 2

Durchschlag

00002717

[redacted]

AMMONIAKWERK MERSEBURG

Gesellschaft mit beschränkter Haftung

LEUNA WERKE (KREIS MERSEBURG)

Stickstoff-Abteilung

9.10.40 - 2 -

I.G. Frankfurt, Tea-Büro

Zu Seite 33, Abs. 1: B 114 Bericht über die Gewinnung kapillaraktiver Stoffe durch alkalische Verseifung der Einwirkungsprodukte von Schwefeldioxyd und Chlor auf gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe im Licht.

Zu Seite 41, Abs. 2: B 119 Versuche in der Praxis zur Verwendung von Mepasinsulfonat (Lu 387) und Mepasinsulfochlorid für Seifen und Waschmittel.

Zu Seite 47, Abs. 3: Über die Umsetzungsfähigkeit der bei der Einwirkung von Chlor und Schwefeldioxyd auf Kohlenwasserstoffe erhaltenen Sulfochloride (Zetko-Referat April 1939).

gez. Giesen gez. Koppe

Durchschlag für:

4119 – 16000 – 379 Din A4

Durchschlag

2111

Dr. Haase: 1611

Untersuchung der Seifenfettsäuren aus T.T.H.-Paraffin.

00002718

00002719

[redacted]

Ammoniaklaboratorium Oppau

Labor-Bericht Nr. 164
vom 8.August 1940

Herrn Dr. Appel z. K. 4.10.40 – 4.12.40
d.

Dr.Haase

Untersuchung der Seifenfettsäuren aus T.T.H.-Paraffin.

Ammoniakwerk Merseburg
G.m.b.H.
Haupt-Stadichte-Sammlung
Referat-Büro
Me Nr. 2111/Id

Bag Target
3043 30/4.02

00002720

[redacted]

moniaklaboratorium Oppau

deh 8. August 1940
Ge.

ges. L. Wie

Übersicht

Untersuchung der Seifenfettsäuren aus T.T.H.-Paraffin.

In Fortsetzung der Arbeiten über die Untersuchung der Seifenfettsäuren der Paraffinoxydation wurden in der vorliegenden Arbeit die Seifenfettsäuren aus dem T.T.H.-Paraffin untersucht. Die Aufarbeitung erfolgte, wie schon im Laborbericht Nr.1601 angegeben, wie folgt:

1) Überführung der Säuren in die Methylester.
2) Abtrennung der Oxy-, Keto- und Dicarbonsäureester und deren Abkömmlinge durch Adsorption an Kieselgel.
3) Hydrieren der Olefincarbonsäureester zu den entsprechenden gesättigten Estern.
4) Vor- und Feinfraktionierung.
5) Untersuchung der Zwischenfraktionen C_{11}-C_{12} und C_{12}-C_{13} auf Ester verzweigter Säuren.

Bestimmt wurden:

1) Der Gehalt an geradkettigen, verzweigten und ungesättigten Säuren.
2) Die mengenmäßige Zusammensetzung dieser Säuren nach ihrer Kettenlänge.

Ergebnisse:

Die Seifenfettsäuren aus T.T.H.-Paraffin bestehen aus:

Durch Kieselgel adsorbierbare Anteile (Oxy-, Keto- und Dicarbonsäuren)			15,4 %
ungesättigte Fettsäuren	etwa	8,1 %	
verzweigte Fettsäuren	unter	1,0 %	
geradkettige Fettsäuren	etwa	75,5 %	zus. 84,6 %
			100,0 %

00002721

Die ungesättigten, verzweigten und geradkettigen Fettsäuren, insgesamt 84,6 %, setzen sich wie folgt zusammen:

0,4	%	Säuren	C_9
2,1	"	"	C_{10}
5,6	"	"	C_{11}
6,7	"	"	C_{12}
7,3	"	"	C_{13}
7,3	"	"	C_{14}
7,7	"	"	C_{15}
7,7	"	"	C_{16}
7,3	"	"	C_{17}
7,2	"	"	C_{18}
6,4	"	"	C_{19}
5,2	"	"	C_{20}
4,0	"	"	C_{21}
2,8	"	"	C_{22}
5,8	"	"	über C_{22}
1,1	"	Verlust, Kondensate.	
zus. 84,6	%		

00002722

Untersuchung der Seifenfettsäuren aus T.T.H.-Paraffin.

Nachdem zunächst für die Herstellung von Fettsäuren Riebeck-Paraffin und Fischer-Gatsch verwendet wurden, ist Ende vorigen Jahres im Versuchsbetrieb Op.143 auch T.T.H.-Paraffin oxydiert worden.

Über die Zusammensetzung der Seifenfettsäuren aus Riebeck-Paraffin und Fischer-Gatsch ist bereits berichtet worden.[3] Es war von Interesse, nun auch die Zusammensetzung der Seifenfettsäuren aus T.T.H.-Paraffin kennenzulernen.

In den bereits erschienenen Berichten [1][2][3] ist die Aufarbeitung und die Untersuchungsmethodik ausführlich mitgeteilt worden, so daß es sich erübrigt, darauf nochmals näher einzugehen.

Die Untersuchung bestand im wesentlichen aus der Fraktionierung der Seifenfettsäuremethylester. Gewisse Bestandteile machten jedoch eine Vorbehandlung notwendig, so daß nach folgendem Schema gearbeitet wurde:

1) Überführung der Säuren in die Methylester,
2) Abtrennung der Oxy-, Keto- und Dicarbonsäureester und deren Abkömmlinge durch Adsorption an Kieselgel,
3) Hydrieren der Olefincarbonsäureester zu den entsprechenden gesättigten Estern,
4) Vor- und Feinfraktionierung,
5) Untersuchung der Zwischenfraktionen C_{11}-C_{12} und C_{12}-C_{13} auf Ester verzweigter Säuren.

Als Ausgangsmaterial diente eine geweckerte Seifenfettsäure Nr.W.1033, die durch Oxydation von T.T.H.-Paraffin im Versuchsbetrieb Op.143 hergestellt war, mit den folgenden Kennzahlen:
S.Z. = 222,6, V.Z. = 232,9, CO.Z. = 9,8, Br.Z. = 5,4, OH.Z. des Methylesters = 0,0.

Veresterung: 1,5 kg Fettsäuren wurden mit 4 Ltr. Methanol und 7,5 g Benzolsulfosäure 4 Stunden unter Rückfluß gekocht und darauf am absteigenden Kühler 2 Ltr. Methanol abdestilliert. Nach dem Erkalten

1) Laborbericht Nr.1586 Dr.Weiß, Dr.Haase, Trennung von Carbonsäuren durch Anwendung der Adsorptionsanalyse.
2) Laborbericht Nr.1587 Dr.Weiß, Dr.Haase, Destillationsapparatur für das Laboratorium.
3) Laborbericht Nr.1601 Dr.Weiß, Dr.Haase, Untersuchung der Seifenfettsäuren aus Riebeck-Paraffin und Fischer-Gatsch.

00002723

wurde mit Wasser versetzt und der sich abscheidende Ester von der wäßrigen Schicht getrennt. Diese wurde mit Petroläther ausgeschüttelt und der Petrolätherauszug zu dem Rohester gegeben. Darauf wurde mehrmals mit Wasser gewaschen und anschließend mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Petroläthers verblieben die Ester der Weckersäure in fast quantitativer Ausbeute.
Kennzahlen: S.Z. = 7,8, V.Z. = 215,3, CO.Z. = 7,3, OH.Z. = 0,9,
Br.Z. = 5,8.

Abtrennung der Oxy-, Keto- und Dicarbonsäureester durch Adsorption an Kieselgel: [1]
Je 400 g Ester wurden in 1200 g Petroläther gelöst und durch eine Säule von 600 g Kieselgel B, 0 - 1 mm filtriert. Dann wurde mit 1 Ltr. Petroläther nachgewaschen und die vereinigten Petrolätherextrakte eingedampft. Es wurden erhalten: 340 g gereinigter Ester mit den Kennzahlen: S.Z. = 0,0, V.Z. = 198,2, CO.Z. = 2, OH.Z. = 0,0, BrZ.=5,0. Die adsorbierten Anteile ließen sich durch Extraktion mit heißem Methanol wieder gewinnen. Sie wurden für eine spätere Untersuchung zurückgestellt.

Hydrierung: Zur Hydrierung wurden je 450 g des durch Adsorption gereinigten Estergemisches mit 4 g Palladiumkontakt und 100 ccm Methanol bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff geschüttelt. Innerhalb 12 Std. war die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen und die Hydrierung beendet. Der nach dem Abfiltrieren des Kontaktes und Abdestillieren des Methanols erhaltene Ester hatte eine Br.Z. von 1.

Vorfraktionierung: Dieser so vorbereitete Methylester wurde in der im Bericht Nr.1587 [2] angegebenen Apparatur der Vorfraktionierung unterworfen. Es wurden 1203 g des Estergemisches mit einer Geschwindigkeit von 10-20 Tropfen pro Minute in 6 Hauptfraktionen zerlegt. Dabei wurden erhalten:

---

1) Laborbericht Nr.1586 Dr.Weiß, Dr.Haase, Trennung von Carbonsäuren durch Anwendung der Adsorptionsanalyse.
2) Laborbericht Nr.1587 Dr.Weiß, Dr.Haase, Destillationsapparatur für das Laboratorium.

00002724

Tabelle 1.

Fraktion	Siedegrenzen	Druck	Menge
I	67 - 106	1,25	204,52 g
II	106 - 142	1,25	295,49 "
III	142 - 165	1,25	253,98 "
IV	165 - 185	1,25	192,29 "
V	185 - 200	1,25	117,80 "
Rückstand	über 200		128,50 "
Kondensat			9,50 "
Verlust			0,92 "
			zus.1203,00 g

Feinfraktionierung:

Von diesen Fraktionen wurden je 97 % erneut bei 1,2 mm fraktioniert. Die Destillationsgeschwindigkeit wurde auf etwa 10 Tropfen pro Minute gehalten bei einem Rücklaufverhältnis von mindestens 1:5. Die Fraktionen wurden in Abständen von 1 - 2° abgenommen und von jeder Fraktion der Schmelzpunkt bestimmt. Der Destillationsrückstand wurde immer mit der nachfolgenden Fraktion vereint fraktioniert. Die Siedekurven sowie die Schmelzpunkte sind aus den Kurvenblättern 1 - 6 zu ersehen.

Die zur Destillation jeweils verwandte Menge der Vordestillation, deren Siedegrenzen, der Destillationsrest und die Nummer des entsprechenden Kurvenblattes zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2.

Fraktion	angewandte Menge	Siedegrenzen	Dest.Rest	Kurvenblatt
Ia	198,5 g	52 - 101°	30,2 g	1
IIa	(30,2 " (+ 286,5 "	101 - 138°	35,76 g	2
IIIa	(35,76 g (+ 246,36 "	138 - 159°	33,01 "	3
IVa	(33,01 " (+ 186,53 "	159 - 179°	36,57 "	4
Va	(36,57 " (+ 113,79 "	179 - 197°	36,28 "	5
VIa	(36,28 " (+ 116,00 "	197 - 223°	27,50 "	5

00002725

Der Gesamtverlust bei diesen 6 Destillationen betrug 5,1 g = 0,45 %.

Die Gesamtsiedekurve der T.T.H.-Seifenfettsäuremethylester zeigt Blatt 6, welches durch Kombination der Blätter 1-6 erhalten worden ist. Diese Kurve wurde zur Auswertung der Ergebnisse verwandt. Hierbei war zu berücksichtigen, daß

1) die Methylester und nicht die freien Säuren fraktioniert wurden,
2) nur 97 % der Vorfraktionierung feinfraktioniert wurden.

Nach entsprechender Umrechnung ergibt sich für die Zusammensetzung der Seifenfettsäuren aus T.T.H.-Paraffin folgendes Bild:

100 g Seifenfettsäuren enthalten:

durch Kieselgel adsorbierbare Anteile (Dicarbonsäuren, Oxysäuren, Ketosäuren und deren Abkömmlinge)	15,4 g
Ungesättigte Fettsäuren) Verzweigte Fettsäuren) Geradkettige Fettsäuren)	zus. 84,6 "
	100,0 g

Die ungesättigten, verzweigten und geradkettigen Fettsäuren setzen sich wie folgt zusammen:

Säuren C_9	0,4 g
" C_{10}	2,1 "
" C_{11}	5,6 "
" C_{12}	6,7 "
" C_{13}	7,3 "
" C_{14}	7,3 "
" C_{15}	7,7 "
" C_{16}	7,7 "
" C_{17}	7,3 "
" C_{18}	7,2 "
" C_{19}	6,4 "
" C_{20}	5,2 "
" C_{21}	4,0 "
" C_{22}	2,8 "
Säuren über C_{22}	5,8 "
Verlust, Kondensat	1,1 "
zus.	84,6 g

00002726

Zwecks Prüfung auf Ester verzweigter Säuren wurden die Fraktionen, welche zwischen den Hauptfraktionen C_{11}-C_{12} und C_{12}-C_{13} liegen, einer neuen Fraktionierung unterworfen. Hierzu wurden erneut 3 kg Fettsäure wie vorbeschrieben aufgearbeitet und fraktioniert, so daß also insgesamt die Zwischenfraktionen aus 4,5 kg Fettsäure zur Verfügung standen. Die Siede- bzw. Schmelzpunktkurven der Zwischenfraktionen C_{11}-C_{12} sowie C_{12}-C_{13} zeigt Blatt 7. Zum Vergleich zeigt Blatt 8 die Schmelzpunktkurven der Gemische Undecan-Laurinsäuremethylester und Laurin-Tridecansäuremethylester. Die Siede- bzw. Schmelzpunktkurven zeigen, daß als Hauptbestandteile der Zwischenfraktionen die Ester der normalen Säuren vorliegen. Die Schmelzpunkte der neuen Zwischenfraktionen zeigen aber an, daß daneben noch geringe Mengen Ester verzweigter Säuren vorhanden sind. Zur Bestimmung der Mengenverhältnisse wurden die neuen Zwischenfraktionen verseift, die Fettsäuren isoliert und aus Pentan umkristallisiert. Aus 29,3 g Rohsäuren wurden 26 g der normalen Säuren abgeschieden, während 3,3 g an flüssigen Säuren erhalten wurden. Die flüssigen Säuren haben den bekannten unangenehmen Geruch. Die aus den Zwischenfraktionen C_{11}-C_{12} erhaltenen flüssigen Säuren haben die Konstanten: V.Z. = 275,2, F.P. = 8-9°, die Verseifungszahl entspricht einer Dodecansäure.

Die flüssigen Säuren aus den Zwischenfraktionen C_{12}-C_{13} haben die Konstanten: V.Z. = 266,0, F.P. = 7°, die V.S. entspricht einer Tridecansäure. Auf die Gesamtmenge an Dodecan- bzw. Tridecansäuremethylester berechnet beträgt der Gehalt an verzweigten Dodecan- bzw. Tridecansäuremethylester $\frac{1}{2}$ - 1 %.

Es ist nicht anzunehmen, daß bei den niederen bzw. höheren Säuren der Anteil an verzweigten Säuren größer ist. Der Gesamtgehalt an verzweigbaren Säuren aller Kettenlängen in den Seifenfettsäuren aus T.T.H.-Paraffin sollte demnach ebenfalls $\frac{1}{2}$ - 1 % betragen.

[redacted]8

Zusammenfassung

1) Die Seifenfettsäuren aus T.T.H.-Paraffin wurden nach Abtrennung der Oxy-, Keto- und Dicarbonsäuren durch fraktionierte Destillation der Methylester in die einzelnen Komponenten zerlegt und diese näher untersucht.

2) Die untersuchten Seifenfettsäuren bestehen zum größten Teil aus geradkettigen Paraffincarbonsäuren mit der Kettenlänge von 9 bis etwa 25 C-Atomen.

3) Die untersuchten Seifenfettsäuren enthalten auch verzweigte Paraffincarbonsäuren und zwar $^1/_2$ bis 1 %.

4) Die untersuchten Seifenfettsäuren enthalten etwa 8 % ungesättigte Säuren.

5) Der an Kieselgel adsorbierbare Anteil, der aus Oxysäuren, Ketosäuren und Dicarbonsäuren und deren Abkömmlingen besteht, beträgt etwa 15 %.

6) 100 g Seifenfettsäuren enthalten:

durch Kieselgel adsorbierbare Anteile		15,4 g
ungesättigte Fettsäuren	8,1 g	
verzweigte Fettsäuren	1,0 "	
geradkettige Fettsäuren	75,5 "	zus. 84,6 "
		100,0 g

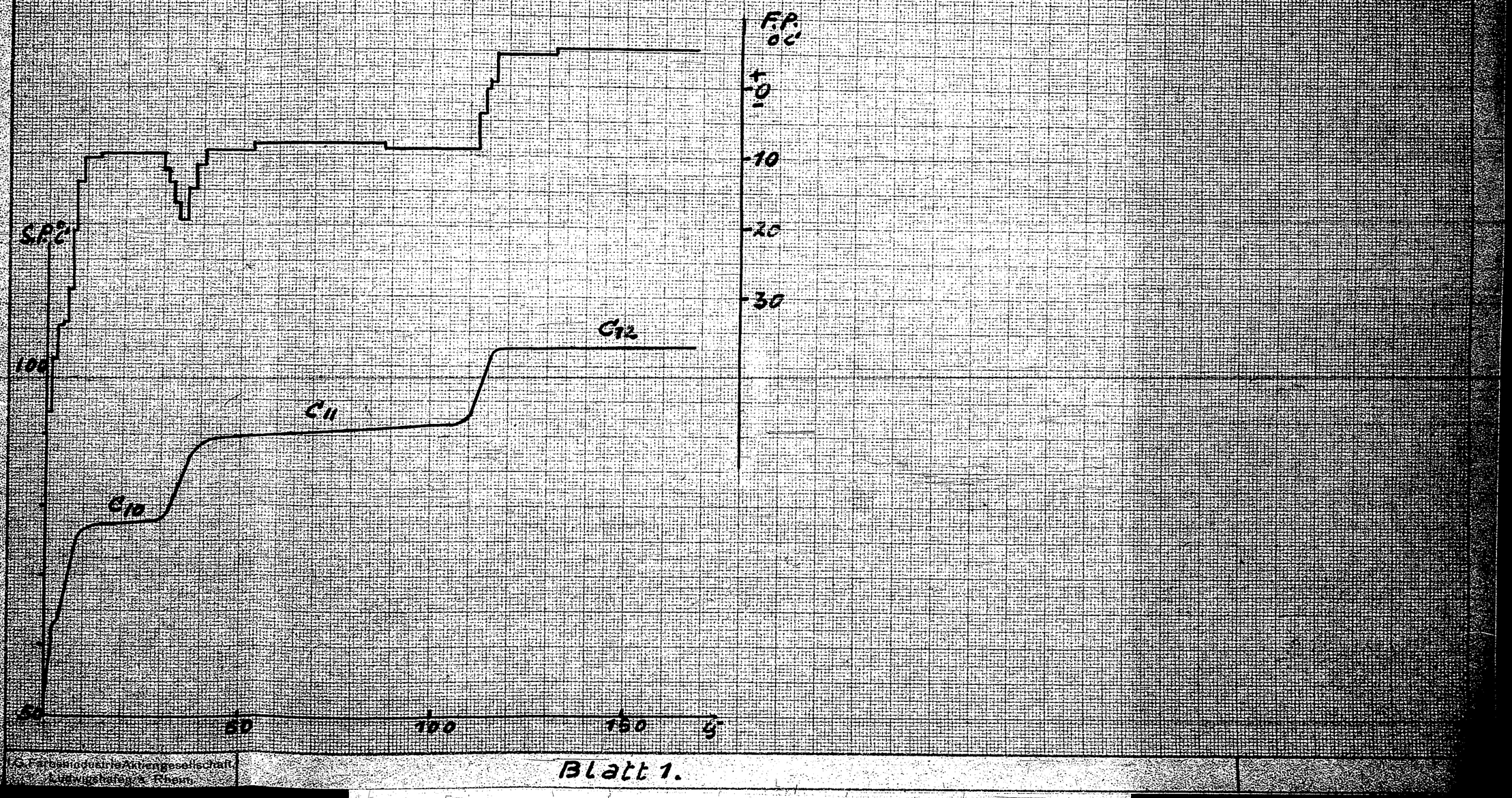
Die ungesättigten, verzweigten und geradkettigen Fettsäuren setzen sich wie folgt zusammen:

Säuren	C_9	0,4 g
"	C_{10}	2,1 "
"	C_{11}	5,6 "
"	C_{12}	6,7 "
"	C_{13}	7,3 "
"	C_{14}	7,3 "
"	C_{15}	7,7 "
"	C_{16}	7,7 "
"	C_{17}	7,3 "
"	C_{18}	7,2 "
"	C_{19}	6,4 "
"	C_{20}	5,2 "
"	C_{21}	4,0 "
"	C_{22}	2,8 "
Säuren über	C_{22}	5,8 "
Verlust, Kondensat		1,1 "
	zus.	84,6 g

Haase
i.V. [illegible]

Destillationskurve der Fraktion Ia. (52-101°).

