

Nine laboratory reports
on halogenation of light
hydrocarbons

BAG Target

3413

22/19

4

Angefertigt 5 Exemplare

Abteilung: Zwei-Prod-Fab.

Verteilt an Dr. Eisenmenger Expl.

Dr. Röthweiler „

Dr. Sachlauer „

Dr. Petri „

Zentral-Archiv „

insges. 5 Expl.

Betreff: Vorläufige Mitteilung
über den Umsatz der Ofengase
der Methanchlorierung mit
Sauerstoff an Kontakten
Patent Nr. (Deacon-Methan-Chlorierung)

Bericht des Herrn Dr. Petri

vom 30. Dez. 1942.

Gesehen vom Abteilungsleiter Dr. Hilcken

„ „ Vorstand Prof. Dr. Lautenschläger

BAG Target

3413 22/19

Zirkuliert in nebenstehenden Abteilungen:

Empfänger	Empfangen	Weitergegeben	Unterschrift
<u>Dr. Knodemius</u>	<u>30.4.43</u>	<u>24.5.43</u>	<u>M</u>
<u>Dr. Moog</u>	<u>25.5.43</u>	<u>28. Mai 1942</u>	<u>Moog</u>
<u>Dr. Mahler</u>	<u>9.8.43</u>	<u>28.5</u>	<u>Mahler</u>
<u>Dr. F. Griebhardt</u>	<u>31.5.43</u>	<u>1.6.43</u>	<u>MG</u>
<u>Prof. Dr. Grehmer</u>	<u>1.6.43</u>	<u>4.6.43</u>	
<u>Dr. Ketzner</u>	<u>22.7.43</u>	<u>4.8.43</u>	<u>K</u>

TARGET 22/19

Col. K. Gordon

U.S. Pet. Attaché

London

4 May 45

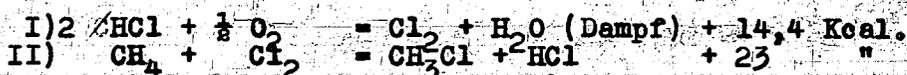
Aufzubewahren im Zentralarchiv (Direktionsabtlg.) in 7 Expl., eingeg. 2.3.43 registr. u. Nr. 77267

„ „ Archiv der Abtlg. in Expl.

Vorläufige Mitteilung über den Umsatz der Ofengase der Methanchlorierung mit Sauerstoff an Kontakten (Deacon-Methan-Chlorierung).

Bei einem Einsatz von ca. 20 Vol.Tl. ^{U₂} auf 100 Vol.T. Rundlaufgas + Frischmethan enthält das Ofengas des Methylbetriebes 16 - 17 Vol.% HCl, 14 Vol. % CH₃Cl, 5 Vol. % CH₂Cl₂, 1,5 Vol. % CHCl₃ + CCl₄, Rest CH₄ + N₂. Daseingesetzte Chlor wird zur Hälfte zu Chlorwasserstoff umgesetzt, der z.Zt. als 30 %ige Z-Säure gewonnen wird. Frühere Versuche, diesen Chlorwasserstoff direkt oder auf Umwegen bei der Methanolveresterung zu verwerten, scheiterten (Berichte Dr. Petri vom 13.6.40 und 24.8.40 Z.A.Nr. 11126). Da mit dem Ausbau des Methylbetriebes der Anfall an Z-Säure den Bedarf übersteigt, wurde auf Vorschlag von Dr. Hilcken die Verwertung des Chlorwasserstoffes erneut bearbeitet, speziell in der Richtung eines Umsatzes des Chlorwasserstoffes mit Sauerstoff an Kontakten zu Chlor mit gleichzeitigem Umsatz des Chlors zu Methanchlorierungsprodukten; d.h; es sollte die Kombination des Deacon-Prozesses mit der Kontaktchlorierung - durchgeführt mit den Ofengasen obiger Zusammensetzung unter Zusatz von Sauerstoff - untersucht werden.

Die dabei stattfindenden Reaktionen:



III) $\text{CH}_4 + 2 \text{ HCl} + \frac{1}{2} \text{ O}_2 = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} + 37 \text{ kcal.}$
(in II) und III) statt CH₄ auch CH₃Cl oder CH₂Cl₂ und sinngemäss statt CH₃Cl auch CH₂Cl₂ oder CHCl₃ usf.)

Diese Umsetzung wurde im Labor ausführlich bearbeitet, speziell in der Suche nach Kontakten. Hierbei wurde einerseits die Arbeitsweise des Kontaktes für den Umsatz I) geprüft, andererseits für den Umsatz nach III) derart, dass das in einem Modell-Chlorierofen aus Methan + evtl. Chlormethyl + Stickstoff mit Chlor erhaltene Chloriergas mit Sauerstoff über den Kontakt geschickt wurde. Das Ergebnis der Versuche ist folgendes:

1.) Die Kontaktwirksamkeit für den Umsatz nach III) läuft nicht parallel mit der für den Umsatz nach I); insbesondere erfolgt der Umsatz nach III) schon in Temperaturbereichen, in denen das Deacon-Gleichgew. auch bei kleineren Strömungsgeschwindigkeiten am Kontakt nur sehr unvollkommen eingestellt wird. (Siehe Tabelle) Andere für den Umsatz nach I) gut wirksame Kontakte geben bei dem Umsatz nach III) störende Nebenreaktionen.

2.) Von der Vielzahl der untersuchten Kontakte (Rein- und Mischkatalysatoren) sind nur die brauchbar für die Umsetzung nach III), die Kupferchloride enthalten, zweckmässig in Verbindung mit NaCl zur

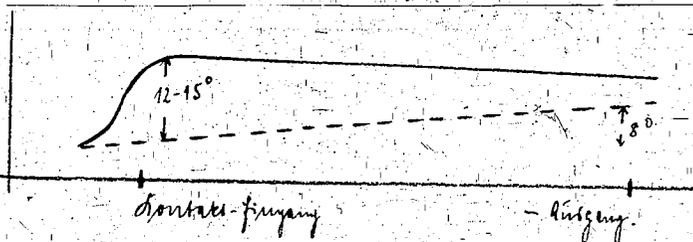
Herabsetzung der Flüchtigkeit des Kupferchlorids. Andere Zusätze zum Kupferchlorid bringen entweder keine Vorteile oder sind direkt schädlich; z.B. arbeitet der 1938 von Lu angegebene Mischkatalysator Aluminiumoxyd + Kupferchlorid + Thoriumoxyd + Uranoxyd auf Bimsstein gut bei der Reaktion nach I), aber schlecht bei der Reaktion nach III), da sehr starke Kohlensäurebildung stattfindet. Der Kontakt stellt wahrscheinlich das Gleichgewicht $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$ ein, worauf der Methylalkohol verbrannt wird. (Ähnliche ungünstige Ergebnisse wurden mit den neuerdings von Oppau für den Deacon-Prozess angewandten Kontaktschmelzen erhalten). ~~Von~~ ^{Die} als Katalysator-Substanz untersuchten Chloriden des Eisens, Kobalts, Nickels, Mangans, Cers, Toriums, des Thalliums, Magnesiums, Calciums, u.a. - rein und in Kombination untereinander oder mit Alkalichloriden - auf verschiedenen Kontakt-Trägern sind unbrauchbar. Ihre Kombinationen mit Chloriden des Kupfers bieten keine Vorteile gegenüber der Anwendung von Kupferchlorid rein bzw. ^{mit} kombiniert Kochsalz.

Neben dem Einfluss des Katalysator-Stoffes ist auch die Wirkung des Katalysator-Trägers zu beobachten. Mit Kupferchlorid-Kochsalz als katalysierendem Stoff ergaben für die Umsetzung nach III) schlechte Resultate peptisierte Tonerde, gekörnter Taunusquarzit, und gekörnter Zementklinker (Ziegelei Hohnstein), besser war Bimsstein, gut waren gekörnter Quarzfilterstein (weiss und gelb), unglasierte Berlätzel (Porzellan), Mauersteine der Ziegelei Kriftel (mit reichlich Kalkmännchen) und gekörnter Beton (Mischung wie Betrieb). *(siehe Tabelle)*

3.) Auch die Deaconchlorierung des Methans muss weitgehend den üblichen Regeln der Methanchlorierung angepasst werden, speziell was das Verhältnis $\text{CH}_4:\text{Cl}_2$ betrifft. Wird im Umlaufofen 5:1 chloriert, und würde im Kontaktofen der Chlorwasserstoff 100 % umgesetzt, so erfolgte die Gesamtchlorierung 5: (1+1) und ergäbe ein entsprechendes ungünstiges Verhältnis von Di zu Tri. Wird aber nur 50 % des Chlorwasserstoffes umgesetzt, so ergibt sich bei einer tatsächlichen Endchlorierung von 5: (1+0,5) ein erträgliches Verhältnis von Di zu Tri. Es kann unter Umständen notwendig sein, den Ofengasen vor dem Kontaktofen neben Sauerstoff noch Frisch-Methan oder Rundlauf hinzuzufügen. Bei den Laborversuchen wurde zumeist mit $(\text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{Cl}):\text{Cl}_2 = 6:1$ im Modellchlorierofen gefahren und dann 50 % des anfallenden Chlorwasserstoffes im Kontaktofen nach Gleichung III) in Methanchlorierungsprodukten umgesetzt, d.h. also im Endzustand 4:1 chloriert.

(Glas)

4.) Bei einem Kontaktrohr 40 mm \varnothing in einem gasbeheizten Kupfer-Blockofen war der exotherme Verlauf der Umsetzung nach III) deutlich zu beobachten. Entsprechend beim Fahren mit wenig Inertgas die Temperaturverteilung axial im Kontaktrohr gemessen der gestrichelten Kurve, so legte sich beim Fahren mit Ofengas + Sauerstoff ein Temperatur-Keil entsprechend der ausgezogenen Kurve darüber, ohne dass sich wie beim Umsatz von Methan mit elementarem Chlor eine Zone des Temperaturstaus und der Überhitzung ausbildete.



5.) Bei der beschriebenen Arbeitsweise und mit $\text{CuCl}_2 \cdot 1,5 \text{ NaCl}$ (60 g auf 400 ccm) Mauerstein Kriemel oder Beton als Kontakt wurde als Nebenreaktion CO_2 -Bildung beobachtet und zwar bis 2 % bezogen auf umgesetztes Methan, d.h. die Ausbeute an Methanchlorierungsprodukten beträgt etwa 98 % bezogen auf verbrauchtes Methan.

Der Chlorwasserstoffgehalt in den Gasen nach dem Kontaktofen reicht noch aus, um eine 30 %ige Salzsäure zu gewinnen: HCl-Partialdruck von ca. 54 mm Hg -- 30 %ige Salzsäure bei 45°!

Bei Versuchen, den Chlorwasserstoff weitgehender in Methanchlorierungsprodukte überzuführen, d.h. mit mehr Sauerstoff zu fahren, ergab sich

- a) die exotherme Reaktion ist deutlicher zu beobachten,
- b) die Nebenreaktionen (Oxydation) sind stärker, und
- c) es muss zusätzlich Frisch-Methan gegeben werden.

6.) Das Volumen des leeren Kontaktgefäßes entsprach dem des Chlorierofens. Bei einer Belastung von 150 Ltr. Gesamt-Gas/1 Ltr. Kontakt ~~pro~~ Std. blieb in den Gasen nach dem Kontaktofen noch eine geringe Menge Sauerstoff (unter 1 Vol.%), die aber nach allen Erfahrungen ohne Bedenken in den Kreislauf des Betriebes gebracht werden können. Sauerstoff hemmt zwar die Methanchlorierung (siehe Notiz vom 5.9.42 Einfluss von Sauerstoff auf die Methanchlorierung; Dr. Petri). Da aber in den Reaktionsgasen nach dem Kontakt nicht mehr Sauerstoff vorliegt, als jetzt in dem Umlaufgas des Betriebes vorhanden ist, (siehe Seite 4), sind Befürchtungen für die Arbeitsweise der Betriebsöfen ohne Bedeutung.

7.) Die Umsetzung nach III) erfolgt schon bei Temperaturen von 400°; die Kontaktgase enthielten dabei aber noch Spuren freies Chlor und Phosgen, die beide bei einer Steigerung der Temperatur auf 425° verschwanden.

Ergebnis: Die Laborbearbeitung der Deacon-Chlorierung hat gezeigt, dass die Umsetzung nach Gleichung III) sich chemisch einwandfrei führen lässt.

Zur weiteren Klärung sind Versuche in grösserem Masstabe notwendig.

Die inzwischen versuchte Prüfung mit einem 10 Ltr. Kontaktofen und Betriebsgasen (gemeinsam mit Herrn Dr. Moog) konnte leider noch nichts zur weiteren Klärung beitragen. ~~XXX~~ Der den Betriebsgasen zugesetzte Sauerstoff wurde zwar im 10 Ltr. Kontaktofen weitgehend umgesetzt, aber ein sehr mangelhafter Umsatz des Chlorwasserstoffs nach Gleichung III) beobachtet. Auch die im Labor erprobte 0,4 Ltr. Kontaktapparatur ergab mit Betriebsgasen den gleichen unerwarteten Befund, auch war das gewohnte Bild der Temperaturverteilung gestört.

Eine Durchsuchung des Betriebsgases und systematischer Zusatz der gefundenen Gase im Laborversuch brachte Aufklärung. Nachdem schon früher in den Betriebsgasen O₂ nachgewiesen worden war, wurden jetzt noch beträchtliche Mengen CO und H₂ einwandfrei bestimmt: im Rückmethan gefunden bis 2 % O₂, 9,6 % H₂ und 11,3 % CO.

Diese drei Verunreinigungen des Betriebsgases verhalten sich im Chlorofen praktisch wie Inertgase. Entgegen der bisher üblichen Anschauung wird also Sauerstoff nicht restlos umgesetzt und Wasserstoff im Chlorierofen nicht bevorzugt vom elementaren Chlor angegriffen, sondern wenn überhaupt, dann höchstens in dem Verhältnis, wie er zum Methan vorhanden ist. Im Kontaktofen ist CO ebenfalls praktisch inert, während Wasserstoff hier bevorzugt unter Wasserbildung reagiert

IV) $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ (Dampf) + 57,8 Koal. (grösste Wärmetönung der ~~RX~~ Reaktion I - IV)

Der Wasserstoffgehalt der Betriebsgase ist einwandfrei ~~für~~ als Ursache ~~für~~ des mangelhaften Arbeitens der 10 Ltr. Apparatur erkannt.

In diesem Zusammenhange wurde auch die Bildung von Phosgen aus CO + Cl₂ unter Betriebsbedingungen studiert. Aus CO + Cl₂ in Gegenwart von Methan bildet sich im Chlorierofen und auch im Kontaktofen praktisch kein Phosgen. Phosgen selbst neben Methan, Chlor und Sauerstoff bleibt im Chlorierofen praktisch unzersetzt, im Kontaktofen wird es bei einer von 400 - 435° ansteigenden Temperatur in wachsendem Masse zerlegt, aber unvollständig.

Die Versuche im grösserem Masstabe sind noch weiterzuführen

Tabelle

Versuche mit $\text{CuCl}_2 \cdot 1,5 \text{NaCl}$ -Katalysator Katalysator 60 g auf 400-ccm Träger. Reaktionstemperatur 425 - 430°

A) 44 Ltr. CH_4 pro Std. }
 7 " CH_3Cl " " } durch Chlorierofen
 5 " N_2 " " }
 8 " Cl_2 " " (= 8 Ltr. HCl) }
 + 2,7" O_2 " " durch Kontaktofen.
 (67,5 % HCl-Umsatz = 100 % bezogen auf O_2)

B) 8 Ltr. HCl pro Std. (Gleichgewicht bei 425 - 430° etwa
 + 2,2" O_2 " " bei 80 % HCl-Umsatz).

Träger	A) % HCl-Umsatz	B) % HCl-Umsatz
Taunusquarzit (Köppern)	12 - 18	35
Zementklinker (Hohenstein)	24 - 34	40 - 46
Bimsstein	37 - 41	—
Filterstein, gelb und weiss (Schuler-filterst.)	45 - 50	40
Mauerstein (Kriftek)	über 50	50
Berlsättel (Porzellan, unglas.)	50	—
Beton (Betriebsmischung)	über 50	50

1. Kontaktbereitung

Träger, durch Aussieben passende Körnung.
 Aufbringen des $\text{CuCl}_2 \cdot 1,5 \text{NaCl}$ -Katalysator durch Tränken des im Dampf-
 schrank erhitzten Trägers mit heissgesättigter (H_2O) Lösung des
 Katalysators und anschliessendes Trocknen. Evtl. zwei-mal, wenn
 nicht restlos aufgesaugt.

2. Analytisches

Bestimmung vor und nach dem Kontaktofen

- a) Methanchlorierungsprodukte
- b) Chlorwasserstoff
- c) Sauerstoff
- d) Kohlensäure
- e) Kohlenoxyd, Wasserstoff.

Zu c) Sauerstoff nach Neutralwäsche im Gas entweder titrimetrisch
 nach Lubberger oder volumetrisch mit Hydrosulfit nach Entfer-
 nen der Methanchlorierungsprodukte mit Piperidin.

Zu d) Kohlensäure titrimetrisch in Neutralwaschlauge.

Zu e) Kohlenoxyd durch Analytisches Labor mit Schütze-Kontakt
 zweckmässig im Restgas der Kondensationsanalysen

BAG Target BAG Target
 3413 22/19

Die bisherigen Versuche wurden durchgeführt in Hinblick auf die Verarbeitung der Chloriergase des Methylbetriebes. Da darüber hinaus noch Interesse vorliegt an der Deacon-Chlorierung der bei der Umsetzung von Chlor mit Methylchlorid bzw. Chloroform bzw. Chloromethyl entstehenden Gemische, wurden die Versuche auch in dieser Richtung fortgeführt. Die Bearbeitung konnte teilweise noch nicht abgeschlossen werden, es ergaben sich aber wichtige Erkenntnisse über das Verhalten der - insgesamt in den Chloriergasen vorkommenden - Verbindungen.

Nach den Ergebnissen ist es bestimmt aussichtslos, an eine CH_2Cl_2 Flüssigchlorierung an eine Deacon-Chlorierung anzuschliessen, denn beim Umsatz von $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{HCl}$ mit Sauerstoff unter den für "Betriebsgas" erprobten Bedingungen wird der Sauerstoff überwiegend zur Oxidation des Chloroformverbraucht. Es wird zumeist mehr ionogenes Chlor nach dem Kontakt gefunden als HCl eingesetzt ist. Auch beim Umsatz von Methylchlorid mit HCl und Sauerstoff wird nach einem beträchtlichen Teil für unerwünschte Oxidationsreaktion verbraucht. Beide Umsatzzahlen sind demnach ohne Bedeutung. Durch verschiedene Änderungen an Kontakt, Temperatur, verweilzeit konnte eine bemerkenswerte Verbesserung nicht erzielt werden.

Auch die Umsetzung von Chloromethyl allein mit HCl und Sauerstoff und die Umsetzung der aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2$ (6+1) entstehenden Chloriergase mit Sauerstoff am Kontakt verläuft zwar beträchtlichen Nebenreaktionen: CO_2 - und CO -Bildung. Bei gleichbleibendem Gesamtdurchsatz konnte hier durch Verdünnen mit Stickstoff und natürlich auch mit Methan eine Verbesserung erreicht werden. Weiter verhielt sich ein durch intensive Waschung mit 98%iger Schwefelsäure und anschließendes Leiten über Aktivkohle gereinigtes Chloromethyl günstiger als das ungeräumte Chloromethyl.