Druck: ~1,3mm.
Angewandt: 198,5g
Rest: 30,2g

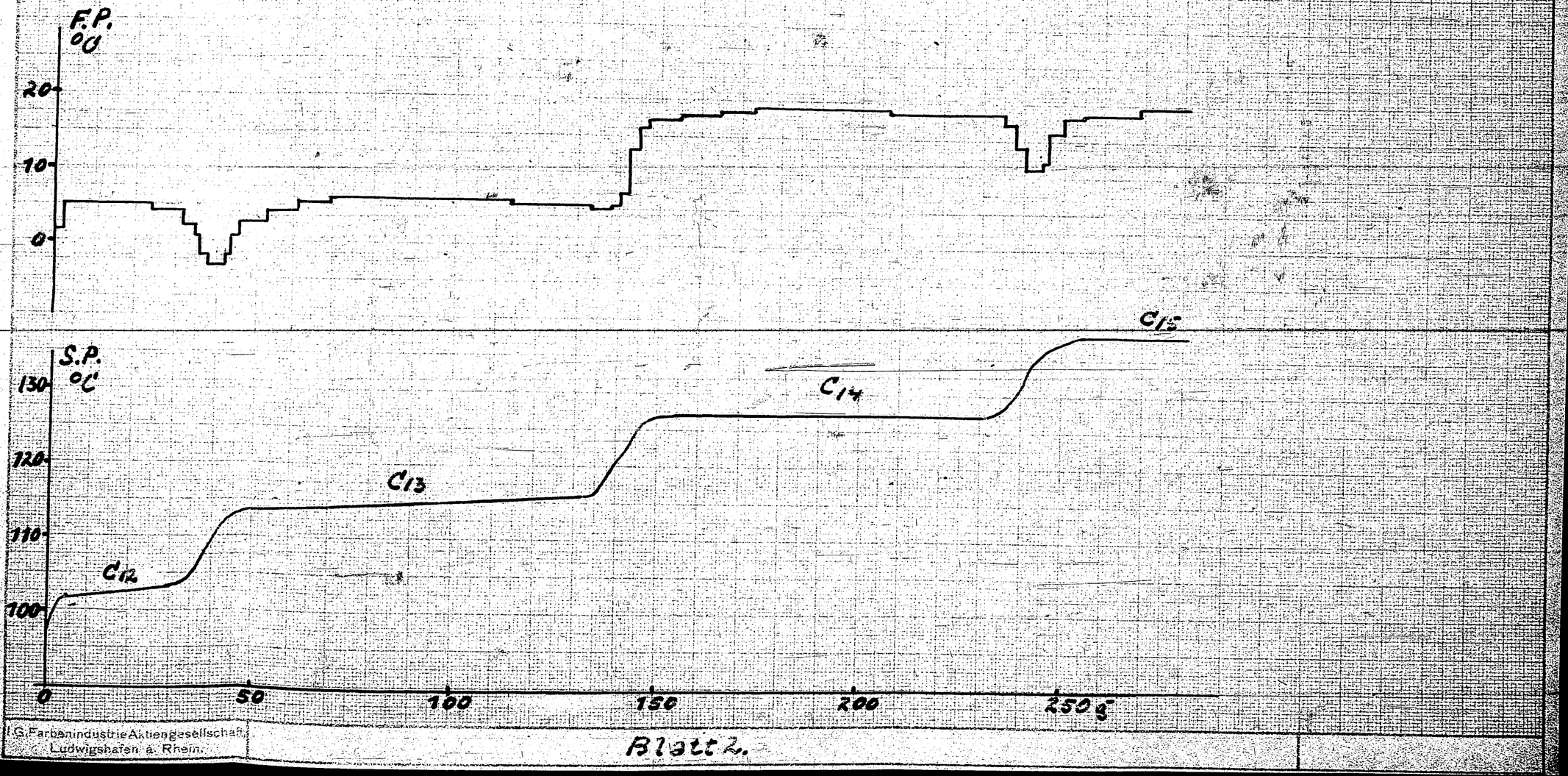


I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

Blatt 1.

Destillationskurve der Fraktion IIa. (101-138°)

Druck: ~1,3mm
Angewandt: 316,7 g
Rest: 35,76 g



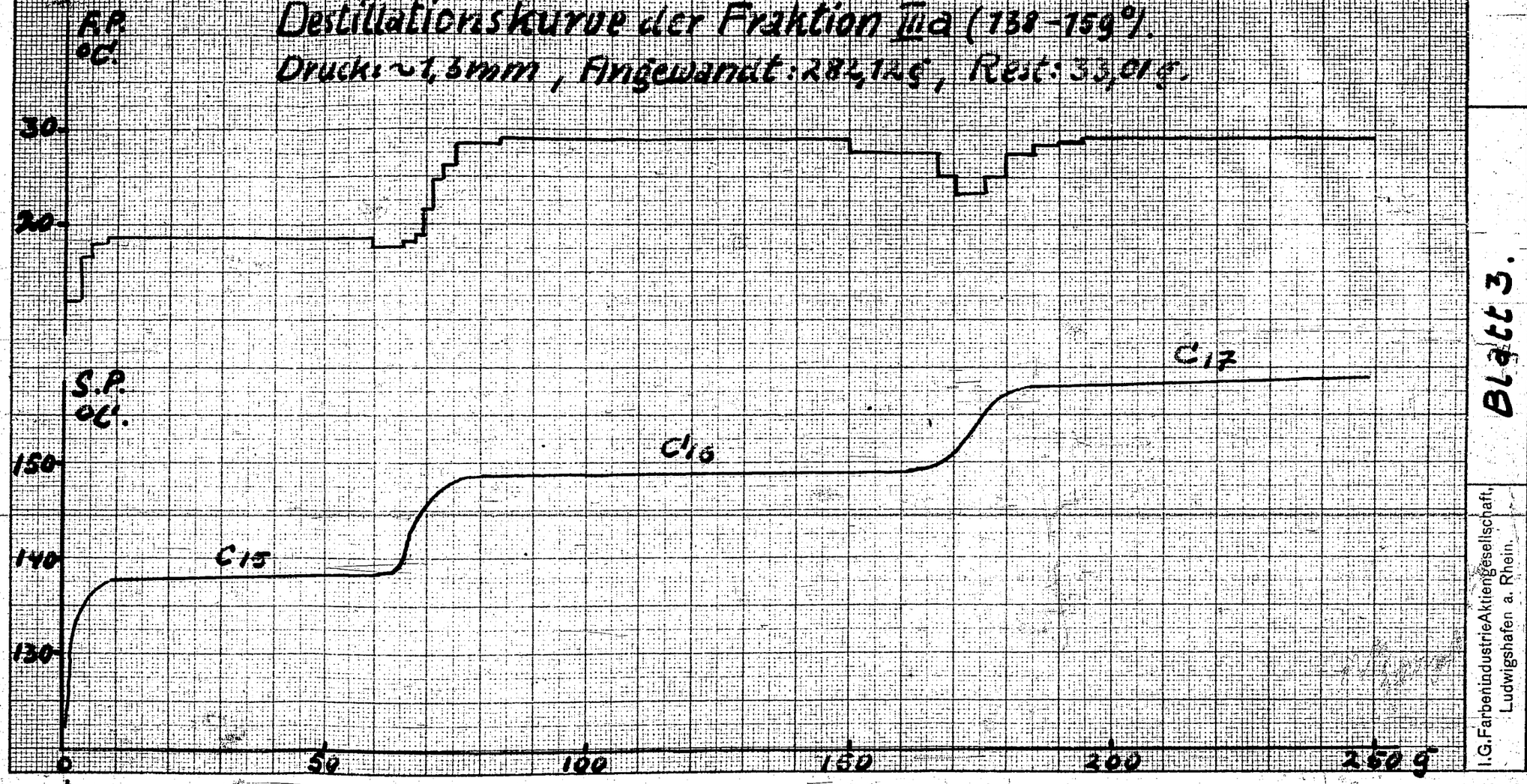
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

Blatt 2.

00002730 ~~00002436~~

Destillationskurve der Fraktion IIa (138-159°).

Druck: ~1,3mm, Eingewandt: 284,12 g, Rest: 33,01 g.



Blatt 3.

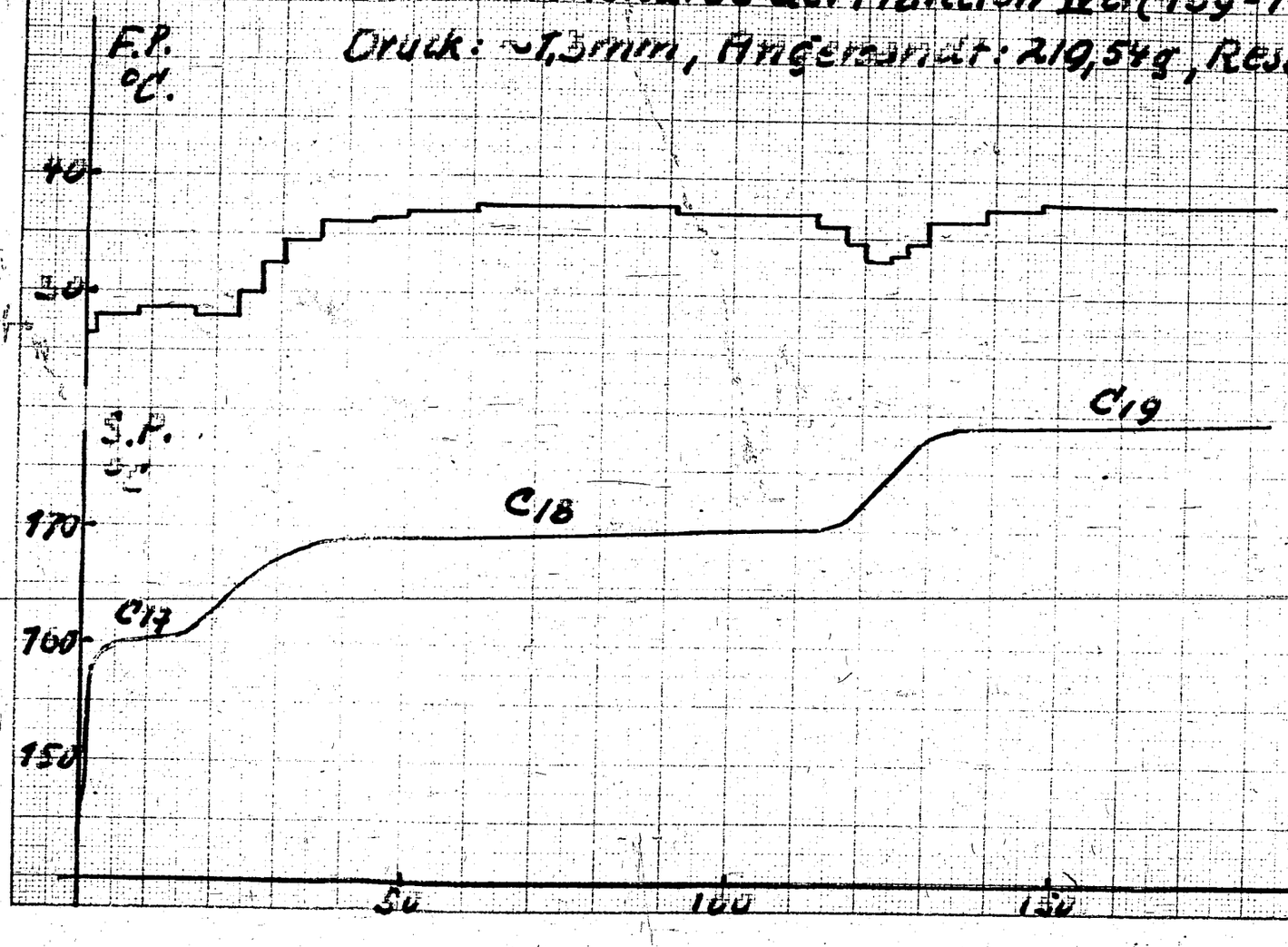
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rhein.

~~OD002497~~

00002731

Destillationskurve der Fraktion IVa (159-179°).

Druck: ~1,5mm, Angesetzt: 219,54g, Rest: 34,57g.



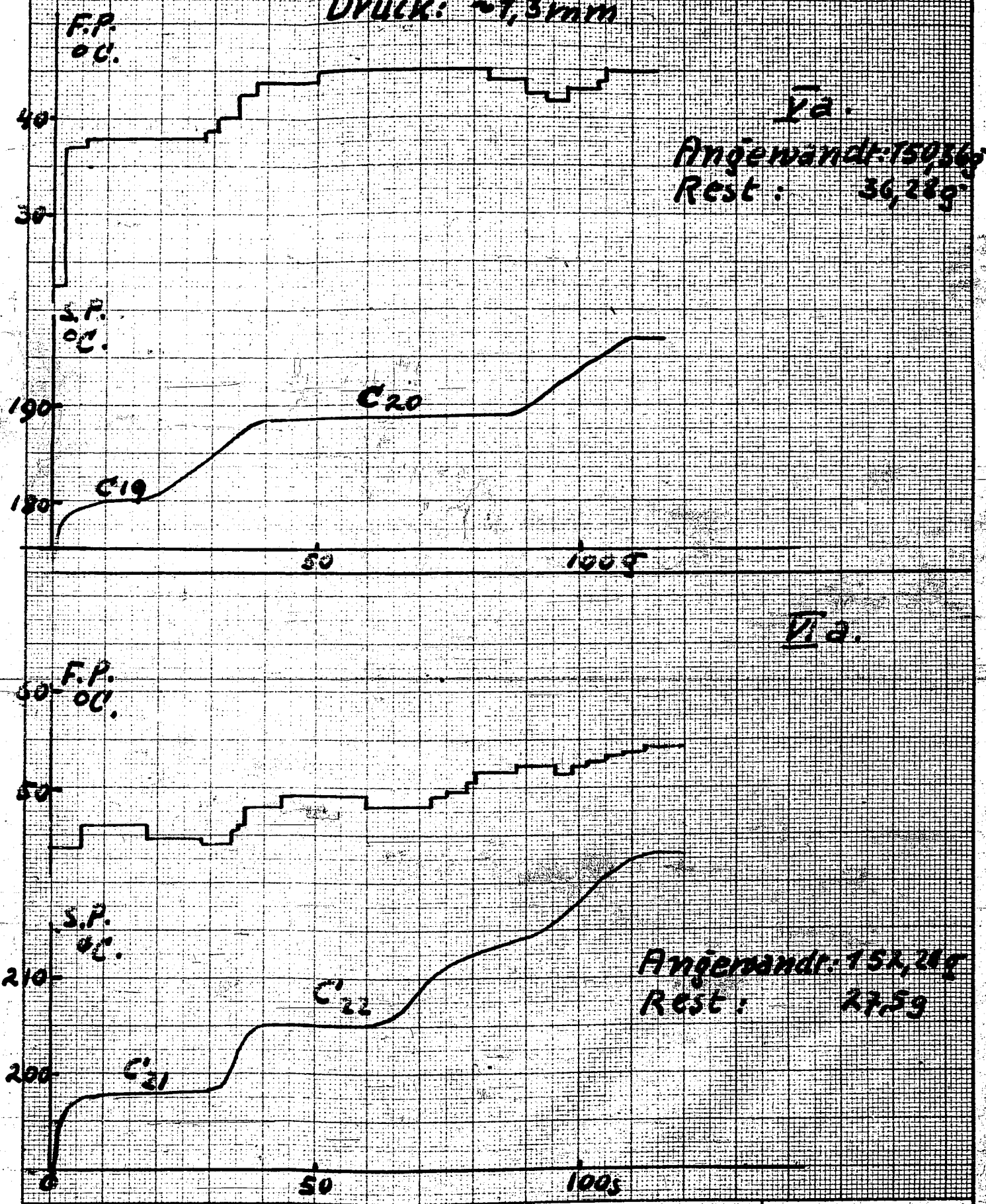
Blatt 4.

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein

2732

Destillationskurve der Fraktionen Vak.-Nr.

Druck: ~1,3 mm

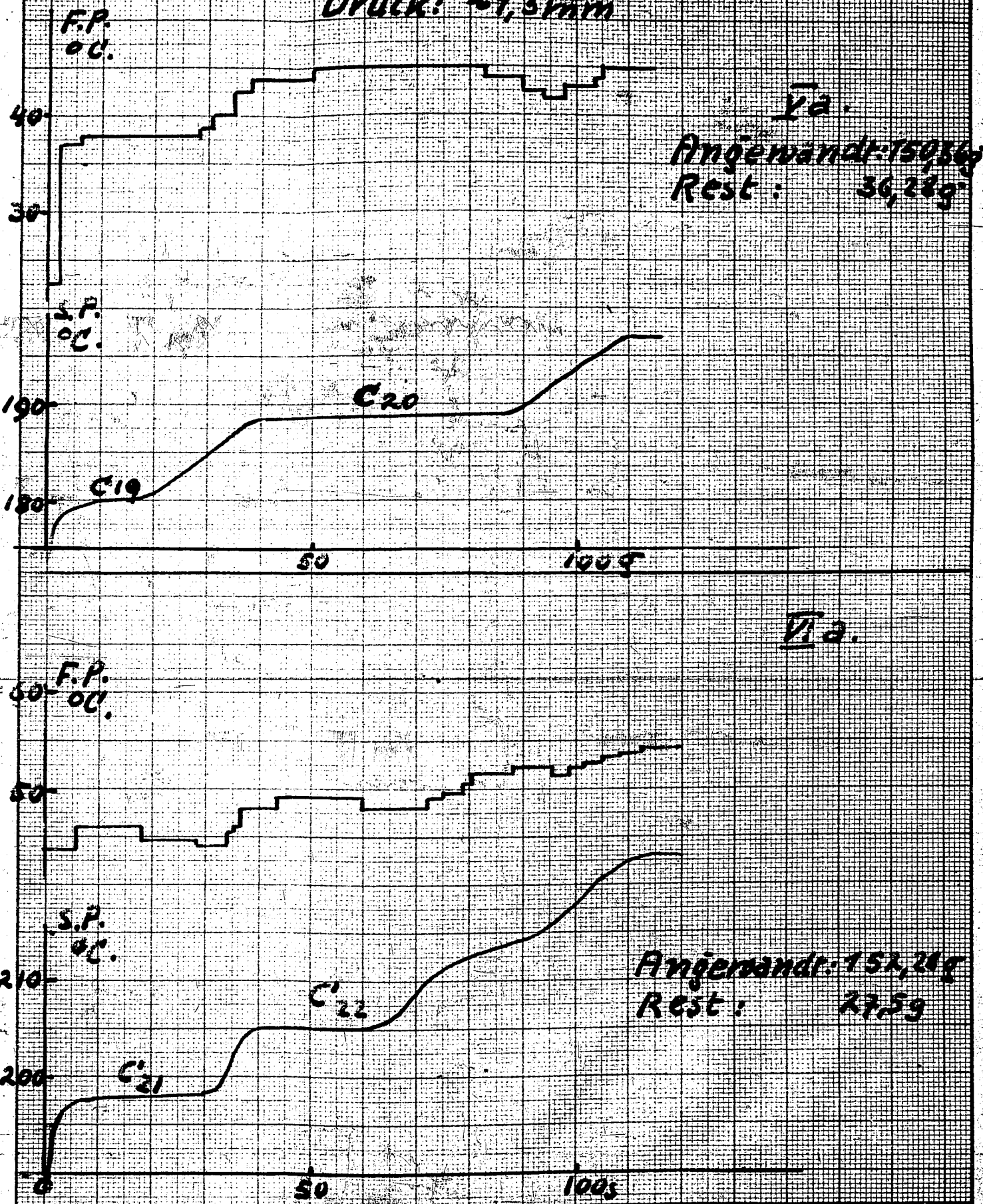


I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rhein.	Blatt 5.	

2732

Destillationskurve der Fraktionen Tau.Na.

Druck: ~1,3mm

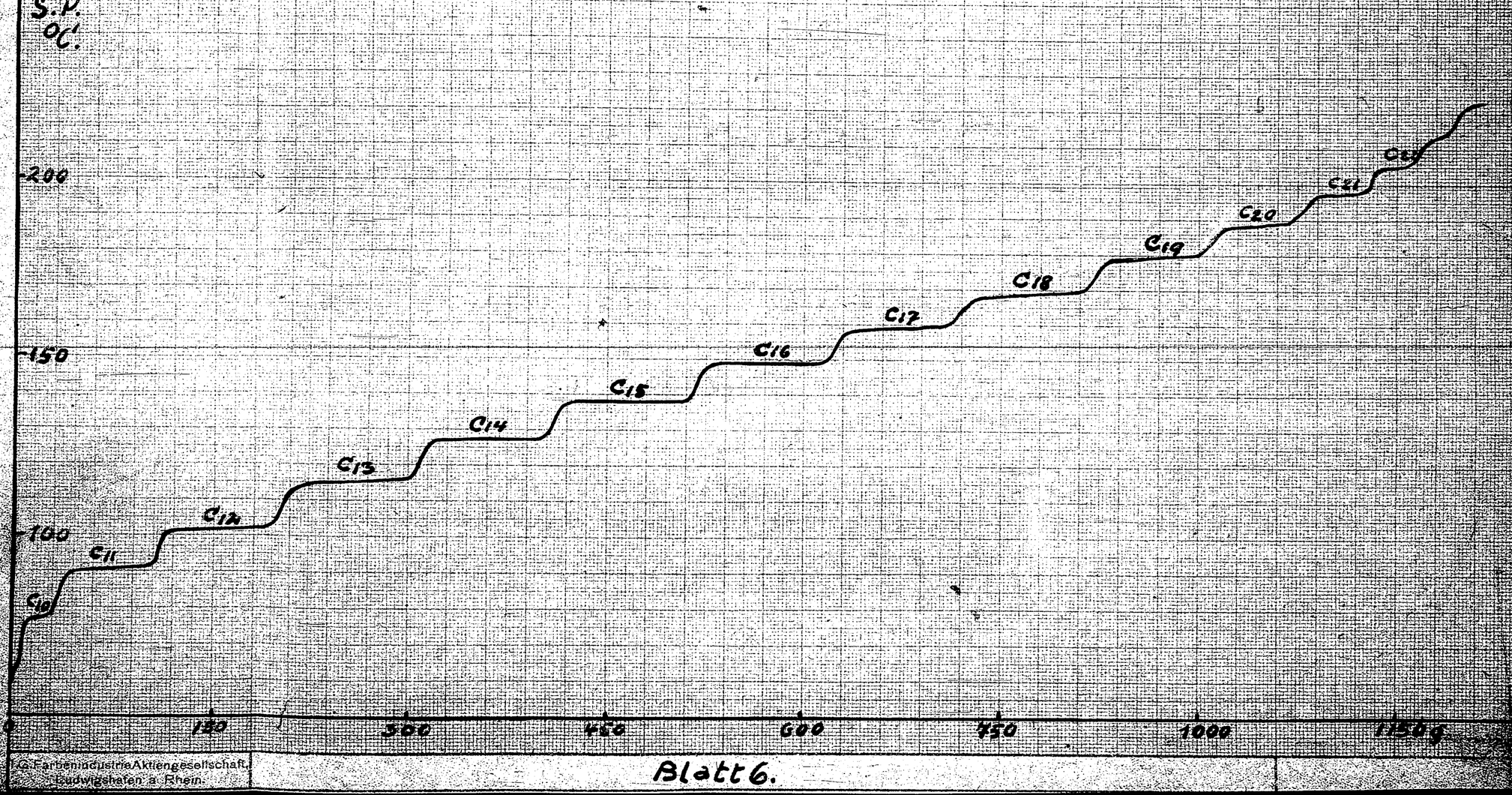


I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft. Ludwigshafen a. Rhein.	Blatt 5.	

00002733

Destillationskurve der T.T.H.-Paraffin-Seifenfettsäure-methylester.

Druck: ~1,3 mm
Angewandt: 1203 g.

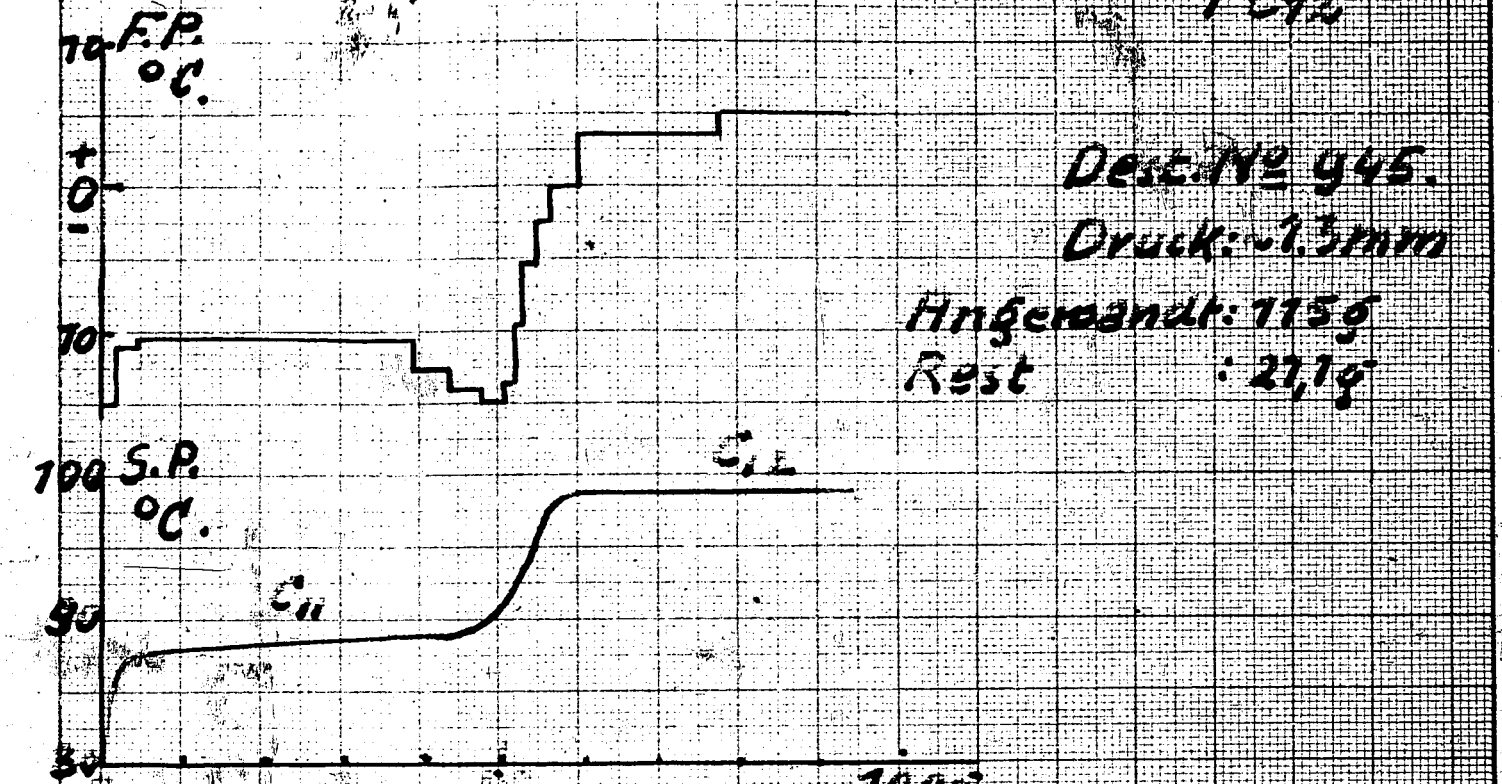


I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen a. Rhein.

Blatt 6.

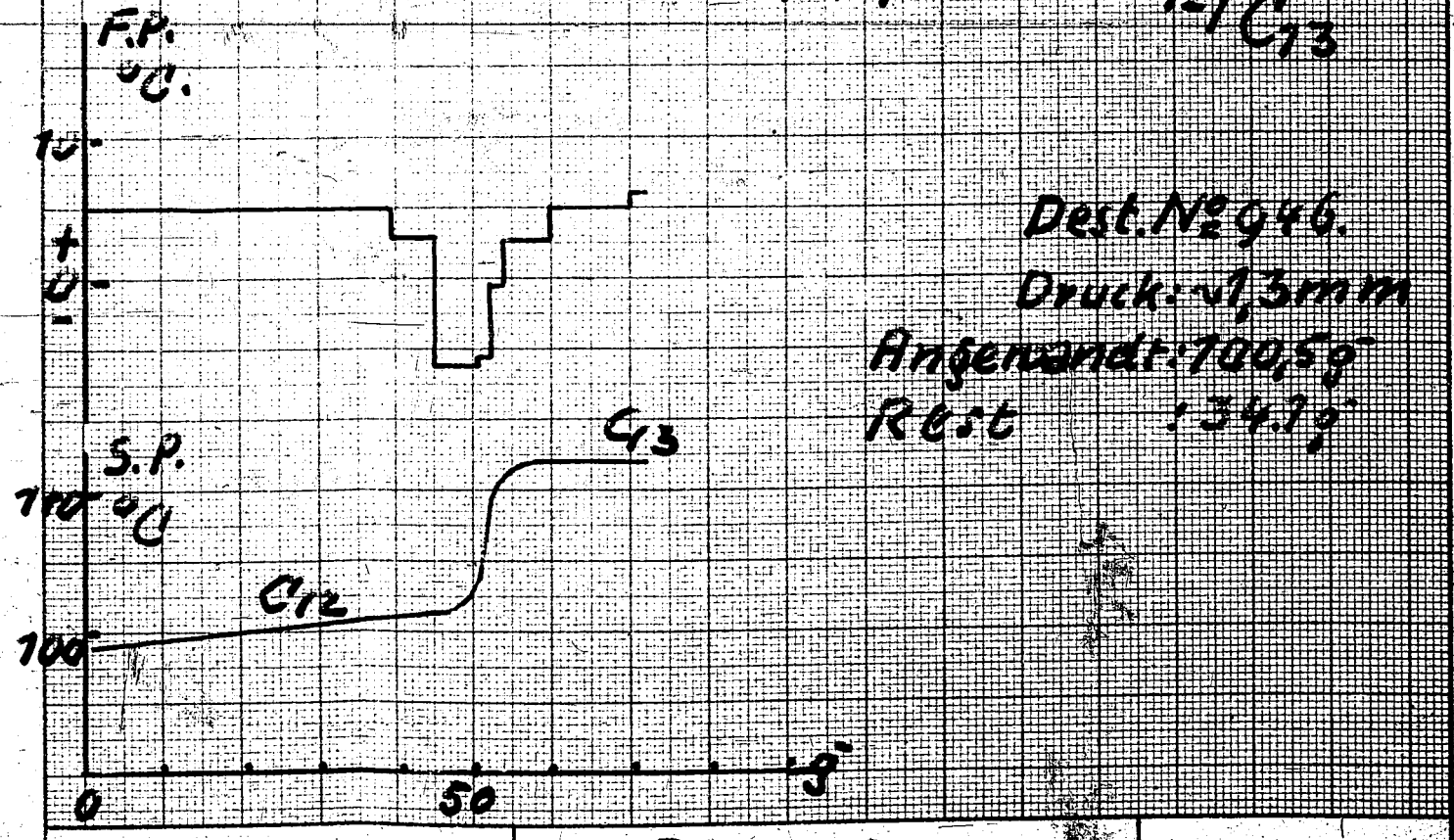
00002734

Destillation der Zwischenfraktion C_{11}/C_{12}



Dest. № 945.
Druck: ~1,5 mm
Angewandt: 115 g
Rest : 27,1 g

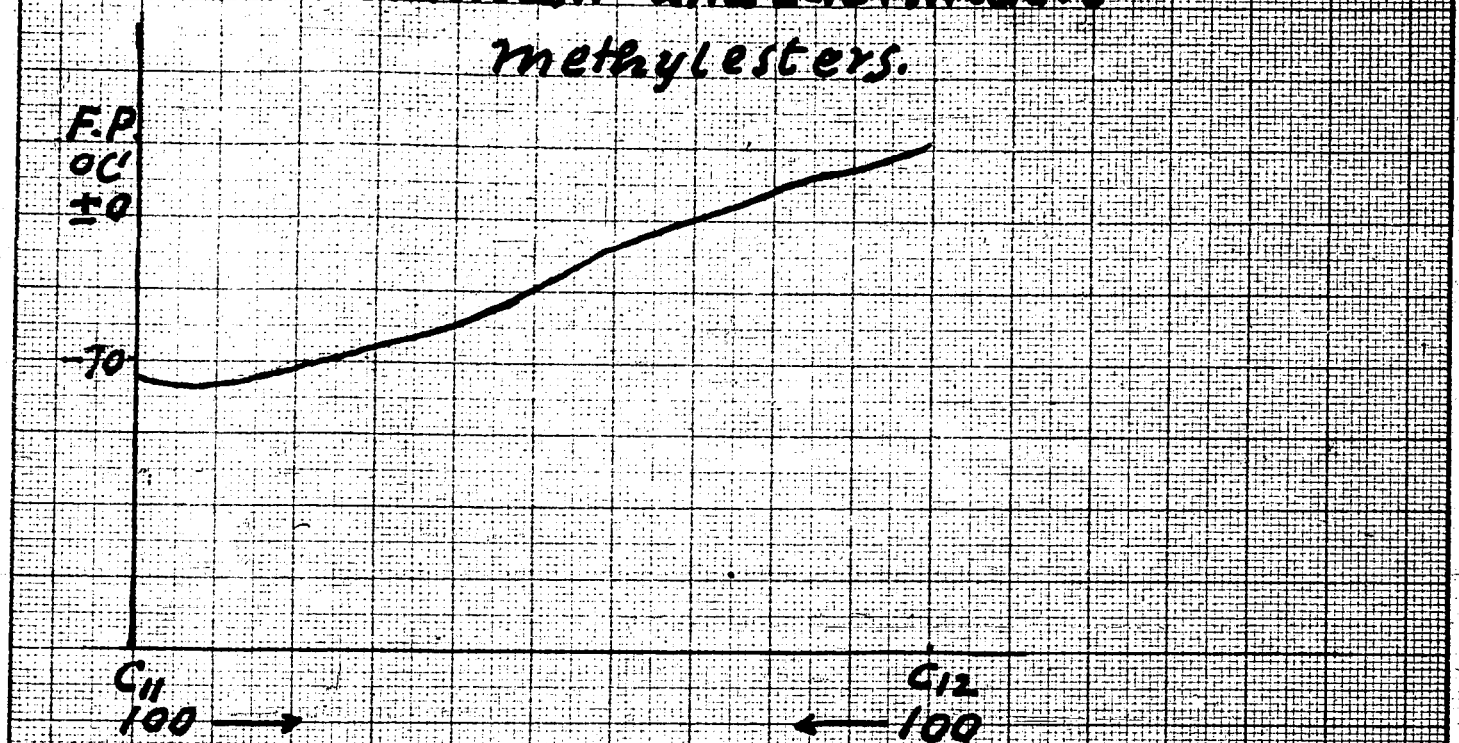
Destillation der Zwischenfraktion C_{12}/C_{13}



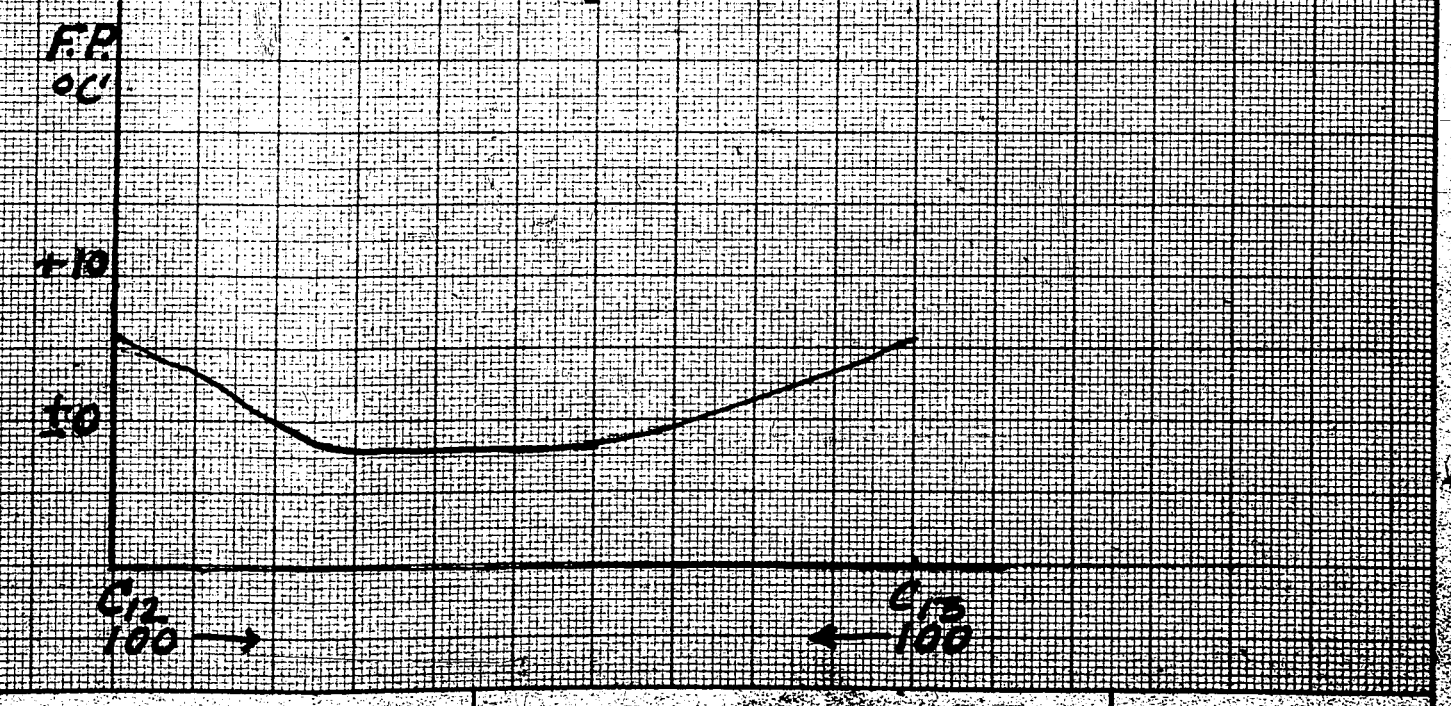
Dest. № 946.
Druck: ~1,3 mm
Angewandt: 100,5 g
Rest : 34,1 g

00002735

Mischschmelzpunktskurve des Undecan- und Laurinsäure-methylesters.



Mischschmelzpunktskurve des Laurin- und Tridecansäure-methylesters.



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rhein.