Es ist aber an sich klar, dass keines der Chlorierungsprodukte des Methans bei der Deaconchlorierung absolut stabil ist, vielmehr werden alle mehr oder weniger oxydiert. Dass diese Verbrennung bei der Deaconchlorierung der dem Ofengas entsprechenden Chloriergase sich in erträglichen Grenzen hält, ist der grossen Verdünnung mit Methan zu verdanken. Dabei ist zu beachten, dass zwar der Methylchlorid- und Chloroformgehalt in den Chloriergasen praktisch konstant und in erträglichen Grenzen bleiben wird,

Für den Chlormethylgehalt des Gases trifft unter Umständen diese Voraussetzung nicht zu. Bei einer Erhöhung des Chlormethyl-Spiegels ist nach den bisherigen Versuchen mit einer Steigerung der Nebenreaktion bei der Deaconchlorierung zu rechnen. Diese Frage ist noch eingehend zu bearbeiten, zweckmässig nicht mehr im Labor sondern gleich in der 50 Liter-Versuchsapparatur.

Für diese Versuchsapparatur ergibt sich etwa folgendes Programm:
Anfahren mit Methan(ohne Chlormethyl) + Chlor in der Primärchlorierung und stufenweise Zugabe von Sauerstoff zu den Chloriergasen.

Stufenweise Zugabe von Chlormethyl zu der Primärchlorierung.
(Dabei evtl. Chlormethyl mit Schwefelsäure vorbehandeln)

Als weitere Aufgaben bei der 50 Liter-Kontaktapparatur bleiben die technischen Fragen der Temperatur-Führung des Kontaktes und der Regenerierung des Kontaktes durch Wiederaufbringen der ausgewaschenen Kupferchloride.

30.12.42.

petri.

BAG Target

3413

22/19

Angefertigt Exemplare

Abteilung: Zentral-Lab.

Verteilt an Zentral-Archiv

Betreff:

Fluor in der organ. Chemie.

insges. Expl.

Patent Nr.

Bericht des Herrn Dr. Scherer

vom 30. Juni 1942

Gesehen vom Abteilungsleiter Dr. Dr. Kränzlein

„ „ Vorstand Prof. Dr. Lautenschläger

BAG Target

3413 22/19

Zirkuliert in nebenstehenden Abteilungen:

Empfänger	Empfangen	Weitergegeben	Unterschrift
Dr. Kieken	11. 10. 28. 4. 43		<i>Kieken</i>
Dr. Fisenmenger Dr. Lerbis	14. 5. 43	15. 5. 43	<i>F.</i>
Dr. Koch	15. 5. 43	27. 5. 43	<i>geg. Koch</i>
Dr. Eggert	27. 5. 43	31. 5. 43	<i>gg. Eggert</i>
Dr. Lerbis	28. 6. 43	30. 6. 43	<i>Lerbis</i>
Dr. Saenger	2. 6. 43		
Dr. F. Beyer	7. 6. 43	7. 6.	<i>B.</i>
Dr. Pordschus	7. 6. 43	7. 6.	<i>P.</i>
Dr. Reiter	7. 6. 43	9. 6.	<i>R.</i>
Dr. Decker	11. 6. 43	12. 6.	
Dr. Hirsborn	11. 6. 43	22. 6.	
Dr. Hoog	2. 7. 43	6. Juli 1943	<i>Hoog</i>
Dr. Grah	13. 7. 43	22. 7. 43	<i>G.</i>
Dr. Kahler	6. 7.	7. 7.	<i>K.</i>
Dr. Hengel	26. 7.	31. 7.	<i>H.</i>
Dr. Wackmüller	6. 7.		

Aufzubewahren im Zentralarchiv (Direktionsabtlg.) in 7 Expl., eingeg. 11. 8. 42 registr. u. Nr. 11255

Archiv der Abtlg in Expl.

<u>Vorname</u>	<u>Vorname</u>	<u>Weiter- gegeben:</u>	<u>Unterschrift:</u>
Dr. Schöningh	4. 8. 43	8. 8. 43	Schöningh
Dr. Meiser	6. 8. 43	10. 8. 43	Meiser
Dr. Wildt	12. 8. 43	13. 8. 43	Wildt
Dr. Kiefhake	13. 8. 43	15. 8. 43	Kiefhake
Prof. Dr. Ortner	19. 8. 43	20. 8. 43	Ortner
Dr. Ketzner	20. 8. 43	-	Ketzner
Dr. Hömer	24. 8. 43	30. 8. 43	Hömer
Dr. Thiel	31. 8. 43	10. 9. 43	Thiel
Dr. Dr. Jacobi, Hanken	17. 9. 43	27. 9. 43	Jacobi

BAG Target

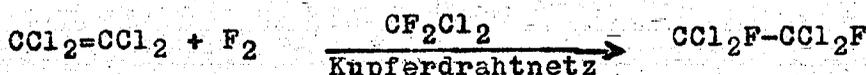
3413 22/19

Fluor in der organischen Chemie.

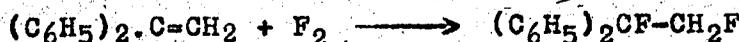
Die technische Bedeutung des Fluors in der organischen Chemie ist verhältnismässig neu. Vor ungefähr 10 Jahren erschienen die ersten organischen Fluorverbindungen auf dem Markt. In Amerika waren es die Fluorkältemittel, in Deutschland fluorhaltige Farbstoffe. Die Ursache für diese späte Entwicklung wird verständlich, wenn man die chemischen und apparativen Schwierigkeiten bedenkt, die die Einführung von Fluor in organische Verbindungen im allgemeinen macht. Es ist daher vielleicht lohnend, zunächst einen Ueberblick über die Methodik zu geben, wobei in Hinblick auf die ausgezeichnete Zusammenstellung von Bockemüller in der Zeitschrift für angewandte Chemie nur die bereits technisch angewandten Verfahren etwas eingehender behandelt werden sollen.

Die Fluorierung mit elementarem Fluor ist bis jetzt technisch bedeutungslos geblieben, in der Hauptsache wohl aus dem Grunde, weil nur in seltenen Fällen einheitliche Verbindungen erhalten werden. Eingehende Untersuchungen liegen darüber vor sowohl von seiten der Hochschule, so von Ruff, Bockemüller, Simons, Miller u.a., als auch von seiten der Industrie, wie z.B. I.G. und Du Pont. In Zusammenfassung dieser Arbeiten kann man feststellen, dass wohl die Anlagerung von Fluor an Doppelbindungen noch verhältnismässig gut gelingt, dass aber die Substitution von Wasserstoff durch Fluor nur sehr selten zum Ziele führt.

Gute Ausbeuten erhält man bei der Anlagerung von Fluor an Doppelbindungen nur, wenn man entweder in Lösungsmitteln oder in der Gasphase an Netzkontakten arbeitet. Die enorme Reaktionswärme muss abgeführt werden, da andernfalls das Molekül zertrümmert wird. Als Beispiel sei angeführt:

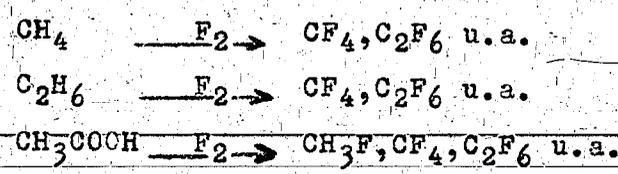


Schlechter geht die Reaktion mit Wasserstoff enthaltenden Verbindungen.

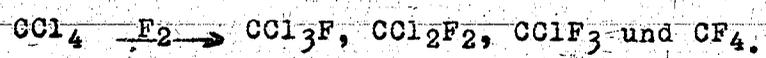


Fluorsubstitutionsprodukte der aromatischen Reihe sind in der Literatur nicht beschrieben. So erhält man bei der Einwirkung von Fluor auf Benzol neben zahlreichen Zersetzungsprodukten nur eine Additionsverbindung, das Cyclododekafluorhexan C_6F_{12} . Auch in anderen Fällen, wie z.B. beim Hexachlorbenzol, wurde nur eine Addition von Fluor an den aromatischen Ring beobachtet $C_6Cl_6F_6$. Bei höhermolekularen Verbindungen scheint aber doch Substitution zu erfolgen. Nach unveröffentlichten Versuchen der I.G. lässt sich Anthanthron mit 70% Ausbeute in Monofluoranthanthron und Dibenzpyrenchinon mit 30% Ausbeute in Difluordibenzpyrenchinon überführen.

In der aliphatischen Reihe erfolgt wohl Substitution, meist aber unter Zerfall der Moleküls, wie die folgenden Beispiele beweisen.

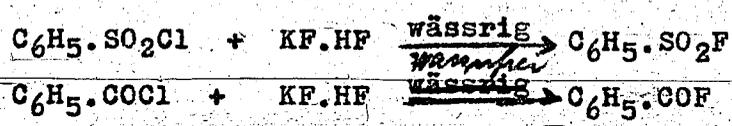


Bei wasserstofffreien Verbindungen, wie z.B. beim Tetrachlorkohlenstoff, können in einem nicht steuerbaren Reaktionsverlauf bis zu 4 Chloratome durch Fluor ersetzt werden.

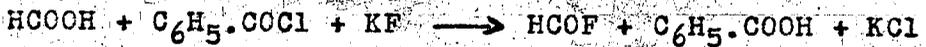


Als Sonderfall sei noch die Einwirkung von Fluor auf elementaren Kohlenstoff erwähnt, die unter bestimmten Bedingungen mit 80%iger Ausbeute zu Tetrafluormethan führt. Als Nebenprodukte werden durchfluoriertes Aethan, Propan und Butan erhalten.

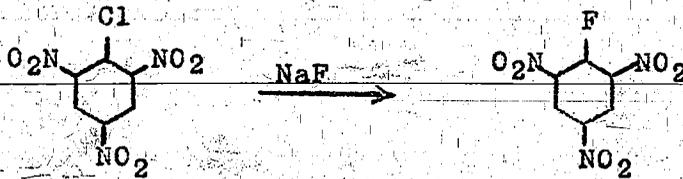
Auch die zweite Methode zur Einführung von Fluor in organische Verbindungen, die Fluorierung mit Metallfluoriden hat keine technische Bedeutung erlangt. Im Prinzip handelt es sich hierbei um den Ersatz von Chlor durch Fluor. Als Fluorierungsmittel wurden vorgeschlagen Alkalifluoride und -bifluoride, ferner Zink-, Quecksilber-, Thallium-, Silber- und Antimonfluorid. Besonders erfolgreich wurde dies Gebiet in den letzten Jahren bearbeitet von Swarts, Henne, Midgley und Davies. Folgende Beispiele geben einen Ueberblick über den Umfang dieser Methode:



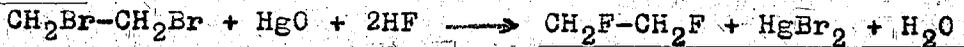
Sogar Formylfluorid kann auf diesem Wege dargestellt werden, wenn man einen kleinen Kunstgriff anwendet.



Wenn das Chlor genügend reaktionsfähig ist, gelingt es auch, kerngebundenes Chlor zu ersetzen.



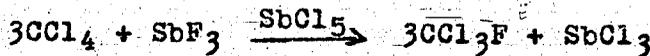
Mit Silber-, Quecksilber- und Thalliumfluorid reagiert auch fester gebundenes Chlor, wie es z.B. in aliphatischen Chlorverbindungen vorliegt. Am besten hat sich aus dieser Reihe nach Henne und Midgley neben dem Mercuriofluorid das Mercurifluorid bewährt, das nicht nur in seiner wasserfreien Form, die in umständlicher Weise aus elementarem Fluor und Mercurichlorid hergestellt werden muss, wirksam ist, sondern auch als Monohydrat, das leicht aus Quecksilberoxyd und wasserfreiem Fluorwasserstoff entsteht.



Ausgezeichnete Ergebnisse gibt auch die schöne Methode von Swarts, bei der Antimontrifluorid als Fluorierungsmittel verwendet wird. Das Benzotrifluorid ist dadurch zu einer leicht zugänglichen Substanz geworden.



In der aliphatischen Reihe lässt sich diese Reaktion ebenfalls verwirklichen, wenn Antimonpentachlorid als Katalysator zugegeben wird.

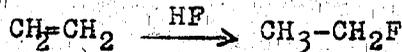


Die dritte Methode zur Darstellung organischer Fluorverbindungen, die Fluorierung mit wasserfreier Flussäure, hat grosse technische Bedeutung gewonnen. Sie wurde daher auch in der Hauptsache von der Industrie bearbeitet, wie Du Pont, Kinetic, I.G.

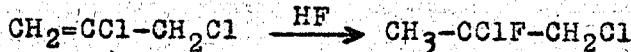
Die wasserfreie Flussäure wird entweder durch fraktionierte Destillation oder nach dem Absorptionsverfahren dargestellt. Das Prinzip des Absorptionsverfahrens ist kurz folgendes:

Die aus Flussspat und konz. Schwefelsäure entwickelten Flusssäuredämpfe, die ungefähr 5% Wasser, ebensoviel Schwefeldioxyd, Siliciumtetrafluorid und Schwefelsäure enthalten, werden in kalte konzentrierte Schwefelsäure geleitet. Dabei werden Fluorwasserstoff und Wasser gelöst, Schwefeldioxyd und Siliciumtetrafluorid gehen unabsorbiert hindurch. Die Lösung von Fluorwasserstoff in Schwefelsäure wird nun mässig erwärmt. Es entweicht reiner, 100%iger Fluorwasserstoff, der in einem Kondensator verflüssigt wird.

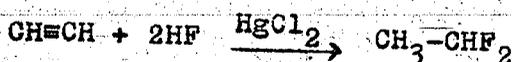
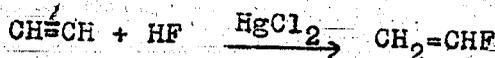
Die Anlagerung von Fluorwasserstoff an Doppelbindungen erfolgt oft überraschend leicht. Mit 60-80% Ausbeute erhält man aus Aethylen, Propylen und Butylen Aethylfluorid; Isopropylfluorid u. Butylfluorid.



Ein Teil des Ausgangsmaterials wird dabei polymerisiert. Auch höher molekulare Verbindungen, wie Oelsäure, Oleylalkohol und Undecylensäure geben in glatter Reaktion die entsprechenden Fluorverbindungen, ohne dass die Carboxyl- oder Hydroxylgruppe angegriffen wird. Chlorolefine reagieren ebenfalls mit Fluorwasserstoff. So erhält man aus Vinylchlorid das 1-Chlor-1-fluoräthan und aus Dichlorpropylen das 2-Chlor-2-fluor-3-chlorpropan.



Während demnach bei einer grossen Anzahl von Olefinen die Anlagerung von Fluorwasserstoff sehr glatt verläuft, werden andere nur in fluorfreie Polymere umgewandelt, wie z.B. Amylen, Styrol, Butadien, wieder andere überhaupt nicht verändert, wie z.B. die Zimtsäure. Katalysatoren, die die Anlagerung beeinflussen, sind nicht bekannt geworden. Auch Acetylen und seine Derivate addieren je nach den Versuchsbedingungen ein oder zwei Mol Fluorwasserstoff.



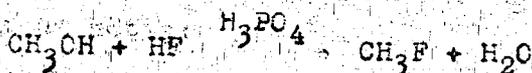
BAG Target

3413 - 22/19

Quecksilbersalze beschleunigen die Addition. Die Homologen des Acetylens reagieren mit Fluorwasserstoff auch ohne Katalysator. Stearolsäure geht unter Aufnahme von 2 Mol Fluorwasserstoff in Difluorstearinsäure über.

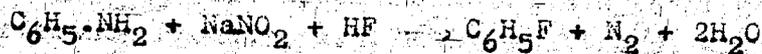
Im folgenden soll der Ersatz der Hydroxyl-, der Amino- und der Acetylgruppe durch Fluor mit Hilfe von Fluorwasserstoff besprochen werden. Eine technische Bedeutung haben diese Verfahren noch nicht erlangt.

Der Austausch der alkoholischen Hydroxylgruppe gegen Fluor erfolgt gemäss folgendem Schema:



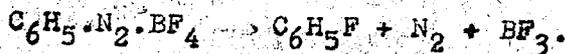
Bei Gegenwart von Katalysatoren, wie Schwefelsäure oder Phosphorsäure erhält man über 90% Ausbeute. Auch Aethylfluorid erhält man auf diese Weise glatt. Bei den höheren Alkoholen tritt meist Zersetzung ein.

Die Einführung von Fluor in den aromatischen Kern erfolgt über die Amine. Man löst die Amine in überschüssigem Fluorwasserstoff und diazotiert mit festem Nitrit.



Die Stickstoffabspaltung erfolgt ohne Katalysator durch einfaches Erhitzen. Die Ausbeuten betragen bei den einfachen Verbindungen über 90%.

In diesem Zusammenhang muss auch die elegante Methode von Balg-Schiemann gebracht werden, das Diazoniumborfluoridverfahren. Es beruht auf der thermischen Zersetzung der trockenen Diazoniumborfluoride nach dem Schema



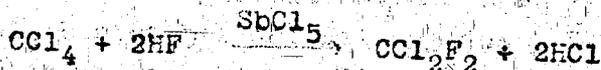
Diese Methode hat sich in zahllosen Fällen ausgezeichnet bewährt. Wenn auch dieses Verfahren noch keinen Eingang in die Technik gefunden hat, so liegt der Grund wohl weniger an der Methode als in dem Umstand, dass für aromatische Fluorverbindungen noch keine Verwendung gefunden wurde.

Neben der Hydroxyl- und der Aminogruppe kann auch die Acetylgruppe in manchen Fällen durch Fluor ersetzt werden:

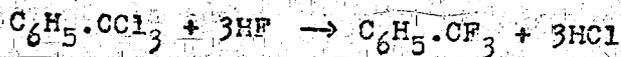
Penta-acetyl-glucose + HF → Tetra-acetyl-fluor-glucose.

Die technisch wichtigste und letzte Methode zur Einführung von Fluor mit Hilfe von Fluorwasserstoff ist gekennzeichnet durch den Ersatz von Chlor durch Fluor.

In der aliphatischen Reihe erfolgt die Reaktion nach folgendem Schema:



In der aromatischen Reihe ist ein Zusatz von Antimonpentachlorid als Katalysator nicht nötig:

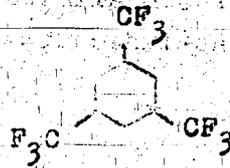
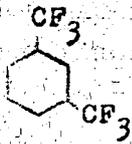


Im Prinzip fassen beide Reaktionen auf der bereits von Swarts vor 50 Jahren gemachten Beobachtung, wonach Antimontrifluorid Chlor durch Fluor zu ersetzen vermag. Aber erst durch die Verwendung des wesentlich billigeren und leichter zu handhabenden Fluorwasserstoffes hat diese Methode ihre grosse technische Bedeutung erlangt.