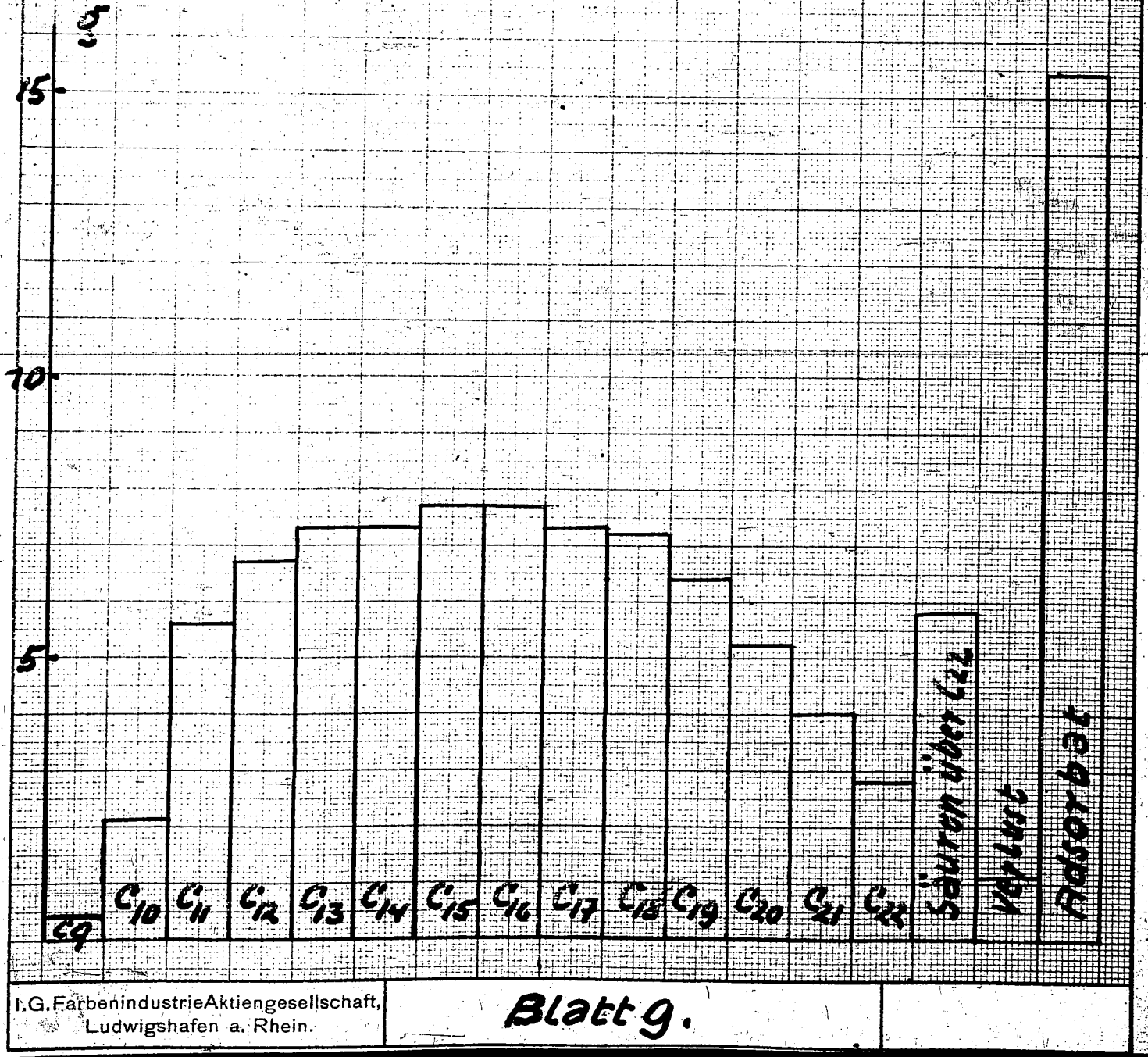
Blatt 8.

00002736

~~00002742~~

Zusammensetzung der Fettsäuren.

100g T.T.H. Seifenfettsäure
besteht aus :



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen a. Rhein.

Blatt 9.

00002737

2110

1622

Appel, Berger, Böhm, Keil

Zur Kenntnis der Fette aus Fettsäuren mit ungerader Kohlenstoffatomzahl.

3043

00002738

Es besteht Veranlassung, auf die **Rundschreiben der Werksleitung** vom 21. 5. 31 u. 13. 7. 31 betr. Spionageabwehr hinzuweisen und insbesondere darauf aufmerksam zu machen, daß

Berichte

1. nur gegen **persönliche Empfangsbescheinigung** ausgeliehen werden,
2. vom Entleiher ohne Wissen der HBS **nicht weitergegeben** werden dürfen mit Ausnahme der Berichte, welche an Betriebe zum Verbleib abgegeben wurden,
3. **streng vertraulichen Charakter** haben und daher **stets unter Verschluß** aufzubewahren sind,
4. nur im **verschlossenen Umschlag** befördert werden dürfen und
5. **nur durch die HBS vervielfältigt** werden, soweit es sich nicht um betriebseigene Berichte handelt.

Vervielfältigungen sind auf das unumgänglich notwendige Maß zu beschränken.

Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro Tel. 9461.

3287 - 3M - 386

3. [illegible] 940

00002739

Zur Kenntnis der Fette aus Fettsäuren mit ungerader Kohlenstoffatomzahl.

(Zweite Mitteilung)

von
F.Appel, G.Berger, H.Böhm, W.Keil u.G.Schiller
(Aus dem Forschungslaboratorium Oppau der I.G.Farbenindustrie A.G. Ludwigshafen a.Rhein).

Vor kurzem konnten in einer vorläufigen Mitteilung[1] Keil, Appel u. Berger den Nachweis erbringen, daß ein synthetisches Fett aus Fettsäuren nur ungerader Kohlenstoffatomzahl im Tierversuch sich wie ein natürliches[2], d.h.also ein Fett mit Fettsäuren nur gerader Kohlenstoffatomzahl verhält. Inzwischen wurde nochmals eine größere Menge eines solchen "ungeraden" Fettes hergestellt und einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Die Herstellung geschah wie früher auf dem üblichen Wege:

Cocosfettsäuren - Alkohole - Bromide - Nitrile - Fettsäuren - Glyceride. Ein Teil der erhaltenen Fettsäuren wurde fraktioniert und so die Verteilung der einzelnen Fettsäuren bestimmt. Das erhaltene - im folgenden der Kürze halber "ungerades" Cocosfett genannte - Glycerid aus unverzweigtkettigen gesättigten Fettsäuren nur ungerader Kohlenstoffatomzahl unterscheidet sich vom natürlichem Cocosfett einmal durch die um je eine CH_2-Gruppe verlängerten Fettsäuren, zum andern durch den Mangel an ungesättigten Fettsäuren, da diese bei der Hydrierung in gesättigte überführt werden. Um nun bei unseren Tierversuchen auch diesen Unterschied noch auszumerzen, wurde als weiteres Vergleichsfett aus Cocosfettsäuren ein - im folgenden der Kürze halber "resynthetisiertes" Cocosfett genanntes - Glycerid hergestellt, das nur aus geradkettigen gesättigten Fettsäuren mit gerader Kohlenstoffatomzahl besteht. Etwaige Unterschiede zwischen diesen beiden Fetten können also nur auf dem verschiedenen Aufbau der Fettsäuren beruhen.

---

1) Keil, Appel u.Berger, ~~diese Z.~~ Zeitschr. physiol. Chemie 257, I, 1939.

2) Inzwischen wurde von Jantzen und Witgert (Fette u.Seifen, 46, 563 (1939)) der Beweis erbracht, daß auch in natürlichen Fetten kleinste Mengen Fettsäuren mit ungerader Kohlenstoffatomzahl vorkommen.

Darstellung des "ungeraden" Cocosfettes.

In 10 kg Cocosfettalkohole (durch Hydrierung von Cocosfett gewonnen) wurde bei 60-80°C gasförmiger Bromwasserstoff (aus Br_2 und H_2 über Pt-Asbest bei Rotglut) eingeleitet, bis die abziehenden Gase große Mengen Bromwasserstoff enthielten. Es wurden so etwa 4 kg Brom verbraucht bei einer Versuchsdauer von 5 Stunden und einer Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs von 200 Ltr/Std. Das Bromid (13,3 kg) wurde neutral gewaschen. Der Bromgehalt betrug 27,6 %.

Zur Überführung in das Nitril wurde das Bromid in 20 kg Alkohol gelöst und bei 70° unter kräftigem Rühren stündlich 200 g Natriumcyanid zugegeben. Insgesamt wurden 6 kg Cyanid verbraucht. Es wurde im ganzen 75 Stunden lang gerührt. Eine ausgewaschene Probe des Nitrils zeigte 5,3 % N und 0,96 % Br. In die Masse ließen wir 15 kg 35 %ige Natronlauge bei 80° in mehreren Portionen zufließen und verseiften so das Nitril. Die Verseifung ist nach 48 Stunden beendigt. Da eine Probe des Produktes noch 9 % Unverseifbares enthielt, wurde die gelöste Seife mehrmals mit Benzin extrahiert. Durch Ansäuern wurden die Rohfettsäuren erhalten (8,5 kg) und zur Reinigung im Vakuum überdestilliert. (8 kg dest.Säure). Die Überführung der destillierten Säuren in die Glyceride geschah durch Erhitzen mit Glycerin in Gegenwart von Zink als Katalysator unter Abdestillieren des gebildeten Wassers. Das so erhaltene Fett wurde in der für Speisefette üblichen Weise raffiniert.

Das fertige "ungerade" Cocosfett bildet eine rein weiße Fettmasse ohne Geschmack und Geruch. Es ist bei gewöhnlicher Betrachtung von natürlichem gereinigtem Cocosfett nicht zu unterscheiden. Auch der Geruch beim Braten von Fleisch oder Kartoffeln in diesem Fett ist der gleiche wie bei Cocosfett. Das hergestellte Präparat hatte eine Säurezahl von 0,28, eine Verseifungs-Zahl von 228 und enthielt ca.0,7 % Unverseifbares (wohl Cocosfettalkohole). Der Steigschmelzpunkt lag bei 37,2°C.

Target

3043 -3074.02

Um die Kettenlänge der Fettsäuren zu ermitteln, wurde eine Probe der Fettsäuren mit Methylalkohol verestert. Die Methylester wurden in einer gut wirksamen Laboratoriumskolonne destilliert. Die Kolonne besaß die Abmessungen der von Longenecker[1] beschriebenen Apparatur;

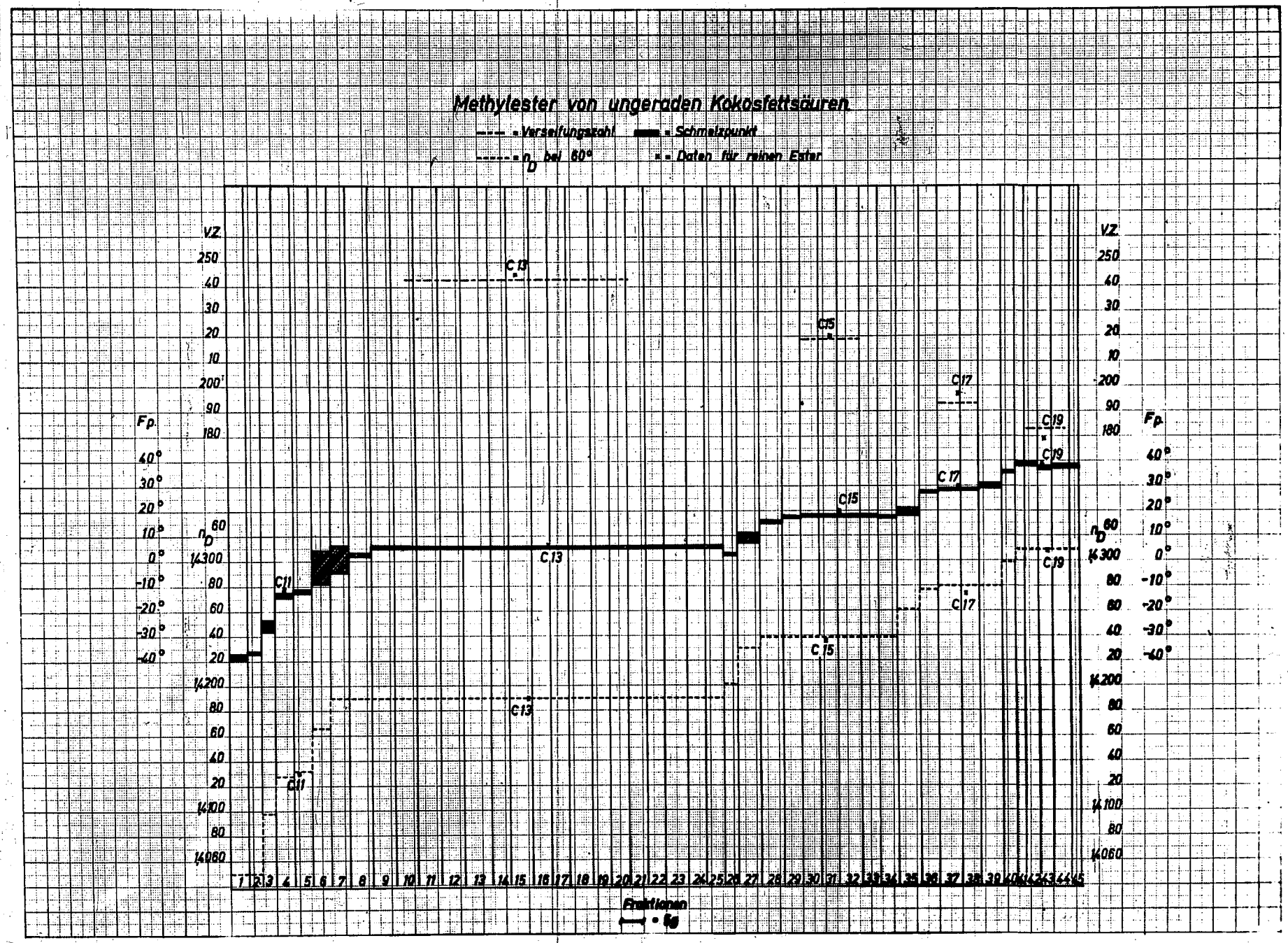
1) Longenecker, Journ.Soc.chem.Ind. 56, 199 T (1937).

00027241

Methylester von ungeraden Kokosfettsäuren

---- = Verseifungszahl ▬▬ = Schmelzpunkt

------ = n_D bei 60° ▪ = Daten für reinen Ester



00002742

edoch war der Heizmantel abgeändert, ferner besaß die Kolonne regel-
aren Rücklauf.

00 g Methylester wurden bei ca. 0,2 mm Hg in 45 Fraktionen (und Rück-
tand) zerlegt. Von jeder Fraktion wurde der Brechungsindex (n_D^{60}) und
er Schmelzpunkt bestimmt. Die Destillation dauerte 18 Stunden.
ie Ergebnisse sind in der Kurve 1 dargestellt.

araus kann man die Zusammensetzung des "ungeraden" Cocosfettes wie
olgt ablesen:

					Fp. der reinen Ester	n_D^{60}
ettsäuren	C_{11}	ca. 8 g	= 4 %	-	-	-
	C_{11}	12 g	= 6 %	$C_{12}H_{24}O_2$	- 11 °	1,4130
	C_{13}	91 g	= 45 %	$C_{14}H_{28}O_2$	+ 5,5°	1,4190
	C_{15}	42 g	= 21 %	$C_{16}H_{32}O_2$	+ 19 °	1,4235
	C_{17}	20 g	= 10 %	$C_{18}H_{36}O_2$	+ 30 °	1,4273
C_{19}	u.Rückstand	28 g	= 14 %	$C_{20}H_{40}O_2$	+ 39 °	1,4308

er Destillationsrückstand enthielt im wesentlichen Nonadecansäure.
ie Reinheit der einzelnen Fraktionen ist aus der Schmelzpunktskurve
nd den Kennzahlen zu ersehen. Eingetragen sind die Schmelzintervalle
nd die Brechungsindices bei 60° (D-Linie). Zum Vergleich sind die
erte der reinen Methylester oben angegeben.

"Resynthetisiertes" Cocosfett.

atürliches Cocosfett wurde verseift, die Seife mit Säure wieder ge-
palten und die erhaltenen Cocosfettsäuren überdestilliert. In den
ettsäuren waren keine Sterine mehr nachzuweisen. Die Fettsäuren wur-
en mit Glycerin und Zink - wie oben beschrieben - wieder verestert.
as fertige Glycerid wurde mit Nickel auf Kieselgur als Katalysator
ydriert, bis die Jodzahl 0,2 betrug, und das Fett wie üblich raffi-
iert.

as "resynthetisierte" Cocosfett bildet eine rein weiße Fettmasse
hne Geruch oder Geschmack. Es enthält noch ca. 0,25 % Unverseifbares
wohl Cocosfett-Alkohole) und hat einen Steigschmelzpunkt von 29,8°C
nd eine Verseifungszahl von 259.

Fütterungsversuche an wachsenden Ratten.

Männliche zahme Ratten im Gewicht von ca.50 g wurden mit einer Futtermischung aus Casein, Reisstärke, Cenovis-Vitaminhefe und vitaminisiertem Fett (s.u.) unter Zusatz von Salzmischung und frischem Spinat gefüttert. Um den Tieren das Auslesen der Futterbestandteile unmöglich zu machen, wurden Casein, Reisstärke, Hefe und Salzmischung homogen vermischt und mit dem geschmolzenen Fett sowie dem gemahlenen Spinat angeteigt. Zur Homogenisierung war das Ganze nochmals durch die Fleischmaschine gedreht worden. Man erhält auf diese Weise eine plastische, hellgrüne Futtermasse, in der Einzelbestandteile kaum noch zu erkennen sind. Dieses Gemenge wurde dann mittels einer Presse zu 10-15 cm langen und 1,4 cm dicken Stangen geformt. Zur Fütterung kamen diese Stangen in das nebenstehend abgebildete Futtergefäß, welches das Verstreuen des Futters durch die Tiere verhinderte. Die Tiere selbst saßen einzeln in Glasgefäßen (20 cm Durchmesser u.20 cm Höhe) auf einem weitmaschigen Drahtnetz über Sägespänen. Das Drahtnetz verhinderte die bei Ratten so lästige Koprophagie.

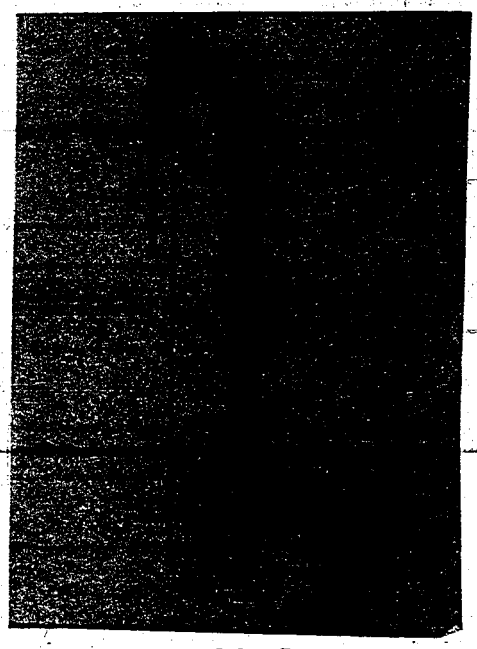
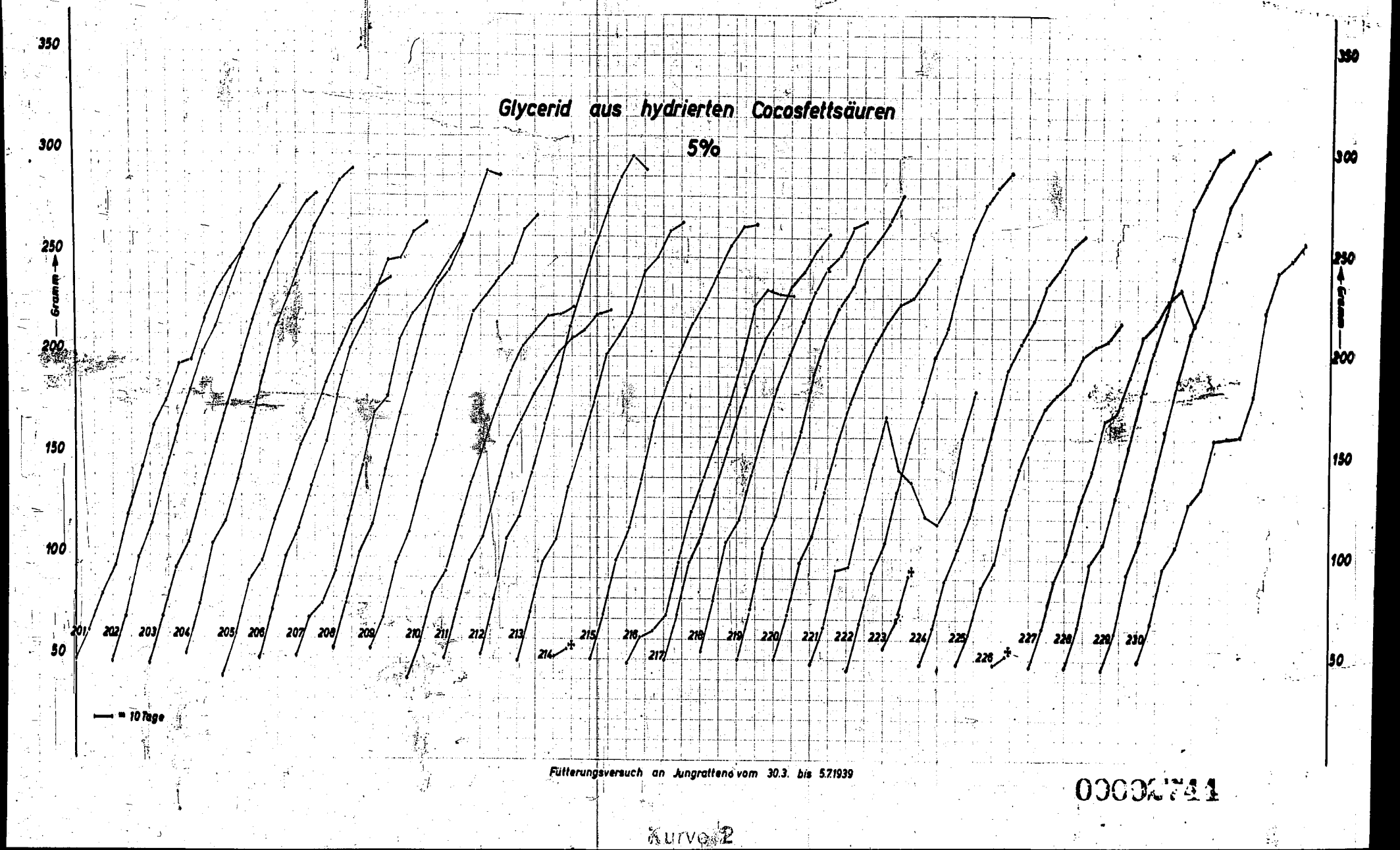


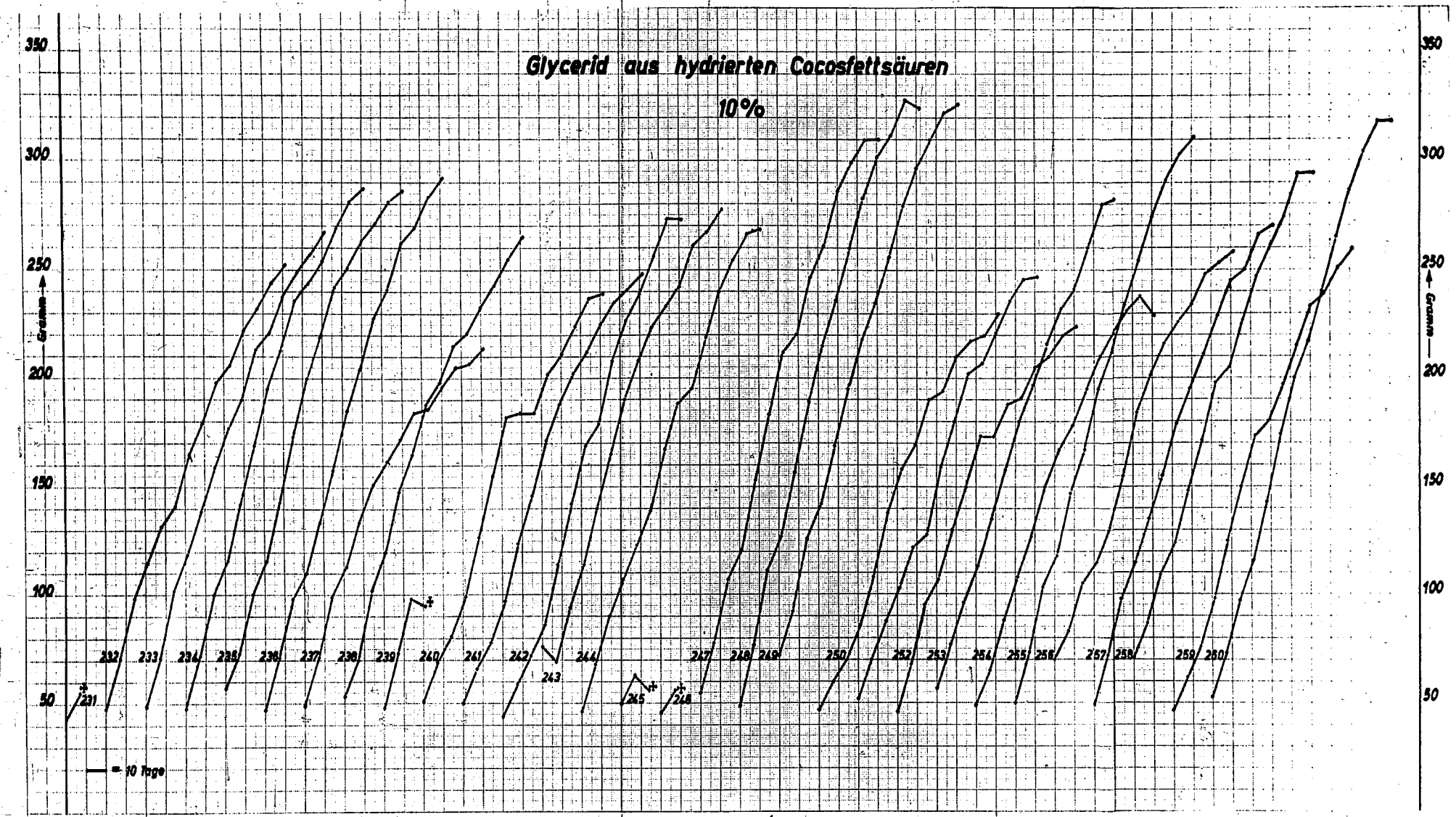
Abb.1.

Zur Fütterung wurde täglich frisches Futter und frisches Wasser gegeben. Die Futtermenge war so bemessen, daß die Tiere immer einen Teil davon übrigließen, der für je 10 Tiere täglich zurückgewogen wurde. Einmal in der Woche wurden die Tiere gewogen. Die einzelnen Fette wurden in drei Konzentrationen verabreicht und zu diesem Zweck Futtermischungen hergestellt, die berechnet auf die Trockensubstanz rund 5, 10 und 20 % Fett enthielten. Wegen des wechselnden Wassergehaltes des Spinates bezogen wir die Fettprozente auf Trockensubstanz. Soweit der genaue Fettgehalt zur Berechnung der Resorption erforderlich war, wurde er analytisch bestimmt. Die Zusammensetzung der einzelnen Futtermischungen war folgende:



Fütterungsversuch an Jungratten vom 30.3. bis 5.7.1939

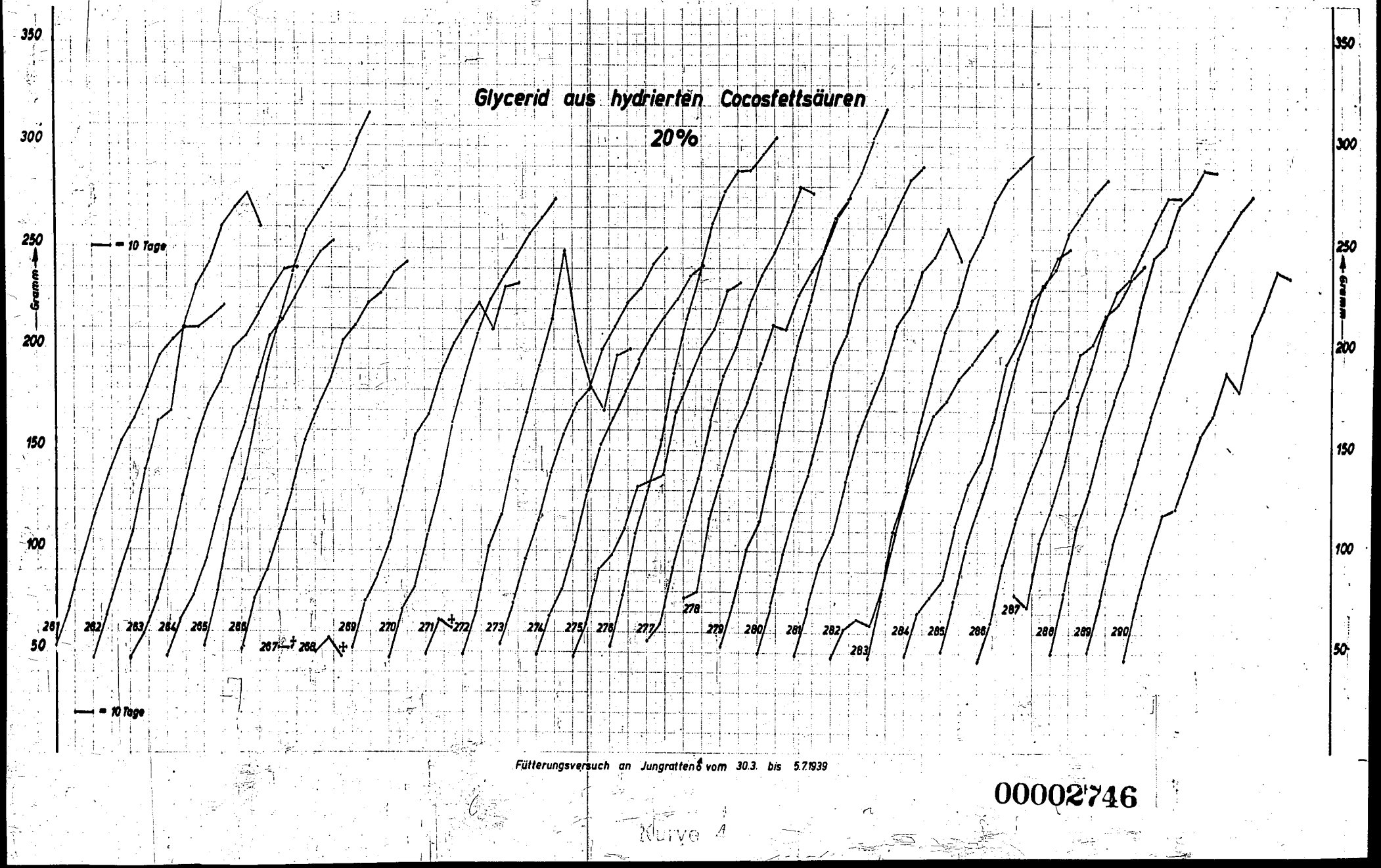
Kurve 2



Fütterungsversuch an Jungratten ♂ vom 30.3. bis 5.71939

00002745

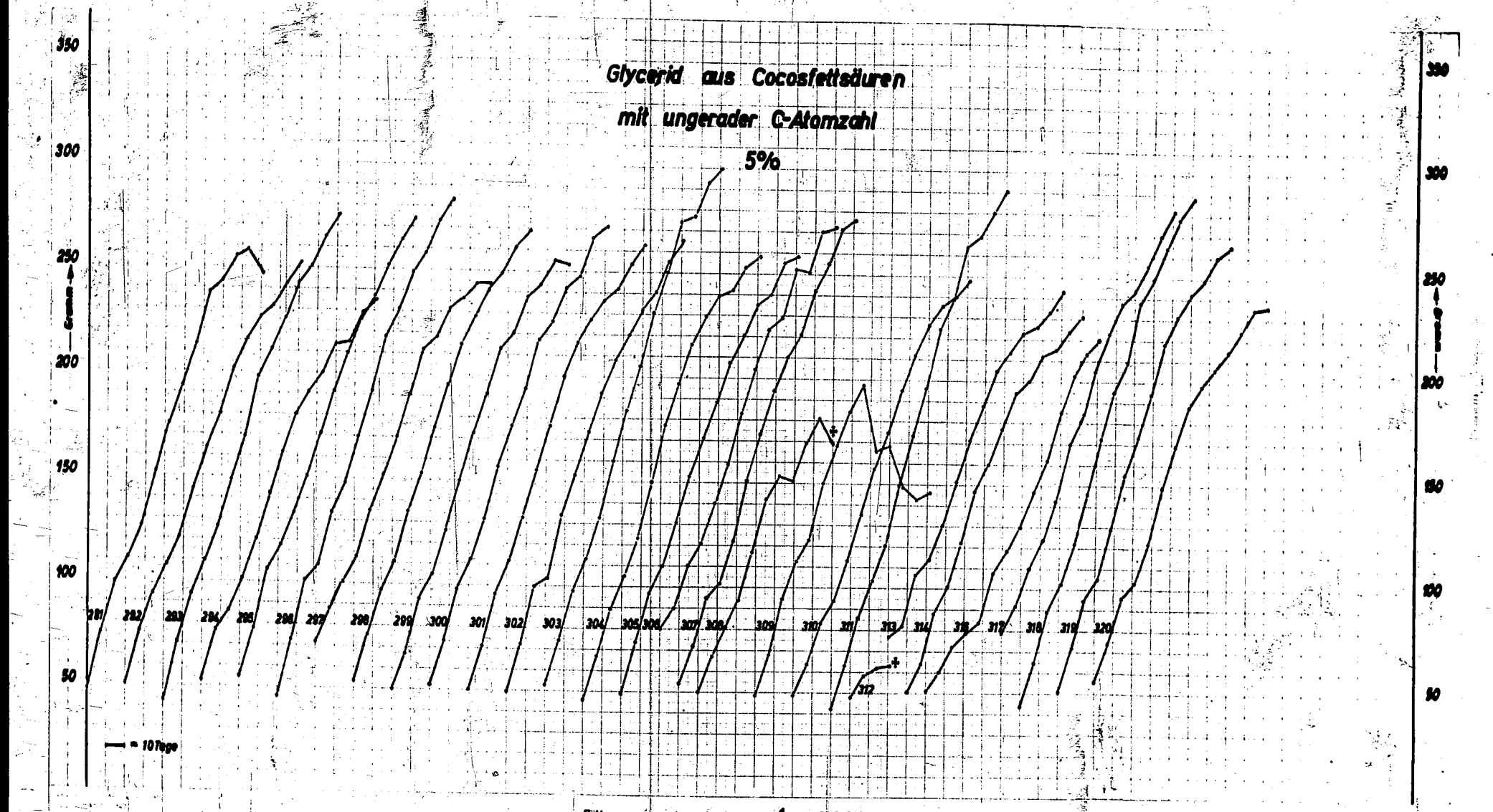
Kurve 3



Fütterungsversuch an Jungratten ♂ vom 30.3. bis 5.7.1939

00002746

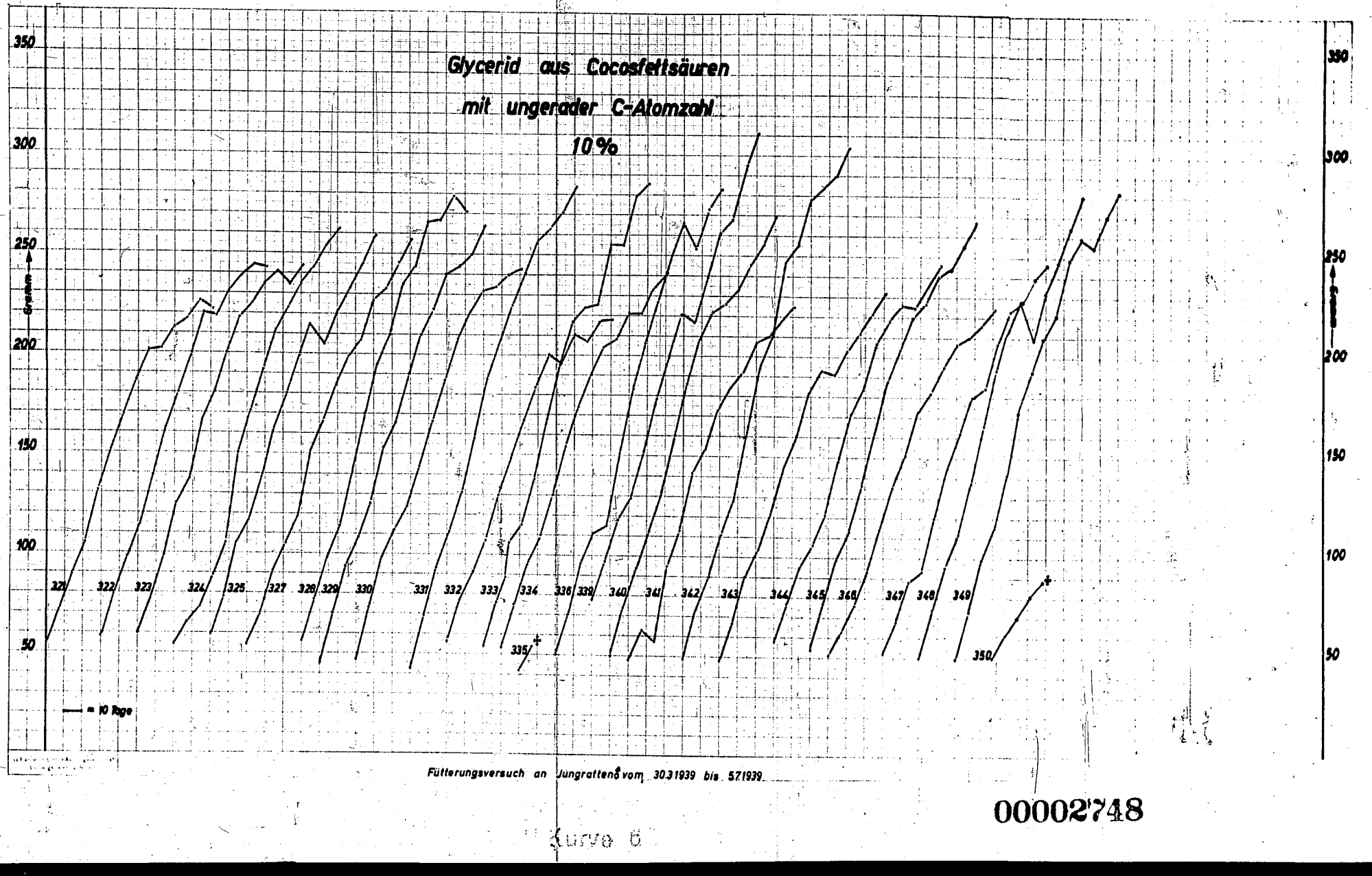
Kurve A



Fütterungsversuch an Jungratten♀ vom 30.3.1939 bis 5.7.1939

Kurve 5

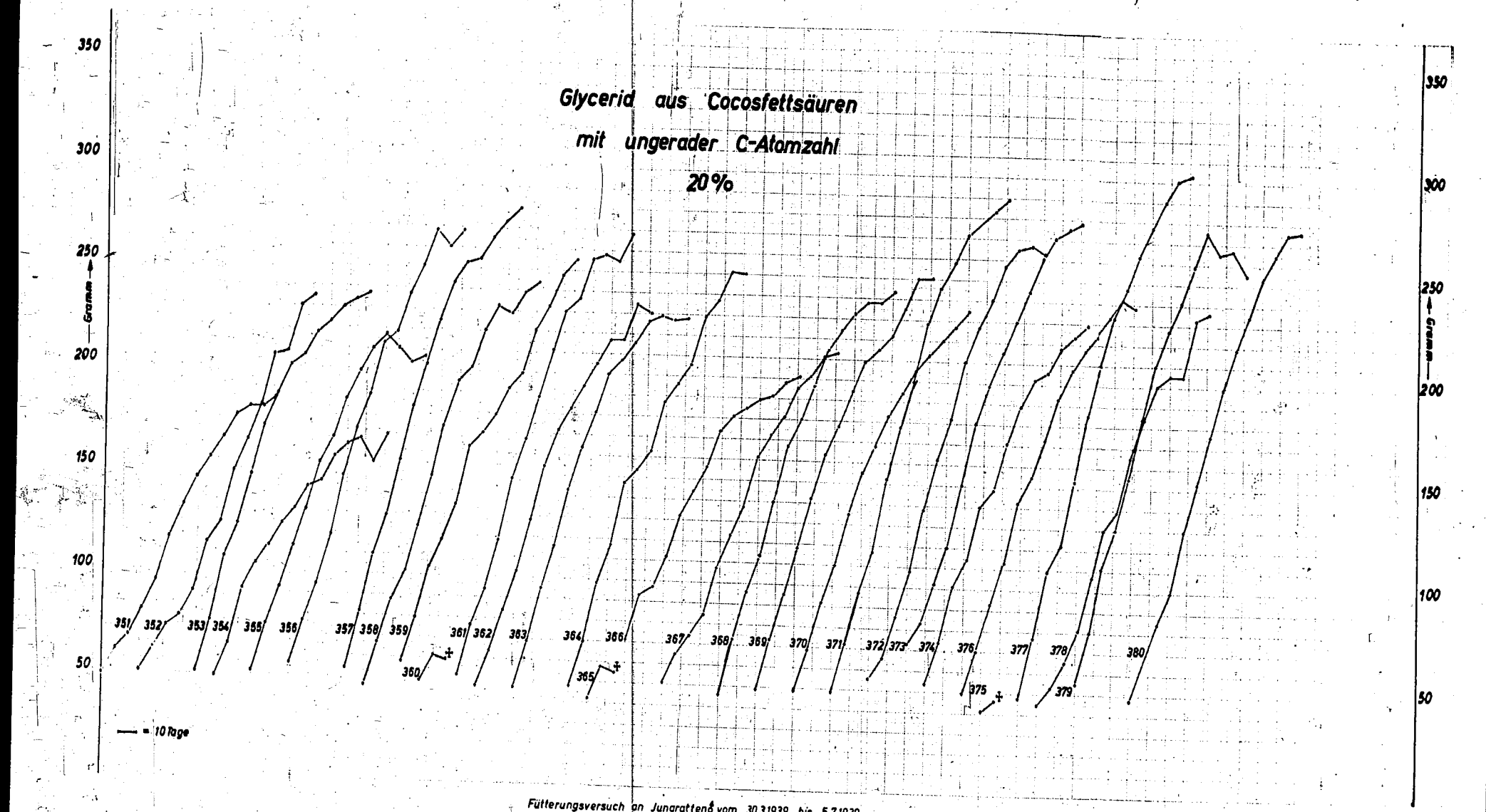
00002747



Fütterungsversuch an Jungratten♂ vom 30.3.1939 bis 5.7.1939

00002748

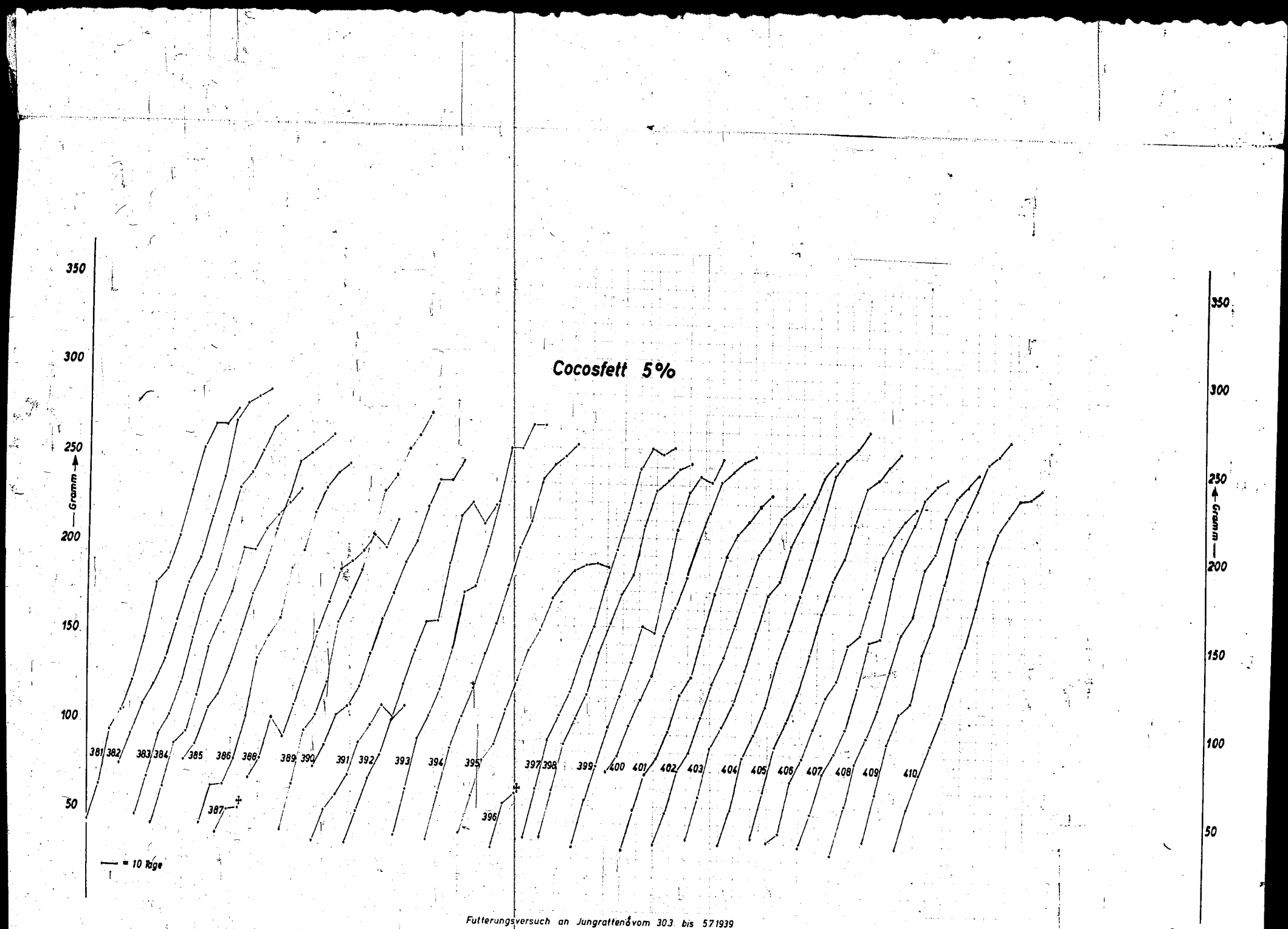
Kurve 6



Fütterungsversuch an Jungratten ♂ vom 30.3.1939 bis 5.7.1939.

Kurve 7

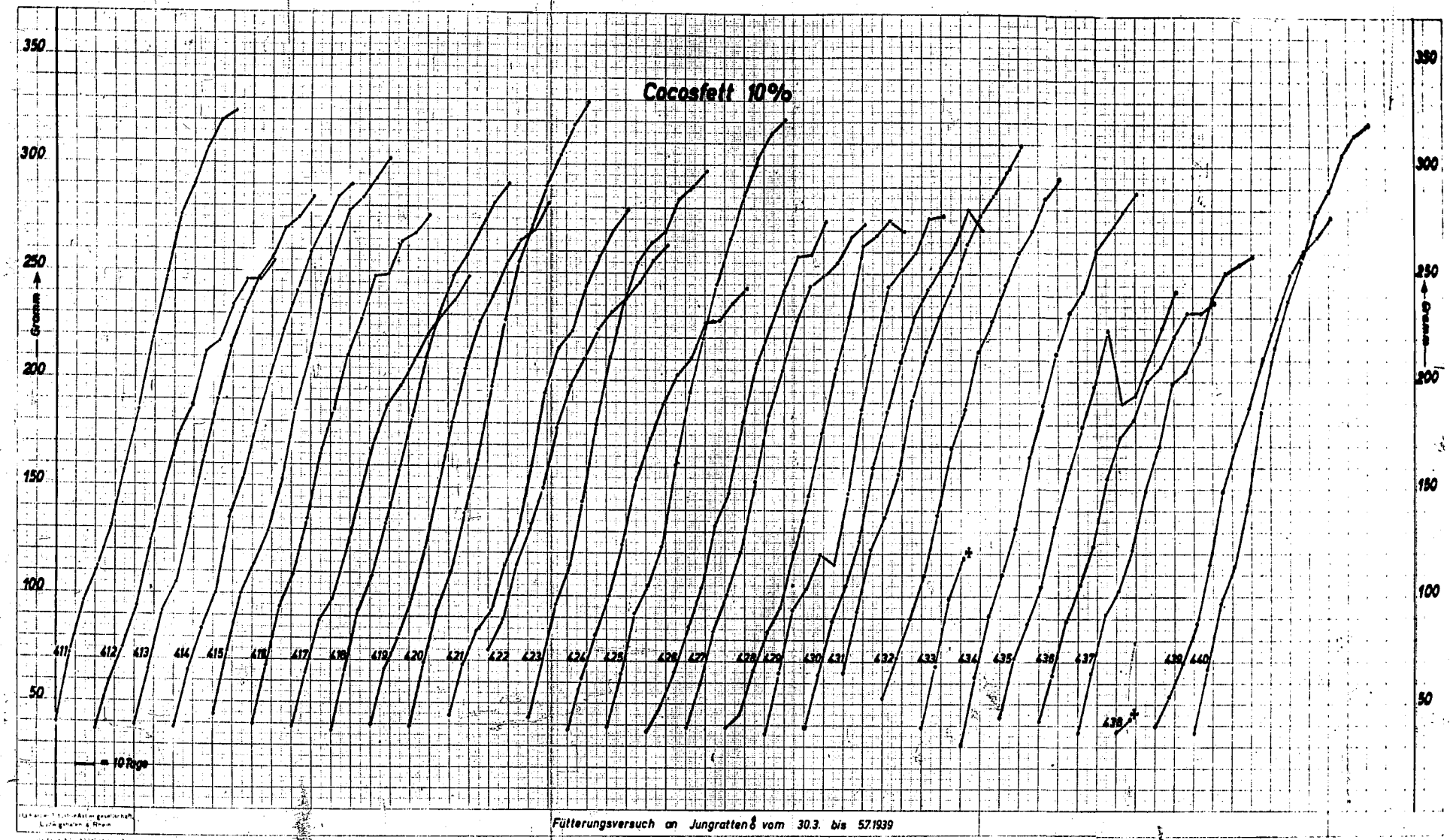
00002749



Futterungsversuch an Jungratten ♂ vom 30.3. bis 5.7.1939

Kurve 8

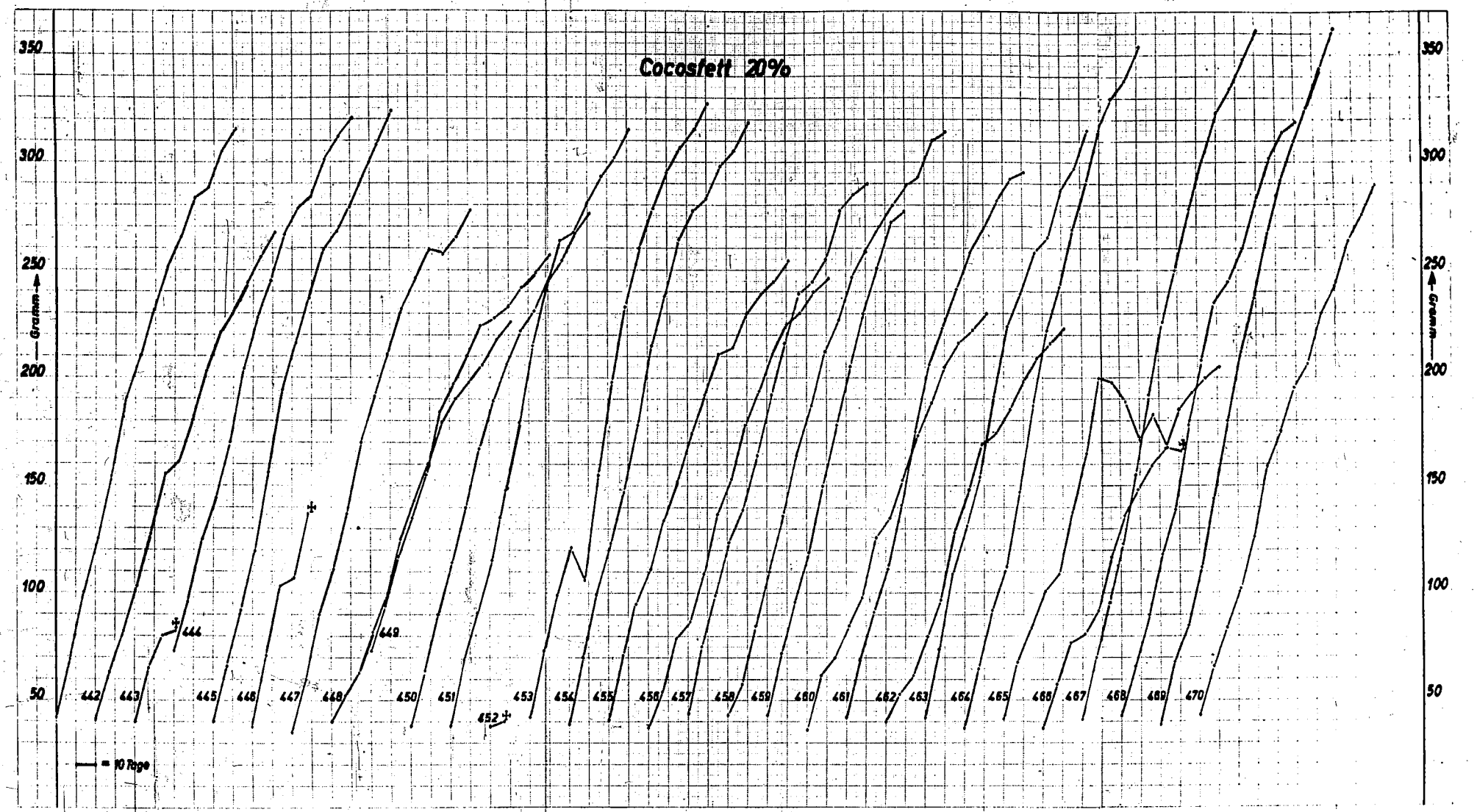
00002750



Fütterungsversuch an Jungratten ♂ vom 30.3. bis 5.7.1939

Kurve 5

00002751



Fütterungsversuch an Jungratten vom 30.3. bis 5.71939

00002752

	5 % Fett	10 % Fett	20 % Fett
Casein	20	20	20
Reisstärke	56	51	41
Fett	5	10	20
Cenovis-Vitamin-Hefe	10	10	10
Salzmischung[1)]	4	4	4
Spinat frisch[2)]	50	50	50

Das "ungerade" und das "resynthetisierte" Cocosfett wurden vor dem Mischungsansatz noch vitaminisiert; in 500 g Fett gaben wir 2,15 ccm Vogan und 5 g Walnußöl.

Nach der vorstehenden Futterzusammenstellung und den 3 zu vergleichenden Fetten wurden nun folgende neun Fütterungsgruppen mit je 30 Tieren zusammengestellt:

1. "Resynthetisiertes" Cocosfett 5 %
2. " " 10 %
3. " " 20 %
4. "Ungerades" Cocosfett 5 %
5. " " 10 %
6. " " 20 %
7. Natürliches Cocosfett 5 %
8. " " 10 %
9. " " 20 %

Das Ergebnis der sich über drei Monate erstreckenden Fütterung zeigen die folgenden Wachstumskurven 2 - 10.

Wie aus den Kurven eindeutig hervorgeht, besteht zwischen den 3 Fetten bei den verschiedenen Konzentrationen kein Unterschied. Weiter ergibt sich aus den Kurven, daß es sich bei dem verwendeten Rattenstamm um ein gut ausgewähltes, schnellwüchsiges Tiermaterial handelt, das bei der synthetischen Nahrung eine hervorragende Wuchsfreudigkeit zeigte. Die Tiere selbst zeigten während des Versuchs keine krankhaften Erscheinungen. Die Zahl der im Versuch eingegangenen Tiere war gering; für die Beurteilung war sie bedeutungslos, da diese Ratten

---

1) Hubbel, Mendel u.Wakemann, J.nutrit. 14, 273 (1937).
2) Spinat enthält ca.90 % Wasser.

alle zu Beginn des Versuches starben. Der Tod dieser Tiere war wohl eine Folge der Futterumstellung und betraf alle Gruppen gleichstark.

Da zwei unserer Versuchsgruppen nur mit völlig gesättigten Fetten ("resynthetisiertes" bzw. "ungerades" Cocosfett) gefüttert wurden, war es interessant, die Eigenschaften des abgelagerten Körperfettes der Ratten kennenzulernen. Nach Versuchen von Skraup[1], Striek u. Schorn werden gesättigte Fette wohl resorbiert, aber im Organismus nur in Gegenwart ungesättigter Fette verbrannt, wofür diese Autoren die Anwesenheit von über 10 % ungesättigter Fette für erforderlich halten. Bei unseren Versuchen sind im "resynthetisierten" und "ungeraden" Cocosfett bestimmt keine ungesättigten Fettsäuren vorhanden. Kleine Mengen ungesättigter Fettsäuren erhielten die Tiere aus den einzelnen Futterkomponenten (Casein 1,0%, Hefe 3 %, Spinat 0,1 % Fett, Vogan und Walnußöl). Daraus errechnet sich für die einzelnen Futtermischungen: 5 % = 0,62g, 10 % = 0,69g und 20 % =0,83g Fett aus den Futterkomponenten. Unter der Annahme, daß diese Fette nun zur Hälfte aus ungesättigten Fetten bestehen, ergibt sich, daß unsere Fette für die drei Futtermischungen 5,5, 3,3 u. 2,0 % ungesättigter Anteile enthielten. Dabei ist die Annahme von 50 % ungesättigtem Fett für das Casein ~~und Hefefett~~ sicher sehr reichlich bemessen.

Wenn nun die Anwesenheit von ungesättigten Fettsäuren die von den genannten Autoren angenommene Rolle tatsächlich spielt, so müssen unsere Versuchstiere große Mengen von gesättigtem Depotfett abgelagert haben, das im Hungerstoffwechsel nicht mobilisiert werden kann (Schorn[2]). Wir haben deshalb die Hälfte der Versuchstiere nach Abschluß der Fütterung getötet und das abgelagerte Körperfett bestimmt; die restlichen Tiere ließen wir bis zum Tode hungern. Zur Fettbestimmung wurden die Tiere mit 5 n KOH unter Stickstoff vollständig aufgeschlossen und die Fettsäuren nach Kumagawa u.Suto[3] bestimmt. Die Petrolätherlösungen der Fettsäuren wurden unter sauerstofffreiem Stickstoff eingedampft.

1) Diese Z. Ztschr. physiol. Chemie 259, 1 (1939).
2) Josef Schorn, Inaug.-Dissertation Würzburg 1935.
3) Kumagava u.Suto, Biochem.Z. 8, 337 (1908).

00002755

Tabelle 1.

Depotfett und dessen Jodzahlen nach Abschluß der Fütterung.

Gruppe	Zahl der Tiere	Tier-gewicht g	1) Fettsäuren g	Fettsäuren pro 100 g Ratte	Jod-zahl
1. "Resynth" Cocosfett 5 %	14	3207	427,7	13,2	51,8
2. " " 10 %	13	3212	453,8	14,1	44,3
3. " " 20 %	13	3113	413,5	13,3	37,6
4. "Ungerad" Cocosfett 5 %	13	3043	452,5	14,9	49,2
5. " " 10 %	12	2828	280,4	9,9	43,1
6. " " 20 %	12	2715	320,5	11,8	35,1
7. Natürl. Cocosfett 5 %	13	3013	361,2	12,0	50,4
8. " " 10 %	14	3631	461,1	12,7	44,6
9. " " 20 %	13	3547	593,7	16,7	37,9

Die Tabelle zeigt, daß bei allen Gruppen große Mengen Depotfett abgelagert wurden. Mit steigender Fettgabe fällt, wie zu erwarten war, die Jodzahl der Fettsäuren, doch ist sie für alle drei Fette in den entsprechenden Gruppen gleich. Trotz der vollkommen gesättigten Fette hält sich die Jodzahl der Fettsäuren immer noch um 40.

Tabelle 2.

Depotfett und dessen Jodzahlen nach dem Hungern.

Gruppe	Zahl der Tiere	Ratten g	Fettsäuren g	Fettsäuren pro 100 g Ratte	Jodzahl der Fettsäuren
1. "Resynth" Cocosfett 5 %	13	1903	16,2	0,85	107,9
2. " " 10 %	13	1796	15,1	0,85	93,9
3. " " 20 %	14	1990	29,3	1,47	95,1
4. "Ungerad" Cocosfett 5 %	14	1924	15,3	0,80	98,0
5. " " 10 %	13	1719	8,7	0,51	98,0
6. " " 20 %	15	1895	12,4	0,65	84,2
7. Natürl. Cocosfett 5 %	15	1906	11,7	0,61	80,3
8. " " 10 %	14	2122	21,2	1,00	82,4
9. " " 20 %	14	2091	17,3	0,83	101,2

Es zeigt sich also, daß beim Hungern, das gespeicherte Depotfett vollständig verbrannt wird. Das noch verbleibende Fett der Tiere - in dem selbstverständlich das gesamte Organfett angereichert ist - zeigt einen starken Anstieg der Jodzahl. Demnach müssen wir schließen, daß

1) Ohne Leber und Gehirn, die gesondert aufgearbeitet werden.