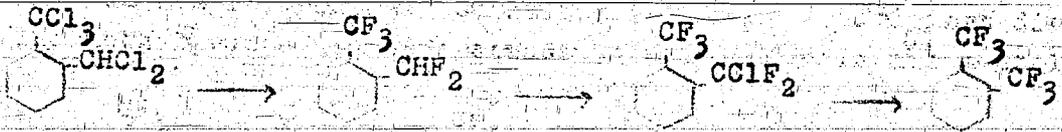
Die Arbeitsweise ist sehr einfach. In einem druckfesten Autoklaven, der zweckmässigerweise mit einem Edelstahl ausgeschlagen ist, wird das zu fluorierende Produkt, z.B. Benzotrichlorid, eingefüllt. Man drückt die berechnete Menge Fluorwasserstoff auf, und heizt auf ungefähr 100° hoch. Es stellt sich sehr rasch Druck ein, der zweckmässigerweise bei 10-20 atü gehalten wird. Der entbundene Chlorwasserstoff wird über einen druckfesten Kühler, um mitgerissenen Fluorwasserstoff zu kondensieren, durch ein Drosselventil abgelassen. In 1-2 Stunden ist die Reaktion beendet; die Ausbeuten liegen meist über 90%. In ganz analoger Weise lassen sich auch die aliphatischen Chlorverbindungen fluorieren, wenn man Antimonpentachlorid als Katalysator dazu gibt.

Beide Methoden wurden technisch und wissenschaftlich eingehend bearbeitet. Im folgenden sollen nun die wichtigsten Vertreter der auf diesem Wege dargestellten Fluorverbindungen etwas näher betrachtet werden.

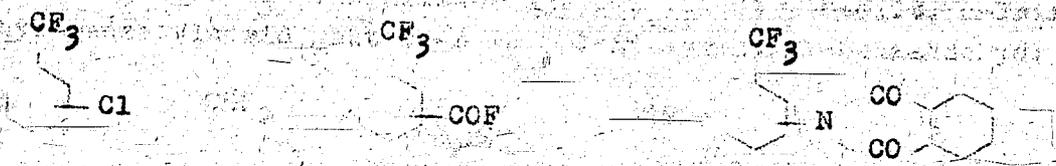
Nicht nur das einfache Benzotrichlorid lässt sich fluorieren, auch eine grosse Anzahl von Derivaten wurden dargestellt:



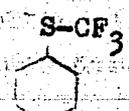
Die Darstellung von o-ständigen Bistrifluormethylbenzolen ist schwieriger. Die Chlorierung zweier o-ständiger Methylgruppen, wie z.B. beim o-Xylol, bleibt bei der Bildung des o-Trichlormethylbenzalchlorids stehen. Beim Umsatz dieser Verbindung mit Fluorwasserstoff werden sämtliche Chloratome durch Fluor ersetzt. In diesem vereinzelt stehenden Fall wird also die Benzalchloridgruppe durch Fluorwasserstoff in Benzalfluorid übergeführt, eine Reaktion, welche beim Benzalchlorid selbst nicht durchführbar ist. Nun lässt sich auch das letzte Wasserstoffatom der Seitenkette durch Chlor und anschliessend auch durch Fluor ersetzen. Folgendes Formelbild erläutert die Reaktion:



Was den Einfluss von Substituenten auf die Fluorierung betrifft, so ist festzustellen, dass die meisten stören. Neben Chlor gestatten nur die Carbonyl- und die Phthalimidgruppe eine Fluorierung. Als Vertreter seien erwähnt:

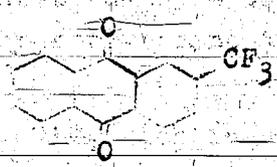


Auch wenn die Trichlormethylgruppe an S gebunden ist, lässt sie sich fluorieren. Als Beispiel diene das Trichlormethyl-phenylsulfid:

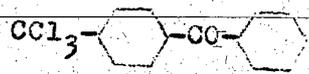


Im Kern befindliche Substituenten, wie Chlor, Nitro, Methyl, Karboxylgruppen stören hier nicht.

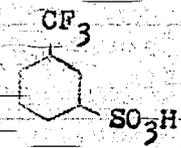
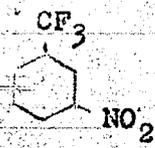
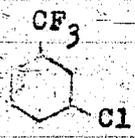
In der Anthrachinonreihe lässt sich ebenfalls die Trichlormethylgruppe fluorieren. Man erhält das Trifluormethyl-anthrachinon:



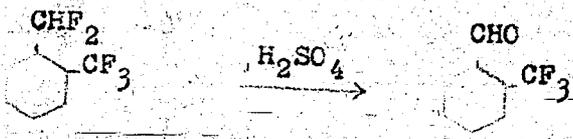
Auffallenderweise gibt die Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Trichlormethyl-benzophenon nur harzartige Produkte:



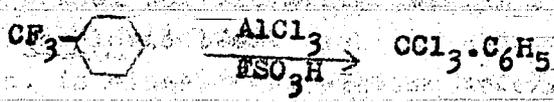
Ueber die chemischen Eigenschaften der Trifluormethylgruppe ist generell zu sagen, dass sie sich durch eine bemerkenswerte Stabilität auszeichnet. So lassen sich die Benzotrifluoride ohne Schwierigkeiten chlorieren, nitrieren und - unter gewissen Vorsichtsmaßnahmen - auch sulfieren. Als Substituent 2. Ordnung dirigiert die Trifluormethylgruppe neu eintretende Substituenten in die *m*-Stellung,



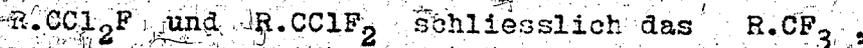
Während demnach die Trifluormethylgruppe gegen Schwefelsäure noch stabil ist, wird die Benzalfluoridgruppe leicht verseift. *o*-Trifluormethyl-benzalfluorid geht über in *o*-Trifluormethyl-benzaldehyd:



Von Alkali wird die Trifluormethylgruppe nicht angegriffen; Chlorsulfonsäure aber und vor allem Aluminiumchlorid ersetzen schon bei milden Temperaturen das Fluor durch Chlor:



Nicht nur die aromatischen Fluorverbindungen, auch die aliphatischen wurden eingehend bearbeitet. Wie schon eingangs erwähnt, ist hier Antimonpentachlorid als Katalysator nötig. Nur in zwei Fällen wurde eine Ausnahme beobachtet. Methyl- und Aethylchloroform können auch ohne Katalysator fluoriert werden. Man erhält schrittweise über das



wobei $R = CH_3$ oder C_2H_5 ist.

In allen anderen Fällen ist Antimonpentachlorid als Katalysator nötig.

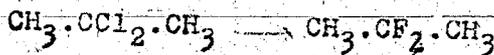
Die folgende Tabelle gibt einen Ueberblick über die Leistungsfähigkeit dieser Methode.

CCl_4	+77°	$CHCl_3$	+61°	CH_2Cl_2	+4°	$CCl_3.CCl_3$	+185°
CCl_3F	+24°	$CHCl_2F$	+9°	CH_2ClF	-8,5°	$CCl_3.CCl_2F$	+138°
CCl_2F_2	-30°	$CHClF_2$	-40°			$CFCl_2.CCl_2F$	+93°
$CClF_3$	-81°	CHF_3	-82°			$CF_2Cl.CFCl_2$	+48°
						$CF_2Cl.CF_2Cl$	+4°
$CCl_3.CHCl_2$	+159°	$CCl_3.CH_2Cl$	+131°	$CHCl_2.CHCl_2$	+146°		
$CFCl_2.CHCl_2$	+118°	$CCl_2F.CH_2Cl$	+85°	$CHCl_2.CHClF$	+118°		
$CF_2Cl.CHCl_2$	72°	$CCLF_2.CH_2Cl$	45°	$CHCl_2.CHF_2$	60°		
$(CF_2Cl.CHClF)$	32°	$CF_3.CH_2Cl$	+7°				
$CH_3.CCl_2.CH_3$	70°	$CHCl_2.CCl_2.CCl_3$	210°				
$CH_3.CFCl.CH_3$	35°	$CHCl_2.CCl_2.CClF_2$	168°				
$CH_3.CF_2.CH_3$	-0°	$CHCl_2.CClF.CClF_2$	130°				
		$CHCl_2.CClF.CF_3$	90°				

Allgemein lässt sich feststellen, dass die Methanderivate am leichtesten reagieren und die besten Ausbeuten liefern. Sowohl beim Tetrachlorkohlenstoff wie beim Chloroform lassen sich, je nach den Versuchsbedingungen, ein bis drei Chloratome durch Fluor ersetzen. Das letzte Chloratom des Tetrachlormethans ist nicht mehr austauschbar. Im Methylenechlorid lässt sich nur sehr schwer ein Chlor durch Fluor ersetzen. In einer Nebenreaktion erfolgt durch das Antimon-

pentachlorid Substitution von Wasserstoff durch Chlor. Es entsteht Chlorform, das nun auch seinerseits fluoriert wird. In der Aethanreihe reagiert die Trichlormethylgruppe am leichtesten. Die $-CHCl_2-$ Gruppe ist sehr reaktionsträge, die CH_2Cl -Gruppe wird überhaupt nicht mehr angegriffen. Beim Hexachloräthan erfolgt die Fluorierung schrittweise bis zum Tetrafluor-dichlor-äthan. Höher fluorierte Körper werden nicht erhalten. Beim Pentachloräthan bleibt die Fluorierung beim Difluor-trichlor-äthan stehen. Nur in Spuren erhält man das Trifluor-dichlor-äthan. Das asymmetrische Tetrachloräthan lässt sich dagegen überraschend leicht bis zum Trifluor-chlor-äthan fluorieren. Aus dem symmetrischen Tetrachloräthan erhält man nur mit sehr mässigen Ausbeuten das Difluor-dichlor-äthan.

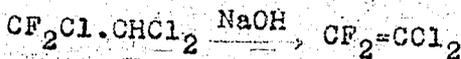
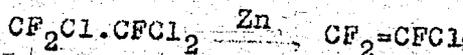
Aehnliche Regeln wie in der Aethanreihe gelten auch für die Propanreihe, soweit sie bis jetzt untersucht wurde. Auch hier wird die CCl_2 -Gruppe schwer angegriffen, nur wenn sie an Methylgruppen gebunden ist, erfolgt der Angriff überraschend leicht, z.B. im 2,2-Dichlorpropan.



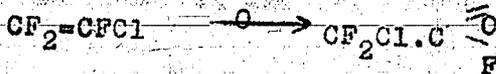
Beim Betrachten der Siedepunkte fällt eine einfache Gesetzmässigkeit auf. Bei den Methanderivaten sinkt der Siedepunkt bei jedem Ersatz eines Chlor- durch ein Fluoratom im Mittel um 51° , bei den Aethanderivaten beträgt die Senkung im Mittel 44° und bei den Propanderivaten 39° .

Von den chemischen Eigenschaften der aliphatischen Fluorverbindungen wäre als die wesentlichste ihre Stabilität zu rühmen. Nur in wenigen Fällen lassen sich diese Verbindungen zu Synthesen verwenden.

So gelingt es bei einigen Aethanderivaten Chlor bzw. Chlorwasserstoff abzuspalten, z.B.

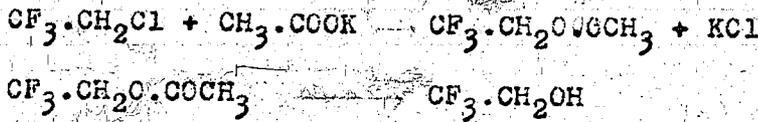


Diese Aethylenderivate geben nun die üblichen Reaktionen der Olefine. Sie lassen sich z.B. oxydieren



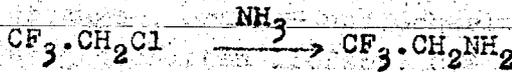
Einige können auch polymerisiert werden. So erhält man aus Trifluorchloräthan ein farbloses Hochpolymeres.

In einigen Fällen gelingt es schliesslich auch einzelne Chloratome gegen andere Gruppen auszutauschen. Als Beispiele seien gebracht:

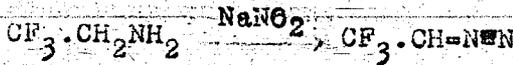


Auf diesem Wege ist der Trifluoräthylalkohol eine leicht zugängliche Substanz geworden, der infolge seiner Stabilität zu den mannigfaltigsten Umsetzungen herangezogen werden kann. Durch Oxydation ist auch daraus die Trifluoressigsäure leicht zu gewinnen. Die Weiterbearbeitung dieser beiden interessanten Verbindungen, vor allem in Hinsicht auf Farbstoffe, musste, durch den Krieg bedingt, vorerst abgebrochen werden.

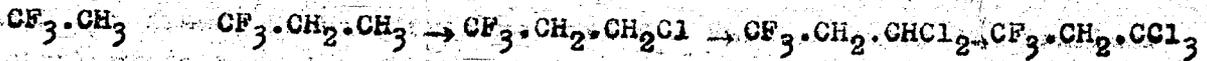
Im Trifluoräthylchlorid lässt sich das Chlor auch gegen die Aminogruppe ersetzen:



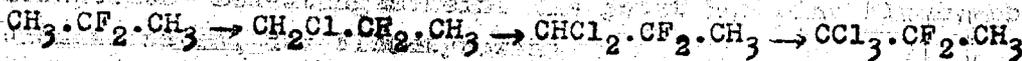
Das Trifluoräthylamin hat in seinen Eigenschaften Ähnlichkeit mit dem Glykolester. Es lässt sich z.B. wie dieser diazotieren und man erhält das Trifluordiazoäthan, eine äusserst explosive Verbindung:



Zu erwähnen wäre schliesslich noch der Einfluss der Trifluormethylgruppe auf die Chlorierung. So lässt sich unter den üblichen Bedingungen Methylfluoroform kaum chlorieren; beim Aethylfluoroform erhält man über das Mono- und Dichlorderivat schliesslich das 1.1.1-Trifluor-3.3.3-trichlorpropan:



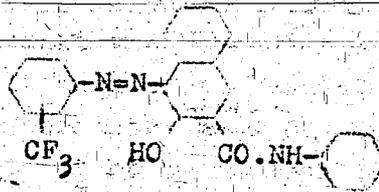
und beim 2.2-Difluorpropan wird ebenfalls zunächst nur eine Methylgruppe chloriert:



Die technische Bedeutung der aromatischen Fluorverbindungen liegt bis jetzt fast ausschliesslich auf dem Farbstoffgebiet, im besonderen

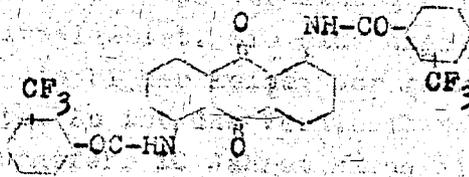
bei den Naphtol AS- und den Küpenfarbstoffen.

Benzotrifluorid und seine Derivate lassen sich nämlich nitrieren und durch Reduktion in die entsprechenden Amine überführen. Die Diazoverbindungen geben mit Naphtol AS-Grundierungen wertvolle Farbtöne.



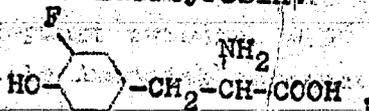
Dabei hat sich gezeigt, dass die Trifluormethylgruppe nicht nur die Lichtechtheiten günstig beeinflusst - die meisten Kombinationen sind mit dem Indanthren-Etikett auszeichnenbar - sondern auch den Farbton nach der gelben Seite hin verschiebt. Die Trifluormethylgruppe ist also eine hypsochrome Gruppe. Von seiten der I.G. ist eine Reihe Naphtol AS-Echtbasen mit der Trifluormethylgruppe in den Handel gekommen, welche mit den üblichen Naphtol AS-Grundierungen klare, leuchtende Goldorange-, Orange- und Scharlachtöne von ausgezeichneten Echtheitseigenschaften liefert. Die Kombination einer dieser Basen mit Naphtol AS ist von der Reichszeugmeisterei zum offiziellen Fahmentuchrot erklärt worden.

Aus der Reihe der Küpenfarbstoffe haben die fluorhaltigen Acylaminoanthrachinone Bedeutung gewonnen.



Auch bei dieser Farbstoffklasse wird der Farbton durch die Trifluormethylgruppe besonders lebhaft und leuchtend. Der Krieg hat auch diese in vollem Fluss befindlichen Arbeiten abgestoppt.

Pharmazeutische Bedeutung scheint bis jetzt nur eine Fluorverbindung gewonnen zu haben, das Fluortyrosin:



das unter dem Namen Pardinon in den Handel gekommen ist und zur Behandlung von Hyperthyreosen dient. Es wird zur Vorbereitung und Nachbehandlung für die bei Basedow indizierte Schilddrüsenoperation mit Vorteil verwandt.

Eine grössere Anzahl von Patenten will die Unbrennbarkeit und den niederen Erstarrungspunkt von hochchlorierten Benzotrifluoriden als Isolierflüssigkeit ausnützen. Das Tetrachlor-benzotrifluorid soll sich durch eine besonders ^{hohe} ~~hohe~~ Dielektrizitätskonstante auszeichnen und daher als nicht brennbares Transformatoröl Verwendung finden. Meines Wissens hat der Vorschlag keine praktische Bedeutung erlangt, vermutlich, weil diese Körperklasse eine erhebliche Toxizität besitzt.

Ein weiterer Vorschlag will das selektive Lösungsvermögen verschiedener aromatischer Fluorverbindungen zur Aufarbeitung von Mineralölen benutzen. So kann nach einem Patent der Edeleanu-Gesellschaft ein paraffinfreies Schmieröl mit m-Fluoranisol bei Raumtemperatur in 2 Anteile mit höherer und niedrigerer Dichte zerlegt werden. In ähnlicher Weise wirkt auch p-Fluornitrobenzol. Zur Ausführung wird wohl auch dieses Verfahren nicht kommen, es wird an dem hohen Preis der Fluorverbindungen scheitern. Ein amerikanisches Patent schlägt Pikrylfluorid als Granatenfüllung vor, da der bei der Explosion entstehende Fluorwasserstoff Kampfstoffeigenschaften besitzt.

Bei den aliphatischen Fluorverbindungen liegt die grösste Bedeutung auf dem Kältemittelgebiet. Sie sind ungiftig und unbrennbar, zwei Eigenschaften, die bisher keines der gebräuchlichen Kältemittel in sich vereinte. Es ist das Verdienst der Amerikaner, dies erkannt zu haben. Vor ungefähr 10 Jahren kamen diese Verbindungen unter dem Namen "Freon" als sogenannte Sicherheitskältemittel in Amerika auf den Markt. Sie haben in der Zwischenzeit eine geradezu stürmische Entwicklung genommen.

Für Verdichtungs-Kältemaschinen, in denen Verdichter mit hin und hergehenden Kolben verwendet werden, eignen sich in dem üblichen Bereich der Satttdampftemperaturen von -30° bis $+40^{\circ}$ am besten solche Stoffe, deren normaler Siedepunkt zwischen -30° und -40° liegt. Man hat bisher in diesem Falle Ammoniak verwandt. Aus der Reihe der Chlorfluorätherivate eignet sich am besten für diese Zwecke das Dichlor-

difluormethan, dessen Siedepunkt bei -30° liegt. Dieses Kältemittel wird besonders für Klima-Anlagen und Schiffs-Kältemaschinen in Amerika in grösstem Umfange verwendet. Man kann sogar sagen, dass die Klimatechnik erst durch dieses Kältemittel zu ihrer heutigen Bedeutung gelangt ist. Aber nicht nur für grosse Kälteleistungen ist das Dichlordifluormethan geeignet. Auch in kleinen Anlagen bis herunter zu den Haushaltskältemaschinen wird es angewandt. In Amerika waren schon im Jahre 1937 30% aller Haushaltskühlschränke damit gefüllt. Die Kriegsmarine ist ausschliesslich dazu übergegangen und in Klimaanlage für Theater, Krankenhäuser, kurz für alle öffentlichen Gebäude, ist es polizeilich vorgeschrieben. Es erstaunt daher nicht, wenn wir hören, dass schon im Jahre 1937 über 1000 t Dichlordifluormethan verkauft wurden.

In Deutschland wird das Produkt unter dem Namen Frigen F. 12 von Seiten der I.G. Farbenindustrie A.G. hergestellt, die eine Verwendungslicenz von Amerika genommen hat. Das Produkt hat bei uns zunächst nicht den erwarteten Aufschwung genommen. Die deutsche Kälteindustrie ist nur äusserst zögernd und widerstrebend an das Produkt herangegangen. Erst unter dem Druck der amerikanischen Konkurrenz, die auch in den europäischen Ländern mit den mit Dichlordifluormethan gefüllten Kühlschränken, unter Ausnutzung einer geschickten Propaganda, auf dem Markt erschien und dadurch die Gefahr heraufbeschwor, den deutschen Kühlschrankexport zu vernichten, entschloss man sich auch in Deutschland, das Produkt zu verwenden. Es war vor allem die Firma BBC in Mannheim, die dann vorbildliche Frigenmaschinen entwickelt hat. Durch den Ausbruch des Krieges wurde zwar die Entwicklung der Frigen-Klima-Anlagen und des Frigen-Haushaltskühlschranks praktisch unterbunden, dafür wurden aber die technischen Frigenkühlanlagen, so vor allem für die Kriegsmarine, gefördert. Der augenblickliche Stand ist somit folgender: Das in Deutschland gebrauchte Frigen dient ausschliesslich militärischen Zwecken, für den privaten Sektor ist kaum ein Bedarf vorhanden; den Rest des fabrizierten Frigens nimmt das europäische Ausland auf, das schon vor dem Kriege von Amerika Frigen-Kältemaschinen gekauft hat und nun zur Nachfüllung seiner Anlagen auf die deutschen Lieferungen angewiesen ist. Für die Zeit nach dem Kriege ist ein besonders starker Auftrieb durch den Volkskühlschrank zu erwarten. Nach den bisherigen Vorarbeiten scheint Frigen F. 12 auch das geeignetste Kältemittel hierfür zu sein.

3413 22/19

Für Kältemaschinen-Verdichter der Dreh- oder Rollkolbenbauart eignen sich besonders Kältemittel, deren Siedepunkt zwischen 0 und +10° liegt. Diese Verdichter werden vorwiegend für kleine Kälteleistungen und für nicht sehr tiefe Verdampfungstemperaturen gebaut, insbesondere für Kühlschränke des Haushaltes und Kleingewerbes. Von den Methanderivaten kommt nur CHFCl_2 mit dem Siedepunkt +9° in Frage, das in Amerika auch in beschränktem Umfange verwendet wurde. Doch scheint dieses Kältemittel nicht allen Erwartungen entsprochen zu haben, denn die Crosley-Radio-Corp., die das Produkt in ihren kleinsten Haushaltschrankén verwendet hat, ist später wieder zu Dichlordifluormethan übergegangen. Neuerdings wird es aber wieder in Absorptionsmaschinen für Klimaanlage verwendet. In Deutschland wurde das Produkt ebenfalls geprüft, es wurde aber wegen seiner ungenügenden Beständigkeit zu Gunsten von Monofluor-trichlormethan Kp. +24° aufgegeben.

Unter den Aetherderivaten steht das Tetrafluor-dichlor-äthan Kp. +4° an erster Stelle. Es wird in Amerika in sehr grossem Umfange in den Haushaltkühlschränken der Frig. Corp. verwendet. Sie benutzt es für alle Haushaltkühlschränke in Verbindung mit hermetisch geschlossenen Umlaufverdichtern. Im Jahre 1937 wurden 600000 Stück verkauft. Die I.G. Farbenindustrie A.G. erhielt für dieses Derivat keine Verwendungslizenz. Diese Sonderstellung hat sich aus patentrechtlichen Gründen ergeben. Frigidaire, die das Verwendungspatent für alle Fluorhaltigen Kältemittel besitzt, wollte ursprünglich keiner Kühlschrankfabrik-Lizenz auf irgendwelche Fluorkältemittel geben. Da damit die übrige amerikanische Kühlschrankindustrie nicht einverstanden war, zog sie eine Gegenpropaganda auf, die z.B. behauptete, beim Umgang mit diesen Fluorkältemitteln würde man taub werden. Der Zweck wurde erreicht. Frigidaire gab Lizenz auf alle Derivate mit Ausnahme des Tetrafluor-dichlor-methans.

Die I.G. stellt an Stelle des Tetrafluor-dichlor-äthans das Trifluorchloräthan zur Verfügung, dessen Siedepunkt nur unwesentlich höher liegt (Kp. +7°).

Für Turboverdichter, die nur für grosse Kälteleistungen gebaut werden können, kommen Niederdruckkältemittel in Frage, deren Siedepunkt zwischen +20° und +50° liegt. Hierfür stehen zwei Produkte zur Verfügung, das CFCl_3 Kp. +24° und $\text{CF}_2\text{Cl-CFCl}_2$ Kp. +47°. Diese beiden

3413 22/19

Kältemittel, vor allem das Monofluortrichlormethan, haben in Amerika das bisher dafür verwendete Methylenchlorid fast restlos verdrängt. In Deutschland entwickelt sich das Produkt infolge des Krieges nur langsam.

In der letzten Zeit werden für die verschiedensten Zwecke sehr tiefe Temperaturen verlangt. Als Tiefkältemittel wurden bisher verwendet: Propan, Aethylen oder Aethan, die aber alle den Nachteil der Gefährlichkeit besitzen. Es sind auch in der Tat bereits Unglücksfälle aus der Praxis bekannt geworden. Die Fluor-chlor-Derivate bieten auch hier die Möglichkeit, unbedingt betriebssicher zu arbeiten. Besonders geeignet sind CF_3Cl (Kp. $-81,5^\circ$) und CHF_3 (Kp. -82°). Das erstere ist bereits im Handel unter der Bezeichnung Frigen F 13. Seine Dampfdruckkurve entspricht etwa derjenigen von Kohlensäure, vor der es den Vorzug besitzt, auch bei sehr tiefen Temperaturen noch flüssig zu bleiben. CO_2 wird bei $-56,6^\circ$ fest, CF_3Cl bei -181° . In physiologischer Beziehung ist es absolut harmlos, so dass es sich nach Prof. Plank vorzüglich für Schiffskühlanlagen eignet.

Auch auf dem Gebiet der Wärme- bzw. der Kälteübertragung scheinen die Chlorfluorderivate berufen zu sein, eine wichtige Lücke zu schliessen. Als Kälteübertragungsflüssigkeit verwendet man vorwiegend konz. wässrige Lösungen von Magnesiumchlorid oder Calciumchlorid, die man höchstens bis zu Temperaturen von -50° benutzen kann, wobei sie schon recht zäh sind. Immer häufiger werden aber wesentlich tiefere Temperaturen verlangt, so von -80° und darunter. Für derart tiefe Temperaturen diente bisher Alkohol als Kälteübertragungsflüssigkeit, der aber den Nachteil der Brennbarkeit besitzt. Als Ersatz sind vorgeschlagen worden:

$\text{CFCl}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$ Kp. 86° E.P. -95° ,

$\text{CFCl}_2\text{-CF}_2\text{-CCl}_3$ Kp. 154° E.P. -85° und

$\text{CF}_2\text{Cl-CHCl}_2$ Kp. 72° E.P. -140° .

Vor allem das letzte Produkt mit seinem Erstarrungspunkt von -140° , das ausserdem noch den Vorzug der Unbrennbarkeit und der physiologischen Harmlosigkeit besitzt, scheint alle Eigenschaften einer idealen Kälteübertragungsflüssigkeit zu besitzen.

Nach einem weiteren Vorschlag sollen Fluor-chlor-derivate als Arbeitsmittel für Wärmekraftmaschinen verwendet werden. Bekanntlich

3413 22/19

hat man ja in Amerika Dampfmaschinen mit Quecksilber als Arbeitsmittel ausgeführt. Das schergiftige Quecksilber soll nun durch $C_4F_2Cl_8$ ersetzt werden. Nach Prof. Plank würde der Wirkungsgrad einer derartigen Maschine bei 26,6% liegen, der aber im Vergleich zur Quecksilberdampfmaschine mit ihrem Wirkungsgrad von 30% nicht besonders günstig ist. Wahrscheinlich aber scheidet der Vorschlag an der Unbeständigkeit der Verbindung, denn die geforderte Arbeitstemperatur von 450° hält sie bei einer Dauerbeanspruchung bestimmt nicht aus.

Gute Aussichten scheinen die Chlorfluorderivate als elektrische Isolierstoffe zu besitzen. Man hat festgestellt, dass die elektrische Durchschlagsfestigkeit von Dichlor-difluormethan im Gaszustand ungefähr zweimal grösser ist als diejenige von Stickstoff. Man hat daher in Amerika bereits Hochspannungstransformatoren, die in einer Atmosphäre von Dichlordifluormethan betrieben werden, gebaut.

Auch Röntgenanlagen für 1 Million Volt, in denen zur Kühlung und elektrischen Isolierung Dichlordifluormethan verwendet wurde, sind in der Literatur beschrieben. Auch in Deutschland wird auf diesem Gebiet zurzeit intensiv gearbeitet.

Eine weitere Verwendungsmöglichkeit der aliphatischen Fluorkohlenwasserstoffe liegt auf dem Schädlingsbekämpfungsgebiet. So hat z.B. die Fluorstearinsäure bei der Bekämpfung der Peronospora ähnliche antibaktericide Wirkungen wie die bisher benutzten kupferhaltigen Präparate.

Nach einem Vorschlag der I.G.-Farbenindustrie A.G. eignen sich die Fluoräthylene auch zur Darstellung von Kunststoffen. So lassen sich nicht nur Vinylfluorid, sondern auch Trifluorchloräthylene polymerisieren. Nach einem amerikanischen Patent zeichnen sich die aus Tetrafluoräthylen hergestellten Polymerisate durch ihre Beständigkeit gegen organische Lösungsmittel, Säuren und Laugen aus. Sie sollen auf feuerfeste Anzüge verarbeitet werden.

Dieser Ueberblick sollte zeigen, welche Entwicklung die organischen Fluorverbindungen in den letzten Jahren genommen haben. Gemessen an den anorganischen Verbindungen ist ihre technische Bedeutung noch bescheiden. Aber sie berechtigt uns zu der Hoffnung, dass ihre Entwicklung noch bei weitem nicht abgeschlossen ist und dass noch

weitere Erfolge sich einstellen werden. Leider müssen wir aber auch feststellen, dass die Bearbeitung der organischen Fluorchemie in Amerika in einem wesentlich breiteren Rahmen erfolgt ist als bei uns. Hochschule und Industrie haben viele Arbeitskräfte und noch viel mehr Geld für diese Forschungsarbeiten eingesetzt. Als erster grosser Erfolg ist zu buchen: eine weitgehende Beherrschung des Kälteschrankmarktes der ganzen Welt. Es ist nur zu hoffen, dass nach Beendigung des Krieges auch in Deutschland das Gebiet eine stärkere Förderung erfahren wird als bisher.

gg. Schram

Literatur:

- 1.) Angewandte Chemie 53, 419 (1940)
"Die Einführung von Fluor in organische Körper"
von W. Bockemüller
- 2.) Die chemische Fabrik 14. Jahrg. Bd. 26, S. 429
"Die Fluorchlorderivate gesättigter Kohlen-
wasserstoffe und ihre technische Verwendbarkeit"
von R. Plank.

BAG Target

3413

22/19

Angefertigt 5 Exemplare

Abteilung: Zwi.-Prod. Labor

Verteilt an Dr. Eisenmenger Expl.

- Dr. Rothweiler „
- Dr. Dachlauer „
- I.G. Rheinfelden „
- Zentral-Archiv „

Betreff: Weitere Versuche zur katalytischen Herstellung von Chlormethyl durch Umesterung von Tetrachloräthan mit Dimethyläther bezw. Methanol.

insges. Expl.

Patent Nr.

Bericht des Herrn Dr. Dachlauer

vom 22. September 1942

Gesehen vom Abteilungsleiter Dr. Hilcken ✓

„ „ Vorstand Prof. Dr. Lautenschläger
76.10.42

BAG Target

3413 22/19

Zirkuliert in nebenstehenden Abteilungen:

Empfänger	Empfangen	Weitergegeben	Unterschrift
Dr. Hilcken	20.4.43	27.4.43	✓
Dr. Thiel	27.4.43		
Dr. Kiepmann	10.5.43		
Dr. Lorbig	14.5.43		
Dr. Wild	20.5.43		
Prof. Dr. Ortlauer	26.5.43	3.6.43	

Aufzubewahren im Zentralarchiv (Direktionsabtlg.) in 1 Expl., eingeg. 2.10.42 registr. u. Nr. 11253

„ „ Archiv der Abtlg in Expl.

Weitere Versuche zur katalytischen Herstellung von Chlormethyl durch Umesterung von Tetrachloräthan mit Dimethyläther bzw. Methanol.

(Siehe Vorbericht Dachlauer vom 21.12.41 Arch.Nr. 11219)

Für die technische Durchführung dieses Verfahrens waren noch eine Reihe von Fragen zu klären, insbesondere bezüglich der Verwendung von Tetrachloräthan verschiedenen Reinheitsgrades hinsichtlich Korrosion, Haltbarkeit des Kontaktes und dergl. mehr.

Von Rheinfeldern stehen drei technische Tetrachloräthane zur Verfügung:

1. Rohprodukt, "mit Wasserdampf destilliert"
2. " " "mit Wasser gewaschen"
3. " " "entgast".

Von diesen Qualitäten wurden zwei-mal Proben bezogen:

im April 1942 = ~~ixxxxixb~~ 1a, 2a, 3a

im Juni 1942 = 1b, 2b, 3b

Die Produkte hatten folgende Merkmale:

- 1.) 1a und 1b schwach gelb gefärbt, neutral, $s/_{20^{\circ}}=1,5917$ bzw. $1,5910$
- 2.) 2a und 2b braun gefärbt, 100 ccm mit Wasser durchgeschüttelt, erfordern zur Neutralisation 0,3 ccm n/10 NaOH, $s/_{20^{\circ}}=1,5906$ bzw. $1,5902$
- 3.) 3a und 3b noch etwas dunkler gefärbt, 100 ccm mit Wasser durchgeschüttelt, erfordern zur Neutralisation 24,8 bzw. 20,7 ccm n/10 NaOH, $s/_{20^{\circ}}=1,5902$ bzw. $1,5901$.
- 4.) Siedeverlauf bei Normaldestillation (100 ccm):

ixxxxixb	1a	1b	2a	2b	3a	3b
1. Tropfen	143,0°	142,8°	143,0°	142,5°	142,6°	143,0°
5 ccm	144,8	144,5	145,6	145,6	145,3	145,3
10 "	145,2	145,0	146,0	145,9	145,7	145,6
15 "	145,3	145,6	146,1	146,1	146,0	145,8
20 "	145,4	145,7	146,2	146,2	146,1	146,0
30 "	145,7	146,0	146,6	146,4	146,4	146,4
40 "	145,8	146,2	146,7	146,6	146,6	146,6
50 "	146,0	146,5	146,8	146,7	146,7	146,7
60 "	146,1	146,7	147,0	146,9	146,9	146,9
70 "	146,4	146,9	147,3	147,1	147,1	147,2
80 "	146,7	147,3	147,9	147,6	147,6	147,6
90 "	147,8	148,1	148,2	149,0	148,9	149,0
95 "	150,7	150,9	154,5	154,0	153,5	155,0

Zu 1a und 1b Rückstand gelb-bräunlich, nach Abkühlung Ausscheidung von Kristallen mit F.P. 104 - 106°

Zu 2a und 2b Rückstand schwarz

Zu 3a und 3b Rückstand schwarz mit kohligen Abscheidungen.

5.) Siedeverlauf bei fraktionierter Destillation (900 ccm) bei 755mm

	1b	2b	3b
1. Tropfen	83°	94°	82°
3 ccm	89	105	106
5 "	110	144	144
10 "	142	144	143
15 "	144,0	145,3	143,0
20 "	144,1	145,3	144,0
30 "	144,6	145,5	144,6
50 "	145,1	145,6	145,2
100 "	145,7	145,8	145,7
200 "	146,0	146,0	146,1
300 "	146,1	146,1	146,2
400 "	146,2	146,2	146,3
500 "	146,2	146,3	146,3
600 "	146,2	146,3	146,4
700 "	146,3	146,3	146,5
800 "	146,4	146,4	146,6
850 "	146,7	146,6	146,7
880 "	153,7		
855 "	147,0	147,0	147,0
860 "	147,5	148,5	148,0
870 "	149,0	152,0	150,0
875 "	150,0	154,5	153,0
880 "	152,0	162,5	158,0
885 "	156,0	183,0	174,5
890 "	165,5	241,0	228,0
892 "	182,5	244,0	243,0
893 "	204,0	244,5	244,0
895 "	241,0	247,5	246,5
897 "	246,0	249,5	250,0

Aus den Destillationsversuchen geht hervor, dass die Probesendungen vom April und Juni nicht wesentlich von einander abweichen, ferner dass die Qualität 2 und 3 ~~pxm~~ etwa die gleiche Menge höher siedender Anteile aber schätzungsweise zwei bis dreimal so viel als die Qualität 1 enthält.

6.) Verhalten gegen Schmiedeeisen (Blechprobe zur Hälfte in die Flüssigkeit eintauchend):

Nach 65 Tagen Stehenlassen bei Raumtemperatur ergab

Qualität 1	eine Abnahme von	0,09 g pro Tag/qm
" 2	" " "	0,05 g " " "
" 3	" " "	<u>3,2 g</u> " " "

Anmerkung: zur Ptüfung der Frage, ob Tetrachloräthan etwa durch Zusatz von Methanol stabilisiert und dadurch der Angriff auf Eisen vermindert werden kann, wurde Qualität 1 mit 0,5 % Methanol versetzt und längere Zeit mit Schmiedeeisen stehen gelassen. Nach 214 Tagen ergab sich eine Abnahme von 0,1 g/Tg/qm, also ebensoviel wie ohne Methanolzusatz.

Materialversuche im Hinblick auf die Vorverdampfung und Überhitzung des Tetrachloräthan-Methanol-Gemisches.