00002756



Abb. 2

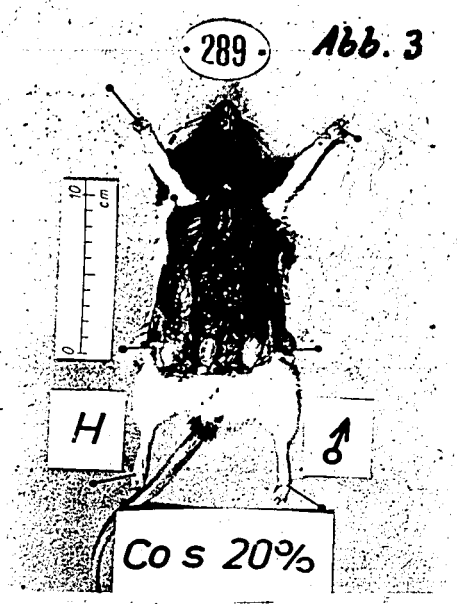


Abb. 3

„Resynthetisiertes Cocosfett"





Abb. 5

„Ungerades Cocosfett"



Abb. 6

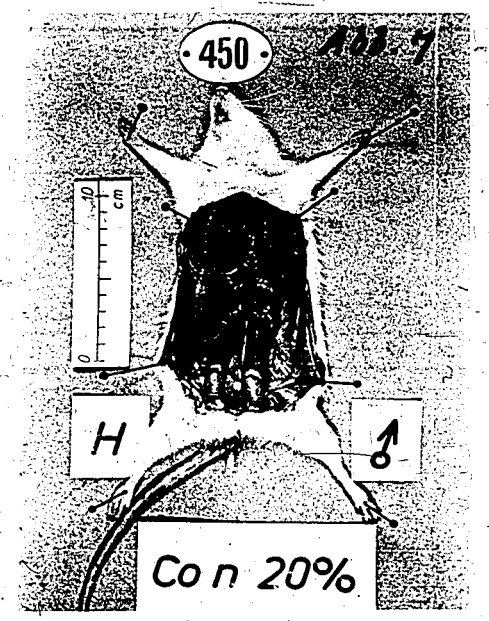


Abb. 7

„Natürliches Cocosfett"



00002757

vor dem Hungern

nach dem Hungern

im Hungerzustand die gesättigten Fette schneller mobilisiert und abgebaut werden.

Die beigefügten Abbildungen 2 - 7 zeigen für die Gruppen "resynthetisiertes", "ungerades" und natürliches Cocosfett 20 % je ein Tier im Normal- und Hungerzustand. (Für die restlichen Gruppen war das Bild das gleiche.)

Resorption der Fette.

a) Resorption bei der Ratte.

Bei den im Fütterungsversuch stehenden Ratten wurde die Resorption im Trockenkot bestimmt. Wir haben zur Vereinfachung und, um einen guten Mittelwert zu erhalten, zehn Tage lang den Kot von jeweils 10 Tieren zusammengefaßt. Die Fettbestimmung im Kot wurde auch hier nach Kumagava u.Suto (a.a.O.) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 3

Gruppe	Futter: Aufnahme g	Futter: enthält % Fettsäuren	Futter: g Fettsäuren im Futter	Kot (trocken): ausgeschieden g	Kot (trocken): enthält % Fettsäuren	Kot (trocken): g Fettsäuren im Kot	% Resorption
1 "Resynth." Cocosfett 5 %	1989	3,84	76,4	95,7	3,73	3,6	95,3
2 " " 10 %	1528	7,57	115,7	107,1	3,90	4,2	96,4
3 " " 20 %	1247	12,56	156,6	74,0	6,97	5,2	96,7
4 "Ungerad." Cocosfett 5 %	1998	3,85	76,9	109,6	4,24	4,7	93,9
5 " " 10 %	1616	6,80	109,9	104,5	5,03	5,3	95,2
6 " " 20 %	1392	13,02	181,2	81,4	13,25	10,8	94,0
7 Natürl. Cocosfett 5 %	1912	4,03	77,1	100,7	3,39	3,4	95,6
8 " " 10 %	2071	7,02	145,4	117,5	3,42	4,0	97,3
9 " " 20 %	1457	12,93	188,4	84,9	5,45	4,6	97,6

Die Tabelle zeigt, daß die Resorption für alle drei Fette sich auf dem bei Nahrungsfetten üblichen Prozentsatz bewegt. Sie steigt etwas in der Reihe "ungerades" Cocosfett - "resynthetisiertes Cocosfett - natürliches Cocosfett. Doch sind die Unterschiede geringfügig; sie beruhen auf den Schmelzpunktsunterschieden. Bekanntlich werden Fette mit hohem Schmelzpunkt schlechter resorbiert als Fette mit niederem Schmelzpunkt.

b) Resorption beim Menschen.

Um die bei Ratten gefundenen Werte für die Resorption der drei Fette am Menschen zu erhärten, wurden von uns selbst Versuche angestellt. Die beiden Versuchspersonen A. und Bö. erhielten eine Standardnahrung, bestehend aus Brot, Kartoffeln, gedämpftem Kabeljau, Eiereiweiß, Spinat, Tomaten und Orangen. Als Getränk diente Magermilch. Zu dieser Kost wurden pro Tag 100 g Fett - auf 3 Mahlzeiten verteilt - aufgenommen. Jeder Versuch dauerte 4 Tage; in dieser Zeit wurde der ausgeschiedene Kot und Urin quantitativ gesammelt. Zur Kotabgrenzung wurden 12 Stunden vor der ersten und 12 Stunden nach der letzten Mahlzeit 2 Liter Magermilch unter Zusatz von etwas basischem Wismutnitrat von jeder Versuchsperson getrunken. Der erhaltene, maiskolbenförmige Milchkot, der durch das gebildete Wismutsulfid grau angefärbt ist, läßt sich so gut von dem helleren Versuchskot unterscheiden. Der ausgeschiedene Kot wurde täglich im Vakuum über Schwefelsäure bei 60-70° getrocknet. Die Analyse des Kotes geschah nach der schon erwähnten Methode von Kumagava u.Suto. Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der Ergebnisse.

Tabelle 4.

Vers. Pers.	Bezeichnung des Fettes	Fett: aufgenommen g	Fett: enthält % Fettsäuren	Fett: entspricht g Fettsäuren	Kot (trocken): ausgeschieden g	Kot (trocken): enthält % Fettsäuren	Kot (trocken): entspricht g Fettsäuren	% Resorption
A	synth. Cocosfett	400,6	93,2	373,4	179	10,1	18,1	95,2
Bö	synth. Cocosfett	400,7	93,2	373,5	167	8,2	13,7	96,3
A	Ungerad. Cocosfett	406,4	91,7	372,7	147	17,9	26,3	93,0
Bö	Ungerad. Cocosfett	406,5	91,7	372,8	154	13,2	20,3	94,6
A	Natürl. Cocosfett	408,1	93,4	381,2	138	8,0	11,0	97,1
Bö	Natürl. Cocosfett	396,8	93,4	370,6	155	9,2	14,3	96,1

Man sieht, daß auch beim Menschen die drei Fette gut resorbiert werden. Die geringen Unterschiede in der Resorption sind, wie beim Rattenversuch schon erwähnt, eine Funktion des Schmelzpunktes.

Während des Versuchs traten keinerlei Krankheitserscheinungen bei den Versuchspersonen auf. Die üblichen klinischen Reaktionen auf pathologische Bestandteile im Harn waren negativ. Auf Ausscheidung kleiner Mengen Dicarbonsäuren ist nicht untersucht worden[1].

1) Vgl. dagegen die nachfolgende Arbeit von Emmerich u.Nebe aus dem Thomas'schen Laboratorium.

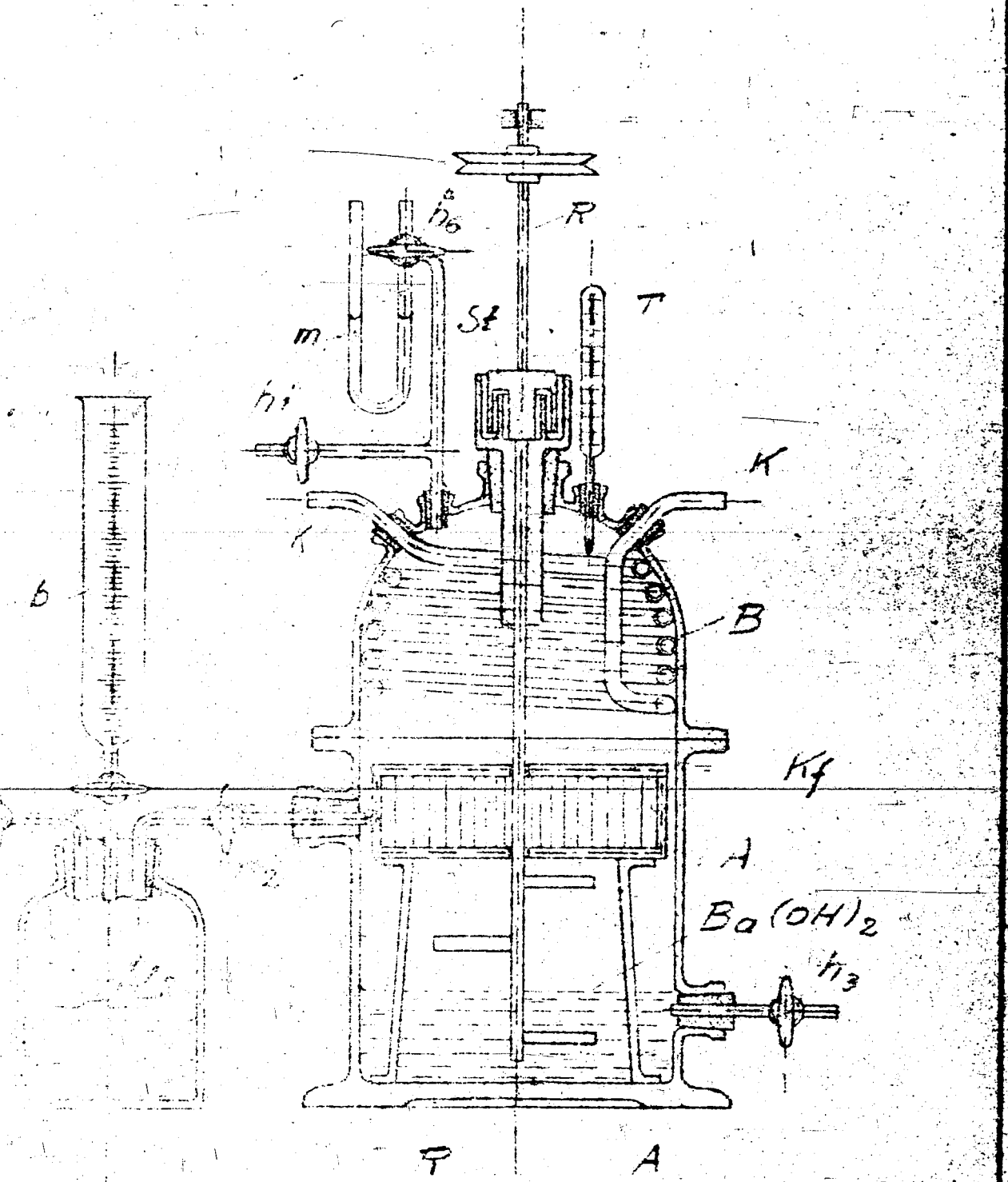
Respiratorischer Quotient an Ratten.

In der vorläufigen Mitteilung wurde bereits gezeigt, daß bei Ratten der R.Qu.durch "ungerades" Cocosfett genau so gesenkt wird wie durch natürliches Cocosfett. Diese Tatsache war ja auch nach den obigen Tierversuchen nicht anders zu erwarten. Skraup, Strieck u.Schorn (a.a.O.) schreiben hingegen, daß gesättigte Fette im tierischen Organismus (Hund) ohne Gegenwart ungesättigter Fette den R.Qu. nicht senken, also nicht bezw. verlangsamt verbrannt werden. Hierbei sollen "ungerade" Fette noch langsamer verwertet werden als "gerade" Fette. Die Versuche der Autoren mit "ungeraden" Fetten beschränken sich auf chemisch reines Triundecylin. Wir fanden bei unserem "ungeraden"Fett, das ja ein Glyceridgemisch der Fettsäuren von C_7-C_{19} darstellt,auch ohne Zusatz von ungesättigten Fetten die zu erwartende Senkung des R.Qu. Wir haben aber auch reine Triglyceride sowie andere Fette in dieser Richtung noch geprüft. Zur Messung des R.Qu.benützten wir den von Belak u.Illényi[1)] beschriebenen Apparat in vergrößerter Form und mit einigen Abänderungen. Es konnten so 5 - 6 Ratten gleichzeitig über viele Stunden in Versuch genommen werden. Die Tiere erhielten das zu prüfende Fett im geschmolzenen Zustand mit der Schlundsonde (15 ccm/kg). Bei den hochschmelzenden Triglyceriden wurden, um ein Erstarren des Fettes im Verdauungstraktus zu verhindern, 10 % Paraffinum liquidum zugegeben. Der verwendete Respirationsapparat geht aus der beigefügten Abbildung 2 hervor. Auf ein großes, oben und unten tubuliertes Glasgefäß A (ca.20 Ltr.Inhalt) mit plangeschliffenem Rand wird ein glockenförmiges Gefäß B als Deckel aufgesetzt. Durch den Deckel führen fünf Bohrungen. Durch diese werden mit Gummistopfen ein Stockthermometer (1/10° Einteilung) A, ein Wassermanometer m und eine Bleikühlschlange k mit Gummistopfen luftdicht eingebaut. Durch die Mitte des Deckels B führt durch den Apparat hindurch bis auf den Boden von A eine Rührvorrichtung R, die am Deckel B mit einer Quecksilberdichtung St abgedichtet ist. In den unteren Teil des Gefäßes wird der Käfig K für die Ratten, auf hohen Füßen stehend, gestellt. Der obere Tubus des unteren Gefäßes A ist durch einen Glashahn h_2 mit einer großen Flasche C (ca.5 Ltr.Inhalt) verbunden. Auf dieser Flasche C ist eine große Bürette B (500 ccm) angebracht. Außerdem befinden sich noch die Glashähne h_5 an Flasche C und h_3 an Gefäß A zum Zu-

1) Belak u.Illényi, Biochem.Z. 281, 27 (1935)

Abb. 2

00002760



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen a. Rhein.		BIOZ 189

DIN-Format A 4 (210 x 297)

resp.Ablaufenlassen der Lösungen, und die Hähne h_1 an Gefäß B und h_4 an Gefäß C zum Druckausgleich und zum Durchströmen mit Sauerstoff. Die Flasche C ist mit Sauerstoff gefüllt. Die weitere Anordnung des Versuches kann nach Belak u.Illényi geschehen.

Tabelle 5.

	R.Qu. vor der Fettgabe	R.Qu. 2 Stunden nach der Fettgabe
Triundecylin	0,98	0,72
	0,88	0,74
Trilaurin	0,82	0,70
Tritridecylin	1,07	0,84
Trimyristin	1,02	0,77
	0,79	0,68
Triolein	1,01	0,68
	0,87	0,75
natürl. Cocosfett	1,08	0,77
	0,99	0,79
	0,93	0,79
Palmkernfett	0,83	0,70
"Ungerades" Cocosfett	0,99	0,80
	0,92	0,76
	0,96	0,77
Butter	0,83	0,70
Olivenöl	1,03	0,78

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß der R.Qu. bei Ratten nach gesättigten "geraden" oder "ungeraden" Fetten unter diesen Bedingungen in zu erwartender Weise gesenkt wird. Auch Triolein, bei dem die obengenannten Autoren keine Senkung des R.Qu. fanden, verhielt sich bei unseren Versuchen wie die übrigen Fette.

Untersuchung von Hundeharn nach Verfütterung von "ungeradem" Cocosfett.

Nach Verkade[1] tritt beim Menschen und in geringerem Grade auch beim Hund nach Verabfolgung von Triglyceriden niederer Fettsäuren(C_8-C_{12}) Diacidurie auf. Er hält auf Grund seiner Versuche ein"ungerades"Fett mit viel niederen Fettsäuren unter C_{13} für bedenklich bei Verabfolgung an den Diabetiker, da anstelle der Ketonkörperazidosis eine Dicarbonsäureazidosis treten könnte. Da nach seinen Versuchen Cocosfett

1) Vgl.Verkade, Fette und Seifen 1939, Heft 9, Seite 521; daselbst auch ausführliche Literatur über ältere Handelspräparate "ungerader" Fette.

keine Diazidurie bereitet, war bei unserem "ungeraden" Cocosfett eine erhöhte Diazidurie nicht zu erwarten. Wir haben diese Frage am Hund folgendermaßen geprüft: Je zwei möglichst gleiche Hunde erhielten über drei Tage die gleiche Menge eines Futters aus magerem Pferdefleisch und gekochten Kartoffeln. Dazu erhielten sie pro Tag und Tier je 100 g natürliches resp."ungerades" Cocosfett. Der Urin der Tiere wurde in der Versuchszeit quantitativ aufgefangen. Nach Ansäuerung des Urins mit Schwefelsäure (5 %) wurde mit Äther im Extraktionsapparat 17 Stunden lang extrahiert. Der täglich erhaltene Ätherxtrakt wurde bei 100° getrocknet und gewogen. In ihm sind unter anderem die gesamten Dicarbonsäuren vorhanden. Wir überzeugten uns mit anderen Fetten, daß diese Methode hinreichend brauchbar ist.

Tabelle 6.

	Ätherrückstand pro 100 g Fett Mittel von je 3 Tagen	=	cm^3 $\frac{n}{10}$ NaOH
natürl. Cocosfett	0,55		41,2
	0,52		40,8
	0,58		38,8
"ungerades" Cocosfett	0,56		42,0
	0,47		35,7
	0,67		42,4

Wie aus den Werten zu ersehen ist, dürfte kein Unterschied zwischen den beiden Fetten in dieser Richtung bestehen.

Die Werte bestätigen weiter unsere frühere Beobachtung, wonach das C : N - Verhältnis[1] im Urin von Ziegen nach Verfütterung von "ungeradem" Cocosfett nicht verändert wird.

Zusammenfassung.

1. Die Darstellung zweier gesättigter Fette aus Cocosfettsäuren wird beschrieben, von denen das eine ein Glycerid aus geradkettigen Fettsäuren nur ungerader C-Atomzahl, das andere ein Glycerid aus geradkettigen Fettsäuren nur gerader C-Atomzahl darstellt.
2. Die beiden Fette wurden mit natürlichem Cocosfett im Rattenfütterungsversuch verglichen. Es zeigte sich bei verschiedenen Fettkon-

1) Dies wurde seinerzeit auf Anraten von Prof.Thomas - dem auch an dieser Stelle für viele Anregungen gedankt sei - ausgeführt.

zentrationen (5, 10 und 20 %) kein Unterschied im Wachstum und im Ansatz des Körperfettes während des Versuches sowie beim Abbau des Körperfettes im Hungerzustand nach dem Versuch. Die Körperfette der Ratten hatten bei den gleichen Fettgaben praktisch auch die gleiche Jodzahl. Die Resorption aller drei Fette war gut, die geringen Unterschiede erklären sich durch die verschiedenen Schmelzpunkte.

3. Die Resorption der drei Fette beim Menschen zeigte keine grundsätzliche Abweichung von der des Rattenversuchs.

4. Es wurde der Nachweis erbracht, daß der respiratorische Quotient bei Ratten durch gesättigte Triglyceride von Fettsäuren gerader oder ungerader C-Atomzahl gesenkt wird.

5. Das gesättigte Glycerid aus geradkettigen Fettsäuren nur ungerader C-Atomzahl zeigte am Hund gegenüber natürlichem Cocosfett keine gesteigerte Diazidurie.

gez.: Keil gez.: Appel
" Schiller
" Böhm

00002764

2068

1597

Brustellin

Literatur-Zusammenstellung der Konstanten der Fettsäuren C_6 - C_{20}.

Ausleihexemplar

00002785

Inhalt: Literaturzusammenstellung der Konstanten der Fettsäuren $C_6 - C_{20}$

Ammoniaklaboratorium Oppau

Bericht der ~~Herr~~ Frau Dr. Brustellin

Nr. 1594

vom 15. Februar 1940

Gesehen von der Direktion

Herrn Dr. Dr. Müller-Cunradi z.K.

Zur Kenntnis an:

Empfänger	Eingang	Weiter	Unterschrift
			H. Baill 21.6.40 – 28.6.40 Strukmeck 2.8.40 – 2[illegible].8.

Ammoniakwerk Merseburg
G.m.b.H.
Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro
Me Nr 2068 / Id

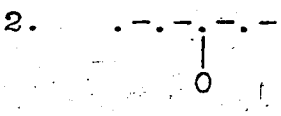
Zurück an
Berichte-Sammlung

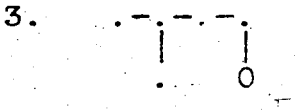
Bag Target
3043 -30/4.02

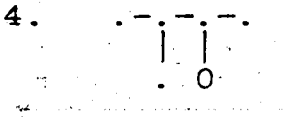
00002766

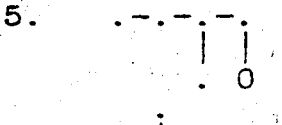
$C_6H_{12}O_2$

1. 