Hierbei sollte sowohl das Verhalten von Tetrachloräthan verschiedener Reinheit als auch der Unterschied von Schmiedeeisen gegenüber V2A als Gefässmaterial herausgearbeitet werden. Die Versuche wurden wie folgt durchgeführt:

a) ein stöchiometrisches Gemisch aus Tetrachloräthan und Methanol tropfte aus einem Tropftrichter in einen im auf 170 - 190° geheiztes Ölbad stehenden Destillierkolben, welcher als Verdampfer diente und in den die Blechprobe 1 eingelegt war. Der Glaskolben war mit einem Glasrohr verbunden, welches durch zwei elektrische Öfen geheizt wurde und in welches weitere Metallproben II und III eingelegt und den durchstreifenden Dämpfen ausgesetzt waren. Ofen I mit Probe II wurde auf 180 - 200°, Ofen II mit Probe III auf 280 - 300° geheizt. Bei Unterbrechungen der Versuche während der Nacht oder bei Versuchsende wurde die Apparatur mit Stickstoff gespült. Die Metallproben im Verdampfer waren meistens mit einer teerigen Schicht mehr oder weniger überzogen, welche möglicherweise eine gewisse Schutzwirkung ausüben könnte. Vor der Wägung wurde dieser Überzug durch Kochen mit Methylchlorid und anschliessend mit Wasser entfernt. Die im Rohr befindlichen Proben wurden vor der Wägung mit Wasser gewaschen zwecks Entfernung eines eventuellen Metallchlorid-Belages.

Versuchsergebnisse siehe Tabelle Versuche a) 1 - 3

Ein bemerkenswerter Unterschied im Materialangriff der verschiedenen Tetrachloräthane ist nicht ersichtlich; der stärkste Angriff erfolgt offensichtlich am Eisen bei der höchsten Temperatur. Der Betrieb wird ^{an} dieser Stelle den "Mäckelofen" verwenden.

b) Nochmalige Materialversuche mit Eisen und V2A, den Verdampfer betreffend, wurden so ausgeführt, dass die Metallproben in ein senkrecht stehendes, 25 mm weites, von aussen mit o-Dichlorbenzol-Dampf beheiztes Rohr eingelegt waren, in welchem die zutropfende Tetra-Methanol-Mischung zur Verdampfung gelangte. Durch mehr oder weniger starke Beheizung wurde erreicht, dass die Metallproben ~~abnehmend~~ in der kochenden Flüssigkeit mit häufig wechselnder Tiefe standen. Ausserdem fielen die zu verdampfenden Flüssigkeitstropfen auf die schräg eingestellten Metallproben, welche also ~~allen im Verdampfer möglichen Beanspruchungen~~ ausgesetzt waren. Die Eisenprobe war ein aus einem gewalzten Rohr herausgeschnittenes Stück.

x) Prof. Varga

Versuchsergebnisse siehe Tabelle

Versuche b) 1-5

Beide Proben zeigten deutlich Korrosionsstellen an der Auftropfstelle; die Beanspruchung war stärker als bei den Versuchen a) und der Angriff auf Eisen ~~etwas~~ stärker als bei V2A.

Tabelle

Abnahme pro qm und Tag
im Verdampfer Ofen I Ofen II
170 - 190° 180 - 200° 280-300°

		Abnahme pro qm und Tag		
		im Verdampfer	Ofen I	Ofen II
		170 - 190°	180 - 200°	280-300°
a) 1.	Tetrachloräthan, rein	Schmiedeeisen		
	Durchsatz: 885 g Gemisch in 30 ^h Rückstand im Verdampfer: 0,05 g = 0,056 g pro Kilo	2,17 g	0,95 g	7,35 g
	Durchsatz: 940 g Gemisch in 36 ^h Rückstand im Verdampfer: 0,05 g = 0,053 g pro Kilo	V2A		
		0,38 g	0,44 g	0,54 g
2.	Tetrachloräthan, wasserd.dest.	Schmiedeeisen		
	Durchsatz: 1245g Gemisch in 32 ^h Rückstand im Verdampfer: 0,25 g = 0,2 g pro Kilo	0,0 g	1,31 g	3,03 g
	Durchsatz: 620 g Gemisch in 28 ^h	Schmiedeeisen		
		0,45 g	0,24 g	2,6 g
	Durchsatz: 854 g Gemisch in 28 ^h	V2A		
		0,31 g	0,0 g	0,0 g
3.	Tetrachloräthan, Wasser gew.	Schmiedeeisen		
	Durchsatz: 1015 g Gemisch in 33 ^h Rückstand im Verdampfer: 0,7 g = 0,69 g pro Kilo	1,90 g	0,68 g	8,30 g
	Durchsatz: 855 g Gemisch in 28 ^h Rückstand im Verdampfer: 0,8 g = 0,93 g pro Kilo	V2A		
		0,07 g	0,13 g	0,17 g
b)	Tetrachloräthan, wasserd.dest.	Schmiedeeisen (Walzprobe)		
	1. Durchsatz: 4417 g Gemisch in 72 ^h	7,74 g	"	"
	2. Durchsatz: 9102 g Gemisch in 115 ^h	9,5 g	"	"
	3. Durchsatz: 3079 g Gemisch in 75 ^h	4,72 g	V2A	
	4. Durchsatz: 4561 g Gemisch in 97 ^h	0,83 g	V2A	

5. Anmerkung: sämtliche Metallproben zeigten deutliche Anfräse zu b) 1-3 an der Auftropfstelle.

b) 4-5 dagegen nicht.

Notabene: die im Verdampfer zurückbleibenden kohligen Rückstände lassen sich durch Behandlung mit heisser, dünner Natronlauge leicht entfernen.

BAG Target

3413 22/19

Abhängigkeit der Kohlenstoffabscheidung auf dem Aluminiumoxydkontakt von der Reinheit des Tetrachloräthans.

Als Kontakt wurde eine Probe des in S 72 in Gebrauch gewesenen Kontakts verwendet, nachdem er bei 400 - 420° mit Luft regeneriert worden war und dadurch eine nahezu weisse Farbe erhalten hatte.

Als Kontaktgefäss diente ein zylindrisches Glasgefäss, welches elektrisch beheizt (Innentemperatur 280 - 290°) wurde. Die Verdampfung des zugetropften Tetrachloräthan-Methanol-Gemisches (Mol 1:1) erfolgte in dem unten angeschmolzenen Zuleitungsrohr, sodass die Dämpfe von unten nach oben durch den Kontaktraum strichen und ihn durch ein oben seitlich angesetztes Rohr verliessen. Nach beendetem Versuch wurde das Kontaktgefäss bei gleicher Temperatur mit Stickstoff begast, um mit Sicherheit alle Dämpfe zu entfernen und dann unter Stickstoff abgekühlt und gewogen. Anschliessend wurde der Kontakt bei 400 - 420° mit Luft regeneriert und wieder gewogen, wobei praktisch das Ausgangsgewicht wieder erreicht wurde. Die in dem Zuleitungsrohr während der Verdampfung sich abgeschiedenen kohli- gen Teilchen waren nach der Behandlung mit Luft verschwunden.

1. Tetrachloräthan, rein

Kontakt: 75,80 g = 132 cm

Durchsatz: 4904 g (=61,7 g pro Std.) Gemisch mit 4120 g Tetra
in 79,5 Stunden

Kontakt: dunkelgrau, Gewichtszunahme: 3,95 g = 0,96 g/Kg Tetra

2. Tetrachloräthan, wasserdampfdest. (Qualität I.)

Kontakt: 79,3 g

Durchsatz: 4979 g (=61,4 g pro Std.) Gemisch mit 4170 g Tetra
in 81 Std.

Kontakt: dunkelgrau, Gewichtszunahme: 5,30 g = 1,27 g/kg Tetra

3. Tetrachloräthan, entgast (Qualität 3)

(Das Tetra wurde vorher filtriert und dann im leeren Kontaktgefäss bei 300° durchdestilliert, um den Destillationsrückstand zu bestimmen und bei dem darauffolgenden Kontaktversuch den Destillationsrückstand nicht auf den Kontakt zu bekommen. Kohliger Destillationsrückstand 0,35g pro kg Tetra)

Kontakt: 78,05 g

Durchsatz: 1981 g (=66,0g pro Std.) Gemisch mit 1663 g Tetra
in 30 Std.

Kontakt: grau-schwarz, Gewichtszunahme: 4,85 g + 0,58 g (aus Vorverdampfung) = 5,43 g = 3,27 g pro kg Tetra

Bei der Regeneration des gebrauchten Kontaktes mit Luft bei ca. 415° wurden die Abgase untersucht ~~untersucht~~: die darin enthaltene Kohlensäure, auf C umgerechnet, macht 70%, der darin enthaltene Chlorsauerstoff, auf Cl umgerechnet, macht 25 % der Kontakt-Gewichtszunahme aus.

Versuchsergebnis:

Tetrachloräthan, wasserdampfdestilliert, ergibt im Vergleich zu Tetrachloräthan, rein, eine nur unbedeutend stärkere Verkohlung, während Tetrachloräthan, entgast, eine mehr als dreifach stärkere Gewichtszunahme (= Verkohlung des Kontaktes) herbeiführt. Nach der Siedecharakteristik und dem sonstigen Verhalten des Tetrachloräthans, wassergewaschen, wird sich dieses ähnlich verhalten. Wie sich die Kontaktverkohlung auf den Umsatz auswirkt, zeigen nachstehend beschriebene Versuche:

Einfluss der Reinheit des Tetrachloräthans auf die Wirksamkeit des Kontaktes und auf die Beschaffenheit des erzeugten Trichloräthylens.

Im Hinblick auf die zeitraubende Regenerierung des Kontaktes mit Luft war es wichtig, den Einfluss der Tetrachloräthanqualität auf die Haltbarkeit des Kontaktes bzw. auf den Umsatz festzustellen. Bei dieser Gelegenheit wurde die Verkohlung des Kontaktes nochmal ermittelt. Gleichzeitig wurde die Beschaffenheit des erhaltenen Trichloräthylens geprüft.

Hierbei wurde wie folgt verfahren: ein Gemisch aus stöchiometrischen Mengen von Tetrachloräthan und Methanol wurde mit möglichst gleichbleibender Geschwindigkeit und bei möglichst konstanter Temperatur +) durch den vorher bei 350° bis zur Gewichtskonstanz mit Stickstoff begasten Kontakt geleitet. Siehe Skizze]. (Nach Beendigung des während mehrerer Tage ununterbrochen gelaufenen Versuches wurde der Kontakt wieder mit Stickstoff bei 350° begast und nach Abkühlung die Gewichtszunahme bestimmt.) In der Vorlage mit aufgesetztem Wasserkühler wurde das erzeugte Trichloräthylen sowie nicht umgesetztes Tetrachloräthan als auch das Reaktionswasser und der entstandene Chlorwasserstoff aufgefangen, während das Chlormethyl durch den Kühler abgaste. Die Apparatur wurde so lange in Betrieb gehalten, bis ein erheblicher Teil des Tetrachloräthans infolge Erlahmung des Kontaktes nicht mehr umgesetzt wurde. Das gesamte Reaktionsprodukt wurde in Abständen von 24 Stunden auf seine

+) Da der elektrisch geheizte Kontakt infolge geringer Stromschwankungen nicht genau auf gleicher Temperatur gehalten werden konnte, waren geringe Unregelmässigkeiten des Umsatzes nicht zu vermeiden, wodurch jedoch das Gesamtbild des Umsatzverlaufes nicht beeinträchtigt wurde.

seine Zusammensetzung geprüft, wobei das Roh-Trichloräthylen nach der Abtrennung der wässerigen Salzsäure und Trocknen mit Soda kurze Zeit unter Rückfluss gekocht wurde, um gelöstes Chlormethyl zu entfernen. Ein Teil des Roh-Trichloräthylens wurde durch Normaldestillation und spez. Gewicht +) charakterisiert; ein Gemisch aus den in den ersten Tagen erhaltenen Produkten mit verhältnismässig gutem Umsatz wurde unter Rührung eine Stunde lang mit zweifach normaler Natronlauge verkocht zwecks Umwandlung des Tetrachloräthans in Trichloräthylen (wobei auch aus anderen ^{Poly}Perchloräthanen, wie Pentachloräthan oder Trichloräthan, HCl entzogen wird).

Von diesem "verkochten" Trichloräthylen wurden 100 ccm normal/destilliert und 900 fraktioniert destilliert, wobei der Destillationsverlauf der ersten 100 ccm und jener der letzten 30 ccm (an einer kleinen Kolonne für sich destilliert) besonders beachtet wurden. Siehe Tabelle!

~~Hierzu verdient folgende Beobachtung besonderes Interesse:~~

Zu Beginn der fraktionierten Destillation der 900 ccm vom verkochten Trichloräthylen aus wasser-dampfdestillierten Tetra und aus wassergewaschenen Tetra ergab sich eine übelriechender Vorlauf, ein Entweichen von Gasen konnte allerdings nicht festgestellt werden. Bei der Destillation des aus entgastem Tetra gewonnenem Trichloräthylen wurde dagegen das Entweichen eines übelriechenden, schon in der Kolonne unter Russbildung und Flammerscheinung explodierenden Gases beobachtet, weshalb schliesslich die Destillation nur nach vorausgehender Spülung der Apparatur mit Stickstoff und schwachem Durchleiten von Stickstoff durchgeführt werden konnte. Es ist anzunehmen, dass es sich um Mono- oder Dichloracetylen handelt, welche im Gemisch mit Luft explodieren. Über einige damit im Zusammenhang stehenden Versuche siehe im Anhang "Möglichkeiten der Bildung von Chloracetylenen".

Die Ergebnisse der Kontaktversuche mit den drei Tetrachloräthanqualitäten werden nachstehend beschrieben.

+) Die aus dem spez. Gewicht ermittelte Zusammensetzung entspricht der eines Gemisches aus reinem Trichloräthylen und Tetrachloräthan; die im Roh-Produkt erhaltenen Verunreinigungen sind also nicht berücksichtigt, was für den Vergleich keine Rolle spielt.

B.A.G. Target

3413

22/19

Versuch 1 mit Tetrachloräthan, wasserdampfdestilliert.

400 ccm Kontakt, Anfangsgewicht 264,0 g
nach 211 Std. 286,4 g
Zunahme

Gesamt-Durchsatz 18,778 kg Gemisch mit 15,750 kg Tetra
22,4 g also 1,42 g pro kg Tetra

1.Tag	2.Tag	3.Tag	4.Tag	5.Tag	6.Tag	7.Tag	8.Tag	9.Tag
Belastung 70 g/h	70 g/h	70 g/h	70 g/h	100 g/h	108 g/h	103 g/h	112 g/h	112 g/h
Temperaturen im Ofen im Abstand von 1 cm von unten nach oben:								
282°	287°	285°	310°	280°	285°	305°	310°	295°
290	292	290	310	285	290	310	315	300
292	295	298	315	288	294	315	318	303
294	298	298	315	290	294	316	320	305
294	297	298	318	291	290	317	317	305
290	295	295	315	285	280	314	310	300
283	290	290	310	278	266	305	295	288
270	276	278	300	266	250	294	280	275

Normaldestillation von 100 ccm Roh-Trichloräthylen u. spez. Gewicht:

l. Tr.	b = 759 mm	759	762	760	757	754	758	760	759
5 ccm	83°	84,5°	84,0°	83,6°	84,2°	83,8°	83,3	82,9	83,9
10 "	86,1	86,1	86,0	85,7	86,5	86,6	85,9	86,2	87,1
20 "	86,4	86,3	86,2	86,1	86,9	87,3	86,2	87,0	87,8
30 "	86,6	86,7	86,6	86,4	87,3	87,8	86,7	87,4	88,4
40 "	86,9	86,9	86,8	86,8	87,6	88,4	86,7	87,4	88,4
50 "	87,2	87,1	87,1	87,1	88,2	88,9	87,5	88,2	88,9
60 "	87,4	87,6	87,3	87,5	88,6	89,4	88,1	89,4	89,7
70 "	88,2	88,2	87,6	87,9	89,3	90,5	88,7	89,4	89,8
80 "	89,3	89,2	88,0	88,4	90,8	92,5	89,7	90,7	92,0
90 "	92,3	91,5	88,8	89,7	92,5	95,4	89,7	92,4	95,6
95 "	98,1	95,6	90,9	92,7	98,1	105,6	91,7	95,4	98,5
			95,4	95,8	115,8	135,4	97,1	107,0	114,6
s/20°	1,4596	1,4581	1,4583	1,4589	1,4623	1,4678	1,4558	1,4655	1,4661
% Tetra	0 %	0 %	0 %	0 %	2,5 %	7 %	0 %	5 %	6 %

Versuch 2 mit Tetrachloräthan, wassergewaschen.

400 ccm Kontakt, Anfangsgewicht	264,0 g			
nach 96 Std.	295,0 g			
nach weiteren				
	123 Std.	310,7 g		
Zunahme in der 1. Periode		23,0 g	also 3,66 g pro kg Tetra	
" " " 2. " "		16,7 g	also 1,95 g " " "	
" insgesamt		39,7 g	also 2,68 g " " "	
Durchsatz in der 1. Periode	7,479 kg Gemisch mit	6,280 kg Tetra		
" " " 2. " "	10,193 " "	8,550 " "		
" insgesamt	17,672 " "	14,830 " "		

<u>1.Tag</u>	<u>2.Tag</u>	<u>3.Tag</u>	<u>4.Tag</u>	Versuche unterbro-
Belastung 75 g/h	75,5 g/h	77,5 g/h	82 g/h	chen, Kontakt mit
				Stickstoff begast,
				gewogen und dann
Temperaturen im Ofen im Abstand von 1 cm von unten nach oben:				von neuem angefahren

291°	295°	298°	304°
294	298	302	306
295	300	304	308
295	300	304	306
290	296	300	304
284	293	296	298
275	282	290	290
265	270	278	277

Normaldestillation von 100 ccm Roh-Trichloräthylen u. spez. Gewicht:

b=	756 mm	758	758	750
1. Tr.	84,6°	83,0°	84,5°	83,5°
5 ccm	86,0	86,4	86,6	87,1
10 "	86,5	87,1	87,1	87,9
20 "	86,9	87,7	87,7	88,8
30 "	87,1	88,2	88,4	89,8
40 "	87,5	88,7	89,2	90,8
50 "	87,7	89,3	90,0	92,1
60 "	88,2	90,3	91,2	93,9
70 "	88,9	91,9	92,9	97,5
80 "	90,3	95,2	96,5	105,1
90 "	95,0	106,0	111,0	140,0
95 "	113,0	141,0	146,0	147,9
s/20°	1,4588	1,4652	1,4678	1,4731
% Tetra	0 %	5 %	7,5 %	11,5 %

Durchsatz und Stunden. Wasserschicht, Chlorwasserstoff

18,03 g	24	165 ccm	41,0 g	1.Tag
1814 g	24	172 ccm	41,0 g	2.Tag
1862 g	24	178 ccm	43,5 g	3.Tag
2000 g	24	184 ccm	42,3 g	4.Tag
<u>7479 g</u>	<u>96</u>	<u>699 ccm</u>	<u>167,8 g</u>	

	<u>5. Tag</u>	<u>6. Tag</u>	<u>7. Tag</u>
	80 g/h	82 g/h	83 g/h

rei			
	305°	302°	310°
	311	306	315
	315	305	317
	315	303	318
	314	300	315
	308	290	308
	300	280	300
	292	270	290

	754	755	756
	83°	83°	83°
	83°		
	85,1	86,2	87,4
	85,4	86,8	88,5
	86,0	87,3	89,5
	86,6	88,0	90,1
	87,1	89,3	92,3
	87,8	90,1	93,6
	88,3	91,7	96,3
	89,4	94,3	101,0
	91,3	97,3	112,0
	96,2	114,8	146,0
	109,8	130,0	149,0
	1,4598	1,4659	1,4728
	0 %	6 %	10 %

Durchsatz und Stunden. Wasser

1928 g	24	18
2098 g	25	19
2023 g	24	19
2041 g	24	17
2103 g	26	15
<u>10193 g</u>	<u>123</u>	<u>89</u>

Versuch 3 mit Tetrachloräthan, entgast.