2. 

3. 

4. 

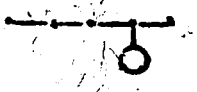
5. 

6. 

7. 

PENTAN-CARBONSÄURE (2)

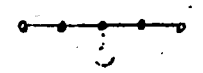
aus Methylpropylcarbin-
jodid + KCN → Nitril



	K.P. 193°/748 mm[1]
$D^{0°}$:0,9414[1] D_{0}^{18} :0,9279[1]	
Aethylester K.P. 153°/751,5 mm[1] D° :0,8816[1] D_{0}^{18} :0,8670[1]	Amid F.P. :95°[2] F.P. :85°[3]

1) Saizew A. 193,349
2) Kelbe B. 15,311
3) Guerbet C.r. 153,1489

PENTAN-CARBONSÄURE (3)



aus: Bromdiäthylessigsäure [1]
" Diäthylacetessigsäureester [5]

F.P. : bleibt bei - 15° flüssig [1]

K.P. 194-195° [1]
195-197° [2]
190° [3]
190°/756,5 mm [4]
90-91/13 mm [5]

D_o : 0,9355 [4]
D_o18 : 0,9196 [4]
$D_4 10,2$: 0,9331 [5]

n_D 10,2 : 1,41788 [5]

Methylester
K.P.: 135-137°/736 mm [6]
D_4 12,5 : 0,8886 [6]
n_D 12,5 : 1,40669 [6]

Nitril
K.P.: 144-146° [7]

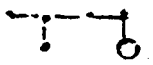
Aethylester
K.P. : 151°/751,4 mm [4]
Do : 0,8826 [4]
D_o18 : 0,8686 [4]

Amid
F.P. : 105° [7]
107° [8]
K.P. : 230-235° [7]

1) Fittig A. 200, 24
2) Schnapp A. 201, 71
3) Conrad A. 204, 141
4) Saizew A. 193, 351
5) Grignard Bl 29, 955
6) Grignard A. Ch. 27, 568
7) Freund B 23, 191
8) Einhorn A. 361, 126

00002759

METHYL(3)-BUTAN-CARBONSÄURE(1)



aus: Isocaprolacton + HJ [1]
" Isobutylmalonsäure [3]
" Na-isobutylat + Aethylacetanilid [5]

F.P. erstarrt bei - 18° nicht [1]

K.P. : 199,7°/732 mm [17]
200-201° [3]
207,7° [2]
94°/15 mm [4]
101-102°/13 mm [5]
91-92°/9 mm [11]

Methylester
K.P. : 139-141/750 mm [12]

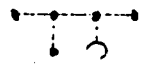
Nitril
K.P. : 155° [7]
155,48°/760 mm [8]
154o/762,1 mm [9]
D_4 14,2:0,8075 [10] n_α:1,40650 [10]
D_4 154 : 0,6861 [9] n_β:1,41337 [10]

Aethylester
K.P. : 160,4°/737 mm [6]
Do : 0,887 [6]
D_{20} : 0,8705 [6]
D_{40} : 0,8566 [6]

Amid
F.P. : 119° [13]
120° [14]
121° [15]
120° [16]

1) Fittig A. 180, 57
2) Kahlbaum Ph.Ch. 13, 48
3) Bentley Soc. 73, 48
4) Fournier Bl. 2, 924
5) Nef A. 318, 146
6) Lieben A. 165, 125
7) Wurtz A. 105, 296
8) Luginin C.r. 128, 366
9) Schiff B. 19, 568
10) Eijkman R. 12, 172
11) Longinow C 1916 1, 1054
12) Heilbron J.chem.Soc.Lond. 1929, 883
13) Marckwald B. 42, 1589
14) Hofmann B. 17, 1411 Anm. 4
15) Mc Master Am.Soc. 39, 108
16) Seib B. 60, 1390
17) Lieben A. 159, 76

METHYL(3)-BUTAN-CARBONSÄURE



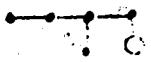
Methylisopropylacetessigester[1]
Camphersäure + KoH. [2]

	K.P. 189-191° 1) 189-191° 2) 190-192° 3)
D 15 : 0,928 [1]	
Methylester K.P. : 148-150°/745 mm [4] D_4 17,5 : 0,8719 [4] n_D 18 : 1,4048 [4]	Amid F.P. : 129° 1)

1) v. Romburgh R.5.231
2) Crossley Soc 73, 16
3) Sudborough Soc 95, 978
4) Gorski C 1913$_1$, 2022.

METHYL(2)-BUTAN-CARBONSÄURE(1)

Hexylalkohol Oxyd. 1)
aus Casein 2)
ß-Methyl-ß-Aethylpropionitril 3)

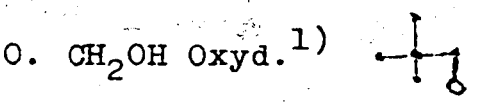


	K.P. 196-198°/770 mm 1) 195-196° 2) 197,4-198° 3)
D 15 : 0,930 1) D 19 : 0,9236 3) D 149 : 0.7178 3)	
Methylester K.P.: 141-142° 3) D 6,5 : 0,8886 3)	Nitril K.P.: 151,4-152,6/743 mm 3) D 10; 0,8395 3)
Aethylester K.P.: 157-158° 4)	Amid F.P. : 124° 5) 126° 6)

1) v.Romburgh R. 5, 221
2) Neuberg C. 1908, 1926
3) Chardin C. 1908 I, 2143
4) Bentley Soc 67, 267
5) Romburgh R. 6, 155
6) Marckwald B. 42, 1589.

00002772

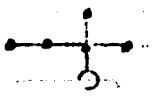
DIMETHYL(2,2)-PROPAN CARBONSÄURE

aus: $(CH_3)_3$ C. CH_2OH Oxyd.[1] 

E: 11° 1)	K.P. :185-190°
	Amid F.P. : 132° 2)

1) Delacre C 1906$_1$, 1233
2) Bougault A.ch. 5, 341

METHYL(2)-BUTAN-CARBONSÄURE(2)



aus d. Nitril [1]
" Dimethyläthylbrenztraubensäure [2]
" 2,2, Dimethylbutanol [3]

F.P. : - 14° 1)
- 13° 3)

K.P. : 187° 1)
186°/762 mm 1)
85°/13 mm 2)
186-187,5/755 mm 3)

Methylester
K.P. : 125-125,5/746 mm 5)
D_4^{25} : 0 8943 5)
n_D^{25} : 1;3991 5)

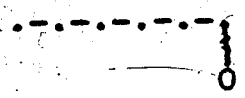
Nitril
K.P.: 128-130° 1)

Methylester
F.P.: 141-142° 4)
D.o.: 0,883 4)
K.P : 141,8-142,2/746 mm 5)
D_4^{25} : 0,8601 5)
n_D^{25} : 1,3989 5)

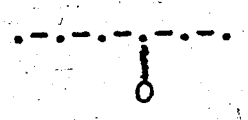
Amid
F.P. : 103-104° 6)
103-105° 3)

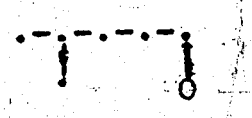
1) Wischnegradsky A. 174, 57
2) Anschütz A. 327, 209
3) Faworsky C 1923 3. 667
4) Bouveault Bl 31, 749
5) Corson J. am. Chem.Soc. 51, 1950
6) Haller C.r. 148, 129

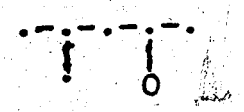
$C_7H_{14}O_2$

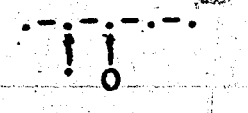
1. 

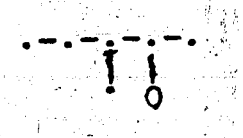
2. 

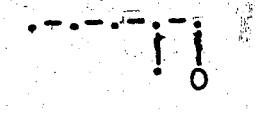
3. 

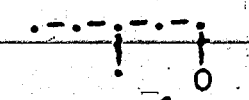
4. 

5. 

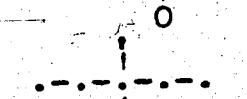
6. 

7. 

8. 

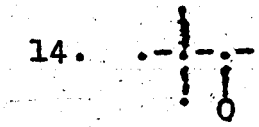
9. 

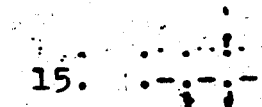
10. 

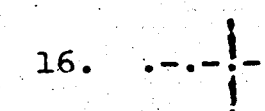
11. 

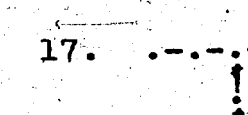
12. 

13. 

14. 

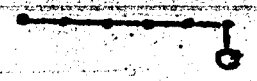
15. 

16. 

17. 

18. $C_7H_{14}O_2$
aus 45 Diaethyloctandiol (4,5)

HEXAN-CARBONSÄURE-(1)



F.P. -10,5° 1)
-10° 2)
-6° 3)

K.P. 223-223,5° 4)
222,4°/743,4mm 5)
114-115°/13mm 3)

D^0: 0,9350 5)
$D^{14,1}$: 0,9216 6)
$D^{91,4}$: 0,8893 7)

n_D15: 1,42505 2) $n_\alpha20$: 1,41923 8)
$n_\beta20$: 1,42663 8)
$n_\gamma20$: 1,43106 8)

Methylester

K.P. 172,5-173,5° 9)
172,1°/760mm 10)
$D_4$15: 0,8806 2)
n_D15: 1,41366 2)

Amid

F.P. 93-94° 12)
96° 2)
K.P. 250-258° 13)
$D_4$112,2: 0,8489 14)
n_α112,2: 1,41745 14)
n_β112,2: 1,42547 14)

Aethylester

K.P. 189,3°/747,6mm 5)
187-188°/760mm 11)
$D_4$15: 0,8714 2)
D_{15}15: 0,8720 7)

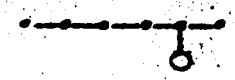
Nitril

K.P. 183-184°/765mm 15)
D 22: 0,895 13)
D 20: 0,8153 15)
1,4195 15)

Sonstiges: Verbrennungswärme bei konstantem Volumen 485,7 Kcal/Mol 17)
Durch Chromsäuregemisch zu Bernsteinsäure und Propionsäure oxydiert. 16)
Oxydation mit schwach alkalischer 1%iger $KMnO_4$-Lsg zu Propion- 18)
säure, Buttersäure, Valeriansäure, Oxalsäure, Bersteinsäure usw.

1) Grimshow, Schorlemmer, A.170,141
2) Lumsden, Soc.87,93
3) Fournier, Bl.5,921
4) Jander, A.224,69
5) Lieben, Janecek, A.187,141
6) Eijkman, C 1909_2,2146
7) Perkin, Soc.69,1172
8) Landolt, Ann.d.Physik 117,382
9) Cahours, Demançay, Bl.34,481
10) Gartenmeister, A.233,281
11) Henry, R 24,362
12) Aschan, B.31,2348
13) Mehlis, A.185,369
14) Eijkman, R 12,173
15) Henry, C 1905_2,214
16) Erlenmeyer, B.10,637
17) Verkade, C 1916_1,206
18) Prr walski,)+(43,1003;45,892;

HEXAN-CARBONSÄURE-(2)



aus: Nitril 1)2)
aus: Methylbutylmalonsäure 1)
aus: Acetessigestersynthese 2)

K.P. 209,6°/70mm 3)
105°/5mm 6)
100°/12mm 8) (rac. Form)

d_4^{25}: 0,909 6)

n_D^{25}: 1,41189 6)

Aktive Form : optische Drehung :
$[M]_D^{25} = -24,3$ 6)

Methylester
K.P. 159-160°/760mm 5)

Äthylester
K.P.174-175°/760mm 5)
58-62°/9mm 7)(d)
D^{25}: 0,860 7)(d)
$[\alpha]_D^{25}$: +7,62°(75%ig A.) 7)(d)

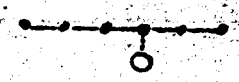
Amid
F.P.70-72,5° 5)

Nitril (d)
K.P. 43-50°/9mm 7)
D 25: 0,797 7)
$[\alpha]_{\cdot}^{25} = +9,16°$(Ä) 7)

Sonstiges: Bei der Oxydation mit Dichromat und Schwefelsäure entstehen Buttersäure, Essigsäure und CO_2. 4)

1) Rosetti, Bl.33,691
2) Hecht, A.209,313
3) Kilian, B.19,225
4) Hecht, A 269,321
5) Rosetti, Bl.33,689
6) Levene u.Marker, C 1933_1,1277
7) Levene u.Mikeska, C 1930_1, 1459
8) Reichstein u.Trivelli, C 1932_1,2847

HEXAN-CARBONSÄURE-(3)



aus: Nitril [1]
aus: Acetessigestersynthese [2]
aus: Malonestersynthese [3]
aus: α,β-Diaethylacrolein [5]

K.P. 209,2/760mm [2]
208-209° [1][3]
95°/8mm [7](1)

D_4^{25}: 0,9098 [7](1)

n_D^{25}: 1,4178 [7](1)

Methylester
K.P. 155-156,5° [3]

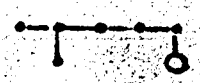
Amid
F.P. 102,5-103,5° [3]

Aethylester
K.P. 169-171° [3]
108°/115mm [7](d)
n_D^{25}: 1,4070 [7](d)
D_4^{25}: 0,8585 [7](d)

Sonstiges: Mol.Verbrennungswärme bei konstantem Volumen. 994,7 Cal. [4]
Verwendung der Säure oder deren Salze als Vulkanisationsregler [6]

1) Rosetti, Bl.33,691
Hecht, A.209,313
2) Kilian, B.19,227
3) Rosetti, Bl.33,685
4) Stohmann, J.pr.49,108
5) Sutter u.Wijkman, C 1933_2,2998
6) Du Pont de Nemours, C 1935_2,2461
7) Levene, Rothen, Meyer, C 1937_1,1657

METHYL(4)-PENTAN-CARBONSÄURE (1)



durch Oxydation von 2-Methylhexanol-6 [1)2)]
aus Isoamylacetessigester [3)]
aus Isoamylmalonsäure [4)]
aus CO und H_2 [10)]
im Bakuer Erdöl [11)]
im kaukasischen Erdöl [12)]

K.P. 208-210° (unkorr.) [4)]
216,5-218° (korr.) [5)]
107-108°/15mm [2)]
108-110°/14mm [13)]

D 19: 0,9155 [7)]
D 15: 0,9260 [5)]
D 24,2: 0,912 [6)]

n_D: 1,4209 [7)]

Methylester

K.P. 166-167,5° (korr.) [5)]
D 15: 0,8840 [5)]

Amid

F.P. 103° [2)]

Aethylester

K.P. 181,5-182,5° (korr.) [5)]
177° (unkorr.) [4)]
182,7° (korr.) [8)]
D 15: 0,8720 [5)]

Nitril

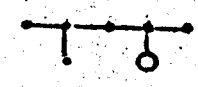
K.P. 178-180° [9)]

1) Fournier, C.r. 144,333
2) Fournier, Bl. 5,920
3) Frankland, Duppa, A.138,339
4) Paal, Hoffmann, B 23,1498
5) Poetsch, A.218,66
6) Nef, A.318,145
7) Wallach, A.408,190
8) Levene, Allen, J.biol.Chem.27,442
9) Clarke, Soc.103,1698
10) Strada, C 1934_2,1531
11) Tschitschibabin, C 1930_2,2854
12) Tschitschibabin, C 1933_1,3389
13) Meyer, C 1935,2376

00002779

aus: Methylisobutylmalonsäure [1]

METHYL(4)PENTAN-CARBONSÄURE(2)



K.P. 204-205° [1]
117°/17mm [3]

D_4^{31}: 0,899 [3]

Amid
F.P. 90° [1]

Aethylester
K.P. 165-166° [1]
164°/760mm [3]
D_4^{28}: 0,855 [3]

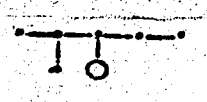
Sonstiges: Salze der Säure oder freie Säure als Zusatz zu den Mercerisierlaugen zwecks Verbesserung derselben [2]

1) Burrows, Bentley, Soc. 67,511
2) Du Pont de Nemours, C 1934_2,3869
3) Levene u.Marker, C 1936_1,1834

00002780

aus: Na-isovalerianat+Na-alkoholat+CO [1]
aus: Aethylisopropylcyanessigester [2]
aus: Aethylisopropylmalonsäure [2]
aus: α-Aethyl-α-isopropylaceton [4]

METHYL(4)-PENTAN-CARBONSÄURE(3)



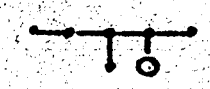
K.P. 202-203° [2]
202-204° [4]

Amid
F.P. 134-134,5° [2]
136° (korr.) [3]

Aethylester
K.P. 164-165°/765mm [2]

1) Genther, Loos, A.202,321
vgl.Beatty, Am.30,229
2) Crossly, Le Sueur, Soc.77,92
3) E.Fischer, Rohde, Brouns, A.402, 375
4) Nenitzescu u.Ohloos, C 1935$_2$,2801

METHYL(3)PENTAN-CARBONSÄURE(2)

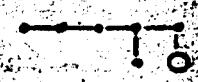


aus: Malonestersynthese

	K.P. 92°/15mm(d) 1) 2) K.P. 210,5-210,8/750mm(d,1
$[\alpha]_D^{25} = +1,35°$ 1)	
Methylester K.P. 155-158°/743mm(d,1) 2)	
Aethylester K.P.78°/22mm(d) 1)	

1) Levene u.Marker, C 1931_2,3327
2) Tschitschibabin, Katznellson, C 1933_2,3408

METHYL(2)PENTAN-CARBONSÄURE(1)



aus: Citronellal [2]
aus: Malonestersynthese [7]
aus: 1-Methylcyclohexanon-(3) [8]

	K.P. 113°/17mm(1) [5] 207-209°/728mm(d,l) [6] 116°/15mm [7] 215-216° [8]
D_4^{27}: 0,911(1) [5]	n_D^{25}: 1,4214(1) [5]
optische Drehung $[\alpha]_D^{27}$: -2,52°(1) [5]	
	Amid F.P. 99° [3]

Aethylester
K.P. 605/10mm [5]
n_D^{30}: 1,4102 [5]
D_4^{27}: 0,806 [5]

1) v.Pechmann, B.33,3340
2) Sernagiotto, R.A.L.24_1,850
G 45_2,81
3) Bayer u.Co.,C 1910_2,1789
Frdl.10,1163
4) Ciamician, Silber, B.46,3080
R.A.L.22_2,343
5) Levene u.Marker, C 1931_2,3320
6) Karrer, Shibota, C 1931_1,466
7) Bergmann, C 1938$_1$,3027
8) Ciamician, Silber, R.A.L.17_1,185
B.41,1077

METHYL(3)-PENTAN-CARBONSÄURE-(1)



aus: Amylacetessigester [1]
aus: 2,6-Dimethyloctен-(1 oder 2) [4]
aus: Grignard [5]
aus: Malonestersynthese [6]
aus: Butanon [8] aus: 1-Methyl-cyclohexanon-(4) [2]

	K.P. 221°/760mm [1] 115°/16mm(d) [5][6] 217-218° [2]
D^{20}: 0,9149 [1] D_4^{20}: 0,9228 [4]	n_D: 1,4198 [4]
$[\alpha]_D$: +8,44°/20° [1] +8,53°/ca.15° [3]	
Methylester K.P. 158-164° [1] D 25: 0,8764 [1] $[\alpha]_D$: +6,71°/25° [1]	
Aethylester K.P. 173-179° [1] 80°/20mm(d) [5][6] D 21: 0,8644 [1] $[\alpha]_D$: +6,66°/21° [1]	

Sonstiges: Verwendung von Salzen der Säure in Druckpasten für Textilstoffe usw. [7]

1) Welt, A.ch.6,132
2) Ciami-cian, Silber, R.A.L.17$_1$, 185
B.41,1078
3) Walden, B.38,399
4) Kishner, C 1911$_2$,1925
5) Levene u.Marker, C 1932$_1$,2450
6) Levene u.Marker, C 1931$_2$, 3327
7) Du Pont de Nemours, C 1937$_1$,3876
8) Powell, Baldwin, C 1937$_1$,846