400 ccm Kontakt, Anfangsgewicht	259,6 g			
nach 107 Std.	289,6 g			
nach weiteren 102 Std.	299,2 g			
Zunahme in der 1. Periode	30,0 g	also 4,5 g pro kg Tetra		
" " " 2. "	18,6 g	also 2,8 g " " "		
" insgesamt	48,6 g	also 3,7 g " " "		
Durchsatz in der 1. Periode	7,885 kg	Gemisch mit 6,650 kg Tetra		
" " " 2. "	7,883 kg	" " 6,580 " "		
" insgesamt	15,768 kg	" " 13,230 " "		

	<u>1.Tag</u>	<u>2.Tag</u>	<u>3.Tag</u>	<u>4.Tag</u>	<u>5.Tag</u>	
Belastung	73 g/h	76 g/h	75 g/h	75,5 g/h	75,5 g/h	Versuche unterbrochen, Kontakt mit Stickstoff begast, gewogen und dann von neuem angefahren.
Temperaturen im Ofen im Abstand von 1 cm von unten nach oben:						
	285°	298°	305°	302°	/	
	290	300	307	305	/	
	295	304	308	305	/	
	295	305	308	305	/	
	295	305	305	302	/	
	291	302	300	300	/	
	285	297	292	292	/	
	278	289	280	283	/	

Normaldestillation von 100 ccm Roh-Trichloräthylen u. spez. Gewicht:

b =	759 mm	757	749	758	/
1.Tr.	83,2°	83,0°	78,5°	82,0°	/
5 ccm	85,3	85,5	84,9	87,0	/
10 "	85,6	85,8	85,8	88,0	/
20 "	85,9	86,6	86,5	89,2	/
30 "	86,3	87,0	87,5	90,3	/
40 "	86,6	87,5	88,3	91,5	/
50 "	86,9	88,0	89,1	93,3	/
60 "	87,2	88,9	90,5	95,8	/
70 "	87,6	90,0	92,5	100,0	/
80 "	88,3	92,1	96,2	110,5	/
90 "	90,7	101,0	113,0	145,3	/
95 "	97,0	127,0	147,2	148,0	/
s/20°	1,4553	1,4589	1,4613	1,4713	/
% Tetra	0 %	0 %	2 %	10 %	/

Durchsatz und Stunden. Wasserschicht, Chlorwasserstoff.

1758 g	24	172 ccm	51,0 g	1.Tag
1827 g	26	180 ccm	51,9 g	2.Tag
1800 g	24	173 ccm	54,2 g	3.Tag
1895 g	25	178 ccm	48,7 g	4.Tag
605 g	8	nicht bestimmt		5.Tag
<hr/>				
7885 g	107	703 ccm	205,8 g	

6.Tag

7.Tag

8.Tag

81 g/h

65 g/h

81 g/h

300°

295°

305°

306

300

310

310

300

314

310

300

314

310

295

312

306

290

308

300

285

300

290

278

285

755

754

759

80,3°

73,5°

77,9°

85,6

84,4

91,8

86,6

86,7

94,1

87,6

89,0

97,8

88,5

90,8

101,5

89,5

92,8

105,6

91,0

94,8

112,6

92,7

99,0

124,8

95,0

104,7

140,6

103,3

122,5

145,8

138,1

145,6

146,8

148,5

147,4

148,1

1,4619

1,4686

1,5008

2 %

8 %

33 %

Durchsatz und Stunden. Wasser

1950 g

24

1802 g

28

2036 g

25

2095 g

25

7883 g

102

6

Siedeverhalten des bei den Versuchen 1 - 3 gewonnenen Trichloräthylens nach dem Verkochen mit Natronlauge (siehe Seite 7, Abschnitt 2), verglichen mit dem von Rein-Trichloräthylen (Chloressigsäurebetrieb).

a) Normaldestillation (100 ccm)

	Rein-Tri	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
b =	756 mm	758	759	759
1.Tr.	84,5°	83,2°	82,0°	78,0°
5 ccm	86,1	85,8	84,9	84,0
10 "	86,2	86,1	85,3	84,5
20 "	86,3	86,3	85,7	85,2
30 "	86,3	86,5	86,0	85,7
40 "	86,4	86,7	86,3	86,1
50 "	86,4	86,8	86,6	86,5
60 "	86,4	87,0	86,8	86,7
70 "	86,5	87,2	87,2	87,0
80 "	86,5	87,6	87,7	87,4
90 "	86,6	89,0	89,2	88,8
95 "	86,7	90,8	92,8	91,1

b) Fraktionierte Destillation ~~100~~ (900 ccm) in der Widmer-Schenk-Kolonne, wobei 870 ccm abfraktioniert und die letzten 30 ccm aus kleinem Kolben ohne Fraktionierung abdestilliert wurden.

	Rein-Tri	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
b = 756 mm	760 mm	758	759	751
1.Tr.	78°	57°	?	42°
2 ccm	80	60	60	48
5 "	85	79,0	74,5	69,0
10 "	86,3	83,0	82,8	78,0
15 "	86,3	84,5	83,0	81,0
20 "	86,3	84,7	83,1	81,6
30 "	86,3	85,7	83,2	82,2
50 "	86,4	86,0	84,1	83,8
100 "	86,5	86,2	85,3	85,2
200 "	86,6	86,5	86,1	86,0
500 "	86,6	86,5	86,5	86,2
800 "	86,6	86,6	86,5	86,3
870 "	86,7	86,6	86,5	86,3
875 "	87,0	98,5	94,0	90,4
880 "	87,1	102,5	97,4	93,5
885 "	87,2	109,4	105,2	97,0
890 "	87,5	121,2	135,0	112,0
893 "	87,8	129,0	166,0	142,0
895 "	88,0	160,0	176,0	165,0
897 "	88,7	175,0	193,0	174,0

spez. Gewicht
der ersten 100 ccm

1,4592

1,4430

1,4260

1,4174

3413 22/19

Versuchsergebnis:

Diese Versuche bestätigten die bei den vorausgegangenen Versuchen erhaltenen Werte über die Verkohlung des Kontaktes bei Verwendung der verschiedenen Tetrachloräthan-Qualitäten und zeigen den damit verbundenen Umsatz-Rückgang:

	T e t r a c h l o r ä t h a n			
	rein	wasserd. destill.	wasser= gew.	entgast
Verkohlung pro kg Tetra	1,0 g	1,4 g	2,6 g	3,5 g
Umsatz nach 4 Tagen	ca 100 %	89 %	89 %	90 %
" 9 "	ca 94 %	67 %	67 %	48 %

Daraus ergibt sich das eindeutige Resultat, dass die Wirksamkeit des Kontaktes durch die Verkohlung ausserordentlich ungünstig beeinflusst wird und man in Hinblick auf möglichst lange Haltbarkeit des Kontaktes und auf dessen lange Zeit in Anspruch nehmende Regeneration von der Verwendung des Tetrachloräthans "wassergewaschen" und "entgast" unbedingt absehen muss, zumal die Reinheit des erzeugten Trichloräthylens bei Verwendung dieser beiden Tetra-Qualitäten gegenüber der von Tetra "wasserdampfdestilliert" erheblich zurückgeht und die Aufarbeitungsschwierigkeiten des Roh-Trichloräthylens mit Verschlechterung des Umsatzes sehr zunehmen.

Abhängigkeit des Umsatzes von der Verwendung von Methanol bzw. Dimethyläther und von der Kontakttemperatur.

1. Methanol im Vergleich mit Dimethyläther.

Die Versuche in der halbtechnischen Apparatur in S 72 (siehe Vorbericht) hatten erkennen lassen, dass sich unter sonst gleichen Umständen Dimethyläther schlechter umsetzt als Methanol. Da sich daraus gewisse Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung ergeben (siehe Notiz Dachlauer vom 30.3.42) wurde versucht, diesen Befund im Labor zu bestätigen.

Zu diesem Zweck wurden über 210 ccm Aluminiumoxyd-Kontakt im elektrisch geheizten Rohr pro Stunde 60 g Tetrachloräthan mit der stöchiometrischen Menge Methanol (Mol 2:2) gemischt oder mit Dimethyläther (Mol 2:1) bei rund 300° geleitet. Von ~~IX~~ Zeit zu Zeit wurde Methanol gegen Äther ersetzt und vor und nach dem Wechsel der Umsatz bestimmt.

Hierbei ergab sich beim Fahren mit Äther ein im Vergleich zu Methanol um 4 - 8% schlechterer Umsatz, welcher sich in etwa gleichem Masse zunehmend verschlechterte infolge Erlahmung des Kontaktes.

2. Wie zu erwarten, kann ein Nachlassen der Kontaktwirksamkeit bis zu einem gewissen Grad durch Erhöhung der Kontakttemperatur ausgeglichen werden.

So konnte beispielsweise beim Fahren mit Äther der Umsatz von 82 % (117 Std. Laufzeit) ~~nach~~ bei einer durchschnittl. Kontakttemperatur von 285 - 295° erhöht werden auf 90 % Umsatz durch Erhöhung der Temperatur auf 300 - 315° (135 Std. Laufzeit) oder beim Fahren mit Methanol der Umsatz von 88 % (110 Std. Laufzeit) bei einer durchschnittl. Kontakttemperatur von 290 - 300° auf 96 % Umsatz durch Erhöhung der Temperatur auf 304 - 316° (154 Std. Laufzeit).

Ob diese Massnahmen bei der technischen Durchführung des Verfahrens sich als zweckmässig erweisen, kann nicht ohne weiteres beantwortet werden.

Z u s a m m e n f a s s u n g d e r V e r s u c h s e r g e b n i s s e .

1. Die im April 1942 von Rheinfeldern bezogenen Proben der als Ausgangsmaterial in Betracht kommenden drei Tetrachloräthan-Qualitäten unterscheiden sich nicht von den im Juni erhaltenen Proben.

Tetrachloräthan, wasserdampfdestilliert (1) enthält ca. 1% höhersiedende Anteile; Tetrachloräthan, wassergewaschen (2) und Tetrachloräthan, entgast (3) enthalten ca. 2% höhersiedende Anteile. Über die Art dieser Verunreinigungen können keine genaueren Angaben gemacht werden.

Während (1) und (2) Eisen bei Raumtemperatur nur wenig korrodieren, lässt der hohe Chlorwasserstoffgehalt in (3) einen starken Verschleiss der Transport- und Lagergefässe erwarten.

Bei dem Verdampfer und Überhitzer für das Tetrachloräthan-Methanolgemisch ergaben sich bei Materialversuchen mit (1) und (2) keine erkennbaren Unterschiede. Im Gegensatz zu Eisen, welches bei 280 - 300° einen wesentlich stärkeren Angriff erlitt als bei 170 - 200°, zeigte V2A einen im Vergleich zu Eisen geringeren und bei allen Temperaturen kaum unterschiedlichen Angriff.

Die in (2) und (3) in grösseren Mengen vorhandenen Verunreinigungen ergeben bei der Verdampfung einen mehrfach grösseren Rückstand und werden eine entsprechend raschere Verkrustung des Verdampfers herbeiführen als es bei (1) der Fall ist.

2. Eingehende Versuche über das Verhalten der verschiedenen Tetrachloräthane im Gemisch mit Methanol am Aluminiumoxyd-Kontakt haben gezeigt, dass sich in Bezug auf Veränderung des Kontaktes Tetrachloräthan, ~~reiner~~ ⁽¹⁾ nur unwesentlich schlechter verhält als Tetrachloräthan, rein; dagegen ergab sich bei (2) und (3) ~~ein~~ im Hinblick auf den doch nur wenig höheren Gehalt an Verunreinigungen gegenüber (1) ein überraschend starker Rückgang der Kontaktwirksamkeit. Auch haben die in (2) und (3) zu höherem Anteil vorhandenen Verunreinigungen zur Folge, dass das erzeugte Trichloräthylen weniger rein ist als bei Ausgangsmaterial (1).
3. Soweit aus den Laborversuchen geschlossen werden kann, wird die Regeneration des Kontaktes bei Verwendung von (1) nach etwa 10 - 14 Tagen, bei Verwendung von (2) und (3) bereits nach etwa 5 - 7 Tagen erforderlich sein, wenn der Umsatz nicht unter 90 - 95 % absinken soll.
4. In Anbetracht der vorerwähnten Feststellungen und der zeitraubenden Regeneration des Kontaktes mit Luft ergibt sich eindeutig die Forderung, von einer Verwendung von Tetrachloräthan (2) und (3) abzusehen und (1) den Vorzug zu geben.
5. Die Umesterung des Tetrachloräthans mit Methanol ist, wenn möglich, der mit Dimethyläther vorzuziehen, weil sie höheren Umsatz ergibt und die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte sich einfacher gestaltet.

Jablonski

22. 9. 42.

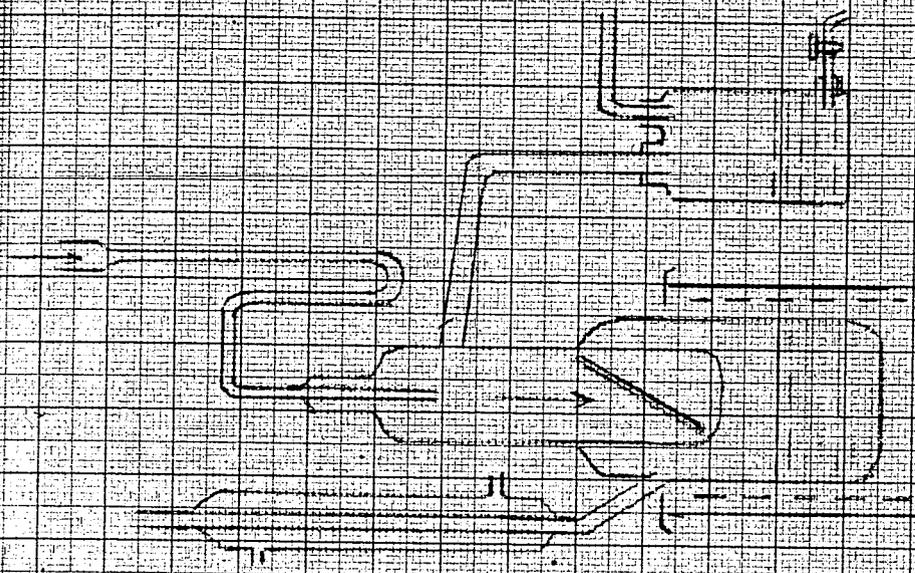
BAG Target

3413

2-2/1g

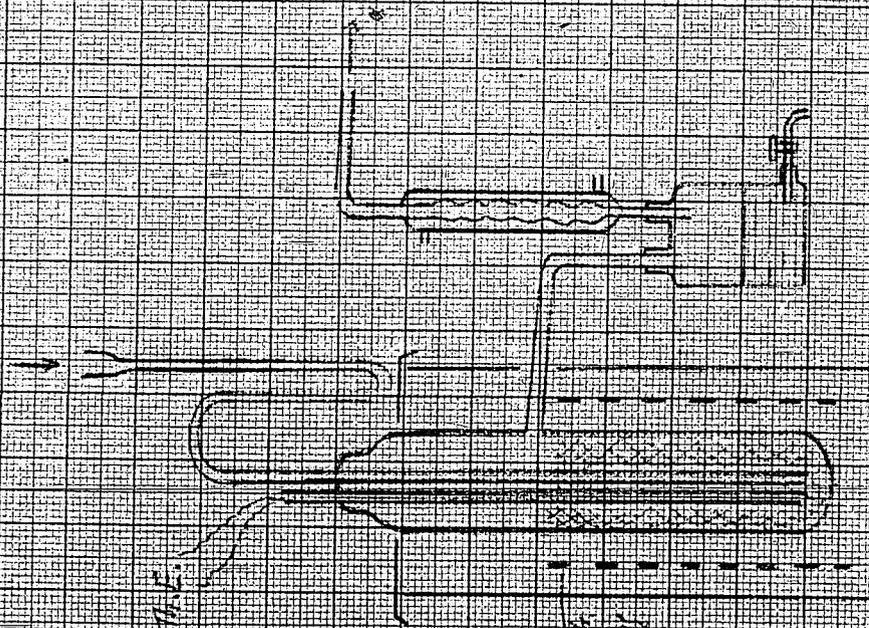
BAG Target

8418 22/19



Handwritten notes and a signature, oriented vertically on the right side of the diagram.

Handwritten letter 'A' on the right side of the diagram.



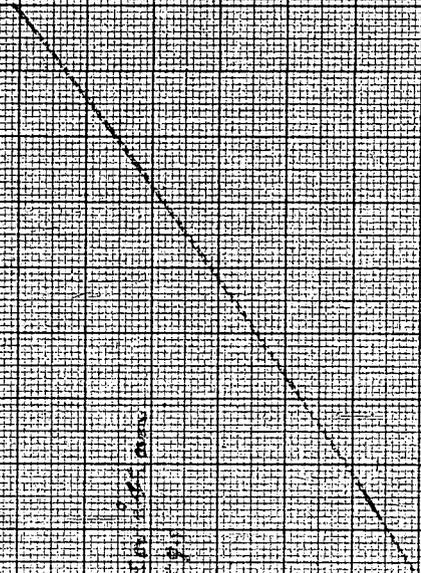
Handwritten notes and a signature, oriented vertically on the right side of the diagram.

Handwritten letter 'A' on the right side of the diagram.

BAG 1st set 8413
 22119

100
 150
 200
 250
 300
 350
 400
 450
 500
 550
 600
 650
 700
 750
 800
 850
 900
 950
 1000

1000
 950
 900
 850
 800
 750
 700
 650
 600
 550
 500
 450
 400
 350
 300
 250
 200
 150
 100
 50
 0



100
 150
 200
 250
 300
 350
 400
 450
 500
 550
 600
 650
 700
 750
 800
 850
 900
 950
 1000

0
 5
 10
 15
 20
 25
 30
 35
 40
 45
 50
 55
 60



0
 5
 10
 15
 20
 25
 30
 35
 40
 45
 50
 55
 60

Anlage:

Chlorkohlenwasserstoffe mit 2 C-Atomen.

CH:CCl	Kp. ca. -30°	s = ?	übler Geruch, explodiert von selbst unter Russabscheidung, polymerisiert im Licht zu 1,3,5 Trichlorbenzol.
CCl:CCl	32°	s = ?	explodiert an der Luft.
CH ₂ :CHCl	-14°	s = ?	
CHCl:CHCl trans	48°	s = 1,26	
dito cis	60°	s = 1,28	
CH ₂ :CCl ₂	37°	s = 1,250	(Kp. 31° ? s = 1,218 ?)
CHCl:CCl ₂	86,7°	s = 1,46	
CCl ₂ :CCl ₂	121°	s = 1,620) Azeotrop aus 33 % CCl ₂ :CCl ₂
CHCl ₂ .CH ₂ Cl	114°	s = 1,44) u. 67 % CHCl ₂ .CH ₂ Cl hat Kp. 112° und s = 1,48
CH ₃ .CHCl ₂	56,8°	s = 1,175	
CH ₂ Cl.CH ₂ Cl	84°	s = 1,261	
CCl ₃ .CH ₃	73,7°	s = 1,338	
CCl ₃ .CH ₂ Cl	131°	s = 1,550	(Kp. 128,5° ?)
CHCl ₂ .CHCl ₂	146°	s = 1,592	
CCl ₃ .CHCl ₂	160°	s = 1,709	
CCl ₃ .CCl ₃	185°	s = 2,09	
(C ₆ Cl ₆)	(326°	s = 1,569	bei 236°)

Möglichkeiten der Bildung von Chloracetylenen.

Auf Seite 7 dieses Berichtes wurde die Vermutung ausgesprochen, dass es sich bei den erwähnten Explosionen, welche bei der fraktionierten Destillation des aus Tetrachloräthan, entgast, erzeugten Trichloräthylens auftraten, um Mono- oder Dichloracetylen handelt. Die Entstehung dieser Produkte ist bei der alkalischen Behandlung unter HCl-Abspaltung aus folgenden Äthan- bzw. Äthylenchloriden denkbar:

BAG - Target

8413 22/19

Anlage:

1.) CHCl:CHCl	----->	CH:CCl	
2.) CH ₂ :CCl ₂	----->	CH:CCl	
3.) CHCl:CCl ₂	----->	CCl:CCl	
4.) CHCl ₂ .CH ₂ Cl	----->	CHCl:CHCl	} -----> CCl:CH
	----->	CCl ₂ :CH ₂	
5.) CCl ₃ .CH ₃	----->	CCl ₂ :CH ₂	} -----> CCl:CCl
6.) CH ₂ Cl.CCl ₃	----->	CHCl:CCl ₂	
7.) CHCl ₂ .CHCl ₂	----->	CHCl:CCl ₂	-----> CCl:CCl

Demnach können also nur aus den Verbindungen 1 -3~~5~~ Monochlor- bzw. Dichloracetylen entstehen. Diese in Frage stehenden Verbindungen wurden nun mit 8 %iger Natronlauge behandelt (100 g mit 150 ccm).

Zu 3) Wird CHCl:CCl₂ unter Rückfluss mit Natronlauge gekocht (Temperatur in Flüssigkeit 78°), so werden in einer Stunde ca. 3 % HCl abgespalten, gerechnet auf 1 Mol HCl = 100 %. In längeren Zeitabständen erfolgt Verpuffung im Kühler und geringe Russabscheidung. Versuche, im eventuell abgehendes Gas in Bromwasser aufzufangen und ein Bromadditionsprodukt zu erhalten, schlugen fehl.

Bei der Behandlung von Trichloräthylen mit Natronlauge unter kräftiger Rührung bei 70° wurden 2 %, mit Kalkmilch (5,6 g CaO in 200 ccm Wasser) 1,3 % HCl pro Stunde abgespalten. Verpuffungen wurden nicht beobachtet.

Beim Verkochen unter Rückfluss der bei den Kontaktversuchen aus Tetrachloräthan, wassergewaschen, ^{gewonnenen} Reifraktion von Trichloräthylen ergab sich besonders starke Explosionserscheinung.

Zu 1) Bei der Verkochung von CHCl:CHCl, Kp. 48°, ergab sich eine Flüssigkeitstemperatur von 50° und HCl-Abspaltung zu 0,5 % nach einer Stunde. Kein Abgas und keine Explosionserscheinungen.

Beim Verkochen von 100 g Trichloräthylen + 10 g Dichloräthylen (Tempf in Flüssigkeit 73°) erfolgte HCl-Abspaltung zu 2 %; kein Abgas und keine Explosionen.

Zu 4) Bei der Verkochung von CHCl₂.CH₂Cl (Temp. in Flüssigkeit 87°) erfolgt gleichmässige und quantitative Abspaltung von 1 HCl unter Abdestillieren des bei 31° siedenden CCl₂:CH₂. Keine Explosionserscheinungen.

Zu 5) CCl₃.CH₃ bleibt beim Verkochen mit Natronlauge (Temp. in Flüssigkeit 72°) vollkommen unverändert).

Aus diesen Versuchen, die keine restlose Aufklärung brachten, kann nur geschlossen werden, dass Dichloracetylen, welches bei der alkalischen Behandlung von Trichloräthylen aller Wahrscheinlichkeit nach entsteht, die Ursache der Explosionserscheinungen bildet.

Um bei der Überführung des im Roh-Trichloräthylen noch vorhandenen Tetrachloräthans zu Trichloräthylen, aus welchem sowohl Natronlauge als auch Kalkmilch bei erhöhter Temperatur Chlorwasserstoff herauspalten, das Trichloräthylen möglichst unangegriffen zu lassen, empfiehlt es sich, die Temperatur von 70° nicht zu überschreiten und den Alkaliüberschuss gering zu halten.

Chlorwasserstoff-Abspaltung beim Überleiten von Tetrachloräthan über frischen und gebrauchten Aluminiumoxyd-Kontakt.

Es war von Interesse, festzustellen, ob sich ungebrauchter und gebrauchter, d.h. "verkohlter" Kontakt unterschiedlich verhält hinsichtlich Abspaltung von Chlorwasserstoff beim Überleiten von Tetrachloräthandämpfen. Unter gleichen Bedingungen wie bei den auf Seite 6 beschriebenen Kontaktversuchen wurde beim ersten Versuch dampfförmiges Tetrachloräthan, rein, über ungebrauchten Kontakt und beim zweiten Versuch über den 9 Tage mit Tetra, wassergewaschen, gefahrenen Kontakt geleitet. Kontakttemperatur 295 - 305°.

1. Versuch: Durchsatz 1885 g Tetra in 29 3/4 Std.

Erhaltene Chlorwasserstoffmenge 172 g = 29 %

2. Versuch: Durchsatz 2187 g Tetra in 35 Std.

Erhaltene Chlorwasserstoffmenge 200 g = 29 %

(100 % = 1 Mol HCl aus 1 Mol Tetra)

Die Chlorwasserstoffabspaltung aus Tetrachloräthan erfolgt demnach unbeeinflusst von der bei längerem Fahren mit Tetrachloräthan-Methanolgemisch stattfindenden Verkohlung des Aluminiumoxydkontaktes.

Veränderung des Aluminiumoxyd-Kontaktes bei der Veresterung von Methanol mit Chlorwasserstoff.

Im Anschluss an die Versuche zur Umesterung von Tetrachloräthan mit Methanol wurde noch ein längerer Versuch über die Veresterung von Methanol mit HCl mit dem Aluminiumoxyd-Kontakt durchgeführt und hierbei besonders die Veränderung des Kontaktes (Gewichtszunahme bzw. Verkohlung) festgestellt.

In einem ebenso beschaffenen, aber kleineren Apparat, wie er für die Tetraversuche verwendet worden war, wurde bei 300° eine Lösung von 1 Mol HCl in 2 Mol Methanol (Vorratsgefäß mit Wasser gekühlt) zur Verdampfung gebracht und über den Katalysator geleitet. Der Methanolüberschuss war erforderlich, um den Chlorwasserstoff bei Raumtemperatur in Lösung zu halten und mit diesem Gemisch auch während der Nacht fahren zu können.

Kontakt: 75,00 g = 120 ccm

Durchsatz: 90 - 100 g des Gemisches pro Std.

10,20 kg des Gemisches in 111 Std. (3,25 kg des im Gemisch enthaltenen Methanols entsprechen stöchiometrisch dem gelösten HCl)

Umsatz: aus Abgasanalyse ergab sich 71 % d.Th. Chlormethyl und 8 % d.Th. Dimethyläther *) bezogen auf HCl.

Kontaktzunahme: 0,50 g; Farbe des Kontaktes: grau.

Ergebnis: Für die zum eingesetzten Chlorwasserstoff stöchiometrische Methanolvmenge ergibt sich pro Kilo Methanol eine Gewichtszunahme von nur 0,154 g. Dem gegenüber wurden bei der Umesterung von Tetrachloräthan mit

Methanol erhalten: bei Tetra,	wasserdampfdest.	7,4 g
" "	wassergewaschen	19,3 g
" "	entgast	24,3 g

als Gewichtszunahme pro Kilo durchgesetztes Methanol.

Die geringe Veränderung des Kontaktes bei der Methanolveresterung lässt eine sehr lange Haltbarkeit des Kontaktes erwarten.

*) Die verhältnismässig hohe Dimethylätherbildung ist auf den Methanolüberschuss zurückzuführen.

Anmerkung betreff Haltbarkeit des Kontaktes für die Umesterung.

Während der Versuche über die Umesterung von Tetrachloräthan mit Methanol hat sich bei gelegentlichen Unterbrechungen gezeigt, dass der schon längere Zeit verwendete Kontakt beim Wiederauffahren nach vorausgegangener Belüftung mit Stickstoff besseren Umsatz ergab als vor der Unterbrechung. Es sollte deshalb später im Betrieb geprüft werden, ob es möglich ist, den Kontakt in gewissen Zeitabständen kurz zu belüften und dadurch die Lebensdauer des Kontaktes zu verkängern.

Nachtrag zu dem Bericht "weitere Versuche zur katalytischen Herstellung von Chlormethyl durch Umesterung von Tetrachloräthan mit Dimethyläther bzw. Methanol." vom 22.9.42 Arch.Nr. 11253.

Auf Grund von Versuchen in Höchst über die Umesterung von Tetrachloräthan mit Methanol bzw. Dimethyläther und gemäss der in Rheinfelden getroffenen Verabredung (siehe Notizen zu dem Besuch in Rh. am 8.10.42) sollte geprüft werden, inwieweit sich das in Rh. hergestellte Roh-Tetrachloräthan durch fraktionierte Wasserdampfdestillation reinigen lässt, damit es den Kontakt und die Aufarbeitung zu Trichloräthylen nicht ungünstig beeinflusst und das hierbei gewonnene Trichloräthylen bei der Verarbeitung zu Chloressigsäure ein möglichst reines Produkt ergibt.

Eine unmittelbare fraktionierte Destillation kommt nach Ansicht von Rh. aus materialtechnischen Gründen nicht in Frage, weil das Rohprodukt mehr oder weniger Chlorwasserstoff enthält und während der Destillation unter Normaldruck Chlorwasserstoff abspaltet. Eine Wasserdampfdestillation wäre dagegen wegen der niedrigeren Temperatur, einfacheren Heizung mit direktem Dampf und leichter Zurückhaltung des Chlorwasserstoffs verhältnismässig leicht durchzuführen, vorausgesetzt, dass ein genügender Trenneffekt erzielt werden kann. Darüber sollten einige orientierende Destillationsversuche Aufschluss geben.

Ausserdem wurde durch fraktionierte Destillation einer grösseren Menge des Roh-Tetrachloräthans (Lieferung vom 18.10.42, ca. 60 Kilo), welches verabredungsgemäss ein gutes Durchschnittsmuster darstellen soll, Art und Menge der niedrigsiedenden Verunreinigungen zu ermitteln versucht, weil hiervon evtl. abhängt, ob diese niedriger siedenden Verunreinigungen abgetrennt werden müssen oder im "Wasserdampfdestillat" belassen werden können.

BAG Target

8413

22/19

16.11.42

I.) Fraktionierte Destillation des Roh-Tetrachloräthans bei gewöhnl. Druck an der Widmer-Schenk-Kolonne, 60 cm Länge (Innenrohr, $\phi = 13$ mm, mit 7 mm Raschigringen gefüllt) und Dephlegmator; Lutter etwa 2:1.

Ausgangsprodukt dunkelbraun, sauer (100ccm erfordern zur Neutralisation 14,5 ccm n/10 NaOH, $s = 1,5925 / 20^\circ$.)

Frakt. Destillation
von 900 ccm
b = 756 mm.

l. Tropfen	Temperatur	Notes
1.	58°	
3 ccm	90	
5 "	100	
10 "	141	
15 "	142,5	s = 1,5670
20 "	143,6	
30 "	143,7	
50 "	144,3	
100 "	145,4	
200 "	146,0	
300 "	146,2	
400 "	146,3	
500 "	146,4	
600 "	146,6	s = 1,5944
700 "	146,8	(750 ccm =
800 "	147,4	85,5 % von
850 "	148,2	900 ccm)
855 "	152,0	an kleiner
860 "	153,7	Kolonne in
870 "	155,8	kleinem Kol=
875 ccm	158,6	ben destil=
880 "	161,8	liert
885 "	170,0	s = 1,6480
890 "	234,0	
892 "	249,0	

Normaldestillation v. 100 ccm

l. Tropf.	Mittel- fraktion	Roh- Tetra
100 - 850 ccm		
s = 1,5944		
1. Tropf.	144,5°	141,9°
5 ccm	145,7	145,0
10 "	145,8	145,7
15 "	145,9	146,0
20 "	145,9	146,1
30 "	146,0	146,4
40 "	146,2	146,7
50 "	146,3	147,0
60 "	146,4	147,3
70 "	146,5	147,7
80 "	146,6	148,2
90 "	146,8	148,8
95 "	147,3	155,4
5 - 95°	147,4	
	1,6°	10,4°

Im Kühler Kristalle
mit B.P.=105°.
Destillationsrückst.
schwarz

BAG Target

3413 22/19

II.) Fraktionierte Wasserdampfdestillation des Roh-Tetrachloräthans an der Widmer-Schenk-Kolonne, 60 cm Länge (Innenrohr, $\phi = 25$ mm, mit 7 mm Raschigringen gefüllt) und Dephlegmator; Lutter etwa 2:1.

Einsatz: 2500 g = 1570 ccm; Temperatur im Kolben 96 \rightarrow 100°

Fraktionen: 1.) 110 ccm 92,5 - 93,5° s = 1,5726

2.) 1380 " 93,5 - 94° s = 1,5914
= 88 % v. 1570 ccm

3.) 59 ccm 94 - 98° s = 1,6244

4.) Blasenrückstand 27 g, dunkelbraun, fest.

Normaldestillation von:

	Fraktion 1.) b = 752 mm	Fraktion 2.) b = 759 mm	Fraktion 3.) b = 759 mm
1. Tropfen	100°	143,4°	147,0°
5 ccm	134,7	145,6	148,5
10 "	138,5	145,7	148,7
15 "	140,3	145,9	149,4
20 "	141,5	146,2	149,9
30 "	143,2	146,3	152,4
40 "	144,2	146,5	162,5
50 "	144,8	146,6	45ccm 240 Kristalle
60 "	145,4	146,7	Rückstand
70 "	145,8	146,9	schwach gelb
80 "	146,2	147,1	
90 "	146,6	147,5	
95 "	147,1	148,2	

$d_{5-95^\circ} = 2,6^\circ$

III.) Fraktionierte Wasserdampfdestillation des Roh-Tetrachloräthans an der Widmer-Schenk-Kolonne, 120 cm Länge (Innenrohr, $\phi = 25$ mm, mit 7 mm Raschigringen gefüllt) und Dephlegmator; Lutter etwa 5:1.

Einsatz 2500 g = 1570 ccm;

Fraktionen: 1.) 110 ccm 92,5 - 93,2°

2.) 1335 " 93,2 - 93,5° s = 1,5928
= 85,0 % v. 1570 ccm

3.) 90 ccm 93,6 - 98°

4.) Blasenrückstand 27 g, dunkelbraun, fest.

BAG Target

3413 22/19

BAG

3413

Normaldestillation von Fraktion 2.) $b = 746 \text{ mm}$

1. Tropfen		142,4°
5	ccm	145,0
10	"	145,3
15	"	145,4
20	"	145,5
30	"	145,6
40	"	145,8
50	"	145,9
60	"	146,1
70	"	146,2
80	"	146,4
90	"	146,7
95	"	147,2

$d_{5-95} = 2,2^\circ$

IV.) Wasserdampfdestillation des Roh-Tetrachloräthans ohne besondere Fraktionierung, mit 60 cm-Kolonnenrohr (Innenrohr, $\varnothing 25 \text{ mm}$, ohne Raschigringe) ohne Dephlegmator.

Einsatz: 2500 g = 1570 ccm;

- Fraktionen:
- 1.) 110 ccm 92,5 - 93,7° $s = 1,5766$
 - 2.) 1400 " 93,7 - 94,4° $s = 1,5936$
 - 3.) 35 " 94,4 - 99,0°
 - 4.) Blasenrückstand 28 g, dunkelbraun, fest.

Normaldestillation von

Fraktion 1.)			zum Vergleich: Tetrachloräthan, rein von Rh.		
$b = 754 \text{ mm}$			$b = 758 \text{ mm}$		
1. Tropfen		143,5°			144,3°
5	ccm	145,4			145,5
10	"	145,7			145,7
15	"	145,8			145,9
20	"	145,9			146,0
30	"	146,1			146,2
40	"	146,3			146,35
50	"	146,5			146,45
60	"	146,7			146,5
70	"	146,8			146,6
80	"	147,1			146,7
90	"	147,5			147,0
95	"	148,3			147,4

$d_{5-95} = 2,9^\circ$

$d_{5-95} = 1,9^\circ$

Im Vergleich hierzu ergab der Siedeverlauf der beiden Rheinfelderer Tetrachloräthane, wasserdampfdestilliert (siehe Vorbericht Seite 1, unter 4.) bei 1 a und 1b) ein $d_{5-95} = 5,9^\circ$ u. $6,4^\circ$.

V.) Um über die im Roh-Tetrachloräthan vorhandenen niedriger siedenden Anteile Aufschluss zu erhalten, wurden 22 kg des Produktes bis zum Siedepunkt des Tetrachloräthans fraktioniert destilliert und die hierbei erhaltenen Vorläufe mehrmals fraktioniert, bis praktisch siedepunktreine Destillate vorlagen. Diese Bestimmung ergab, dass die von Rh. gelieferte Roh-Tetrachloräthanprobe an niedrigsiedenden Bestandteilen ~~erhältlich~~ enthält:

ca. 0,1 % 1,2 Dichloräthylen (trans) Kp. 48°

0,2 % 1,1,2 Trichloräthylen Kp. 86,7° +)

1,7 % 1,1,2 Trichloräthan Kp. 113 - 114°

+) Das Trichloräthylen kann möglicherweise erst während der Destillation durch geringe Zersetzung des Tetrachloräthans gebildet worden sein.

Das im Vorbericht (Seite 1, unten) schon erwähnte, bei der Destillation von Rheinfeldener Tetrachloräthan, wasserdampfdestilliert, im Destillationsrückstand auskristallisierende Produkt mit F.P. 104 - 106° wurde auch bei diesen Untersuchungen erhalten und als Hauptbestandteil des bei der Wasserdampfdestillation von Roh-Tetrachloräthan zurückbleibenden festen Rückstandes ermittelt (Anteil im Roh-Tetrachloräthan ca. 1%). Es ist schwerwasserdampflich, durch Wasserdampfdestillation aber gut zu reinigen und ergab nach zweimaligem Umkristallisieren aus Sprit folgende Analysenzahlen:

79,7 % Cl, 18,4 % C, 2,0 % H, Mol-Gewicht 215.

Für ein Hexachlorbutan, durch Anlagerung von Chlor an Vinylacetylen, berechnet sich folgende Zusammensetzung:

80,4 % Cl, 18,1 % C, 1,5 % H, Mol-Gewicht 265.

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse;

Schon durch eine primitive, fraktionierte Wasserdampfdestillation des Rheinfeldener Roh-Tetrachloräthans lässt sich mit einer Ausbringung mit rund 90 % ein Tetrachloräthan gewinnen, welches gegenüber dem Rein-Tetrachloräthan eine nur um ein geringes schlechtere Qualität, aber im Vergleich zum Tetrachloräthan, wasserdampfdestilliert, von Rh. eine erhebliche Qualitätsverbesserung aufweist.

- 6 -

Zum Vergleich seien die bei der Normaldestillation der einzelnen Produkte erhaltenen Siedepunktintervalle d. 0-95° aufgeführt:

Roh-Tetrachloräthan, unbehandelt, (Abschnitt 1)	10,4°
Tetrachloräthan, wasserdampfdestilliert, all. (IV)	5,9+0,4°
Roh-Tetrachloräthan, fraktioniert wasserdampfdestilliert, Lutter ca. 2:1 (II)	2,6°
" " " " , fraktioniert wasserdampfdestilliert, Lutter ca. 5:1 (III)	2,2°
" " " " , ohne besondere Lutterung wasserdampfdestilliert (IV)	2,9°
" " " " , fraktioniert destilliert, Lutter ca. 2:1 (I)	1,6°
Rein-Tetrachloräthan von all. (IV)	1,9°

Für die Verwendung des Tetrachloräthans zur Umsetzung mit Methanol bzw. Dimethyläther wird es zweckmässig sein, das niedriger siedende Trichloräthan, welches den Hauptbestandteil des Vorlaufes bildet, abzutrennen, weil es entweder schon im Aluminiumoxyd-Kontakt oder bei der alkalischen Behandlung des Roh-Trichloräthylens in Dichloräthylen übergeführt wird und auf alle Fälle entweder als Trichloräthan oder Dichloräthylen verloren geht.

Die Abtrennung der höhersiedenden Anteile aus dem Roh-Tetrachloräthan, die mit Ausnahme des bei 104 - 106° schmelzenden Produktes nicht weiter untersucht wurden, erscheint selbstverständlich, zumal sie verhältnismässig leicht durchzuführen ist.

Efm.-Höchst., den 11.11.42

T. A. H. A. W.

BAG Target

3413 22/19

Angefertigt 4 Exemplare

Abteilung: Zwei-Prod. Lab.

Verteilt an Dr. Eisenmenger Expl.
Dr. Rothweiler,
Dr. Jacklauer,
Zentral-Archiv

Betreff: Ueber die Trichlorierung
von Methan, Chlormethyl,
Methylenchlorid u. Chloroform.

insges. 4 Expl.

Patent Nr.

Bericht de s Herrn Dr. Jacklauer

vom 9. Jan. 1943.

Gesehen vom Abteilungsleiter Dr. Hilcken

„ „ Vorstand Prof. Dr. Lautenschläger

BAG Target
3413 22/1g

Zirkuliert in nebenstehenden Abteilungen:

Empfänger	Empfangen	Weiter-gegeben	Unterschrift
<u>Dr. Nicodemus</u>	<u>27.4.43</u>	<u>30.4.43</u>	<u>Prof. Dr. Lautenschläger</u>
<u>Gerstlhofer</u>	<u>3.5.43</u>	<u>26.5.43</u>	
<u>Prof. Dr. Orbaner</u>	<u>26.5.43</u>	<u>3.6.43</u>	
<u>Dr. Waldmüller</u>	<u>3.6.43</u>	<u>8.6.43</u>	
<u>Dr. Kahler</u>	<u>9.6.43</u>	<u>10.6.43</u>	
<u>Dr. Kiepkalt</u>	<u>10.6.43</u>		
<u>Dr. Schumannschmidt</u>	<u>12.6.43</u>	<u>9.7.43</u>	
<u>Dr. Wild</u>	<u>10.7.43</u>	<u>12.7.43</u>	
<u>Dr. Farbig</u>	<u>29.7.43</u>	<u>12.8.43</u>	
<u>Dr. F. G. Zahn</u>	<u>11.10.43</u>	<u>11.10.43</u>	
<u>Dr. Thiel</u>	<u>12.8.43</u>		

Aufzubewahren im Zentralarchiv (Direktionsabtlg.) in 7¹ Expl., eingeg. 18.7.43 registr. u. Nr. 77264

„ „ Archiv der Abtlg. in Expl.

Inhaltsübersicht zu dem Bericht

===== "Über die Lichtchlorierung von Methan, Chlormethyl, Methylenchlorid, und Chloroform".

	Seite
Frühere Arbeiten über Lichtchlorierung von Methan und Chlormethanen	1
Erster Abschnitt: Überprüfung des Einflusses der Temperatur auf die Chloriergeschwindigkeit von Methylenchlorid und Chloroform sowie der Lichtintensität auf den Chlorumsatz. Versuchsergebnisse	2-3
Zweiter Abschnitt: Überprüfung des Einflusses der Wellenlänge des Lichtes bei der Chlorierung. Versuchsergebnisse	3-4
Dritter Abschnitt: Versuche über die Bildung und Art höhermolekularer Chlorverbindungen bei der Lichtchlorierung von Methan, Chlormethyl, Methylenchlorid und Chloroform, mit kurz- u. langwell. Licht.	
I a u. b Chlorierung von Chloroform	5
II a u. b " " Methylenchlorid	6-7
III Löslichkeit von Chlormethyl in Methanchloriden.	7
Tabelle über sämtliche Chlor-methyl-Chlorierungsversuche.	8
a Chlormethylchlorierung, gasförm.	9
b u. c dito in Tetra	9-11
IV Methanchlorierung in Tetra u. gasförmig	11-12
Versuchsergebnisse	13-14
Vierter Abschnitt: Versuche über die kontinuierliche Chloroformchlorierung im Mehrstufenverfahren unter Belichtung. Versuchsergebnisse	15-16 16
Anlagen:	
Apparaturskizzen I und II	
Einige Berechnungen über die Lichtchlorierung von Chloroform zu Tetra. (vom 14.9.42)	

BAG Target

3413 22/19

Über die Lichtchlorierung von Methan, Chlormethyl, Methylen-

c-chlorid und Chloroform.

Aus den nachstehend beschriebenen Versuchen sollten sich Arbeitsmöglichkeiten ergeben für eine technische Lichtchlorierung von Chlormethyl und höheren Methanchloriden, insbesondere von Chloroform. Über dieses Arbeitsgebiet liegen bereits folgende Versuchsberichte vor:

- 1.) Herstellung von Chlormethyl aus Methanol und Salzsäure und über die Lichtchlorierung von Chlormethyl zu Methylenchlorid.
Bericht Dachlauer vom 20.8.34 Arch.Nr.10569
- 2.) Zusammenfassende Notiz über die Lichtchlorierung von flüssigem Chlormethyl zu Methylenchlorid.
Bericht Dachlauer vom 4.9.34
- 3.) Lichtchlorierung von Chloroform zu Tetrachlorkohlenstoff
Bericht Schnitzler vom 28.2.35 Arch.Nr.10633
- 4.) Lichtchlorierung von Chlormethyl zu Methylenchlorid in flüssiger Phase.
Bericht Schnitzler vom 12.12.35 Arch.Nr.10702
- 5.) Prüfung der Wirkung von Licht verschiedener Wellenlänge bei der Chlorierung von flüssigem Chlormethyl.
Bericht Schnitzler vom 18.1.38 Arch.Nr.10917
- 6.) Über die Lichtchlorierung von Chloroform (und Methylenchlorid)
Bericht Dachlauer vom 31.8.38 Arch.Nr.11017

Die neuerdings aufgenommenen Versuche waren notwendig, weil sich in der Zwischenzeit erhebliche Veränderungen im Methylbetrieb ergeben haben, weitere ~~Zielergebnisse~~ ^{Erkenntnisse} bezüglich Materialfragen gesammelt wurden und vor allem starke Nachfrage nach Tetrachlorkohlenstoff aufgetreten ist. Es galt also früher gewonnene Erkenntnisse zu ergänzen und evtl. zu berichtigen, um für die technische Durchführung geeignete Massnahmen treffen zu können.

BAG Target

3413

22/19

Erster Abschnitt: Überprüfung des Einflusses der Temperatur auf die Chloriergeschwindigkeit von Methylenchlorid und Chloroform sowie der Lichtintensität auf den Chlorumsatz.

Für diese Versuche wurde ein Teil (Chlorierer F und Rückflusskühler K) in der Skizze I wiedergegebenen Apparatur verwendet. Als Lichtquelle diente eine 500 Watt-Vitaluxlampe mit Reflektor. Dem Chlorierer^{x)} aus Thüringer Glas liefen stündlich 500 g des zu chlorierenden Stoffes bei A durch den Rückflusskühler zu. Die Zusammensetzung der aus dem Kühler K I entweichenden Gase (Gastemperatur 8-10°) wurde durch Gasanalyse ermittelt.

1.) Chlorierung von Methylenchlorid, 500 g = 5,2 Mol pro Std.
Lampenabstand 50 cm

Chlormenge pro Std.	Chlorier= Temp.	Zusammensetzung des Abgases			Chlor= Umsatz
		Chlor	HCl	Chlormethane	
a) 53 Ltr.	22°	1,5 %	73,0 %	25,5 %	98 %
b) 53 "	32°	1,7 %	67,5 %	30,8 %	97 %
c) 53 "	40°	3,7 %	65,5 %	30,8 %	94 %

2.) Chlorierung von Chloroform, 500 g = 4,2 Mol pro Std.
Lampenabstand 50 cm

a) 42 Ltr.	22°	4,2 %	88,0 %	7,8 %	95 %
b) 53 "	22°	15,3 %	63,4 %	21,3 %	80 %
c) 53 "	35°	12,5 %	66,5 %	21,0 %	81 %
d) 53 "	45°	13,6 %	67,2 %	19,2 %	83 %
e) 53 "	58°	22,3 %	58,0 %	19,5 %	72 %

3.) Chlorierung eines Gemisches aus 70 % Chloroform und 30 % Tetra
500 g = 3,9 Mol pro Std.
Lampenabstand 25 cm

a) 53 Ltr.	62°	22,5 %	60,0 %	17,5 %	73 %
b) 53 "	70°	32,0 %	45,0 %	23,0 %	58 %

bei b) Zusammensetzung der Chlorierungsflüssigkeit:
20 % Chloroform und 80 % Tetra.
Lampenabstand 50 cm

c) 53 Ltr.	62°	36,4 %	44,0 %	19,6 %	55 %
------------	-----	--------	--------	--------	------

Die Ergebnisse dieser Versuche bestätigen die früher (Bericht Dr. Schnitzler vom 28.2.35, Arch.Nr. 10633) bereits gemachte Beobachtung, wonach die Chloriergeschwindigkeit bei ansteigender Temperatur zunächst praktisch gleichbleibt, aber bei weiterer Temperaturerhöhung infolge rasch abnehmender Löslichkeit des Chlors in der Flüssigkeit erheblich nachlässt.

x) Füllmenge bis Überlauf = 400 ccm.

Zunehmende Lichtintensität beschleunigt den Chlorumsatz, wie ebenfalls frühere Versuche schon gezeigt haben.

Zweiter Abschnitt: Nachprüfung des Einflusses der Wellenlänge des

Lichtes bei der Chlorierung.

Wohl war bei früheren Versuchen (Bericht Dr. Schnitzler vom 18.1.38) die gute Wirksamkeit von Wellenlängen mit $375 - 450 \mu$ und andererseits eine gleiche gute Beschleunigung durch Wellen mit $300 - 375 \mu$ festgestellt worden, doch erschien letztere Beobachtung nicht als ausreichend sicher, weil seinerzeit das belichtete Chloriergefäß aus gewöhnlichem Glas bestand, dessen Durchlässigkeit für kurzwelliges Licht nicht bekannt, aber vermutlich sehr gering war.

Für die neuerdings aufgenommenen Versuche wurde als Lichtquelle eine gewöhnliche 300-Watt-Metallfadenlampe und zum Vergleich eine Quecksilberlampe aus Quarz (U-förmiger Brenner S 300, Original Hanau, 300 Watt) verwendet und ein aus Quarz hergestelltes Chloriergefäß (siehe Skizze II) benützt, bei welchem das Einleitungsrohr für Chlor eine Fritte trug und die Chloriertemperatur durch ein eingebautes Kühlrohr geregelt werden konnte. Die Füllung betrug 220 ccm.

Anmerkung: Die Metallfadenlampen waren in dem zur Vitaluxlampe gehörigen Reflektor eingesetzt; die Quecksilberlampe wurde mit dem mitgelieferten Reflektor und Vorschaltgerät verwendet. Es muss vermerkt werden, dass das im Chlorierer eingebaute Wasserkühlrohr die Belichtung der hinteren Flüssigkeitssäule beeinträchtigt.

Beischreibung der Quecksilberlampe in "Ultraviolette Strahlen" von H. Meyer und Seitz, Seite 247 u. 38.
Über relative spektrale Intensitäts-Verteilung von Hg-Hochdrucklampen siehe dortselbst Seite 43.
Über Verteilung der Gesamtstrahlung verschiedener Lichtquellen auf die einzelnen Spektralgebiete siehe dortselbst Seite 254.

Versuche:

Durchsatz 500 g Chloroform pro Std.
31 Ltr. Chlor " "
Temperatur im Chlorierer 59°
Lampenabstand 25 cm

BAG Target

3413 22/19

	Zusammensetzung der Abgase			Chlor Umsatz
	Chlor	HCl	Chlormethane	
a) Metallfadenlampe 200 Watt	35,7 %	40,0 %	24,3 %	53 %
b) Metallfadenlampe 300 Watt	27,0 %	54,0 %	20,0 %	67 %
c) Quecksilberlampe 300 Watt	14,0 %	64,5 %	21,5 %	83 %
d) Quecksilberlampe 300 Watt mit Fensterglas- Scheibe (3 mm) zwischen Lampe u. Chlorierer	18,0 %	62,0 %	20,0 %	78,0 %

Ergebnis:

Zur Katalyse der Chlorierung ist keineswegs kurzwelliges Licht erforderlich. Inwieweit kurzwelliges Licht die Chlorierung tatsächlich stärker beschleunigt als langwelliges Licht, kann aus diesen qualitativen Versuchen nicht geschlossen werden, denn die Ausstrahlung aus den beiden verwendeten Lichtquellen mit zwar gleicher Stromaufnahme wird bei der gänzlich verschiedenen Bauart ohne Zweifel verschieden und bei der Quecksilberlampe günstiger als bei der Metallfadenlampe sein. Eine quantitative Klärung würden erst Chlorierversuche ergeben, bei welchen die Lichtquelle zentral im Innern der Chlorierungsflüssigkeit eingesetzt ist. Da die Lichtausbeute bei der Quecksilberlampe beträchtlich höher ist als bei einer Metallfadenlampe und, wie die Versuche im nächsten Abschnitt erbracht haben, kurzwelliges Licht die Bildung von Äthanchloriden nicht in stärkerem Masse bewirkt als langwelliges Licht, ist die Verwendung von Quecksilberlampen vorzuziehen.

Dritter Abschnitt: Versuche über die Bildung und Art höhermolekularer Chlorverbindungen bei der Lichtchlorierung von Chloroform, Methylchlorid, Chlormethyl und Methan mit kurz- und langwelligem Licht.

Für diese Versuche wurde das Chloriergefäß aus Quarz (Skizze II) verwendet und im Durchlauf eine grössere Menge der zu chlorierenden Flüssigkeiten chloriert (durch Erhöhung des Überlaufes wurde die Füllung auf 400 ccm gebracht). Die gasförmigen Ausgangsmaterialien (Chlormethyl und Methan) wurden entweder im leeren Rohr oder, je nach ihrer Löslichkeit in Chloroform bzw. Tetrachlorkohlenstoff, mehr oder weniger in Lösung in diesen Flüssigkeiten mit Chlor unter Belichtung mit beiden Lichtarten zur Reaktion gebracht.

Versuch I a Chlorierung von Chloroform mit Quecksilberlampe S 300

Lampenabstand 25-cm

Durchsatz 43 Ltr. Chlor pro Std.

500 g Chloroform pro Std.

Temperatur im Chlorierer 43°, im Kühler (eiskühlt) am Gasabgang 8 - 9°.

Versuchsdauer 7,75 + 6,6 = 14,35 Std.

		Zusammensetzung der Abgase			Chlor -
		Chlor	HCl	Chlormethane	Umsatz
1. Tag	1. Tag	6 %	75,8 %	18,3 %	92 %
	2. "	7,3 %	69,5 %	23,2 %	90 %

In 14,35 Std. durchgesetzt 7232 g Chloroform, aus welchen mit 14,35 " 43 = 616 Ltr. Chlor bei 91 %igem Umsatz +) theoretisch 3850 g Tetra entstehen.
Erhalten wurden: 2814 g Chloroform +))
3563 g Tetra
68 g höhersiedende Produkte = 1,9 % v. 3563g

Versuch I b Chlorierung von Chloroform mit Metallfadenlampe 300 W

Lampenabstand 25 cm

Durchsatz in den ersten Stunden 43 Ltr. pro Std.,
weitergefahren mit 31 " " "
500 g Chloroform " "

Temperatur im Chlorierer anfänglich 44°, dann 42°.

Versuchsdauer insgesamt 24 Stunden, wobei 11879 g Chloroform durchgesetzt wurden.

		Zusammensetzung der Abgase			Chlor-
		Chlor	HCl	Chlormethane	Umsatz
Bei 43 Ltr. Chlor		47 %	32 %	21 %	40,5 %
" 31 " "		16,7 %	59 %	24,3 %	78,0 %

Erhalten wurden: 5659 g Chloroform +))
4583 g Tetra
81 g höhersiedende Produkte = 1,8 %
v. 4583 g

Die ungefähre Zusammensetzung der höhersiedenden Anteile wurde durch fraktionierte Destillation und Bestimmung des spez. Gewichtes der Einzel-Fractionen ermittelt zu

- 15 % sym. Tetrachloräthan
- 15 % asym. "
- 40 % Pentachloräthan
- 30 % Hexachloräthan

Anmerkung: +) Verdopplung der Füllhöhe erbrachte trotz Steigerung des Chlurdurchsatzes von 31 Ltr. (Seite 4, Versuch b) auf 43 Ltr. pro Std. eine Erhöhung des Umsatzes von 83 auf 91 %.

+)) Die mit dem Chlorwasserstoff entweichenden Chlorierungsprodukte, hauptsächlich Chloroform, wurden bei diesen beiden Versuchen nicht erfasst.

Versuch II a Chlorierung von Methylenchlorid mit Quecksilberlampe

Lampenabstand 25 cm.

Versuchsdauer 4 Std. Temperatur im Chlorierer 44°
Durchsatz: 4 mal 95 Ltr. = 380 Ltr. Chlor, wovon 97 %
also 369 Ltr. = 1170 g umgesetzt wurden
4 mal 419 g = 1675 g Methylenchlorid.

Die aus dem eisgekühlten Kühler abgehenden Chlorwasserstoffgase (8 - 10°) wurden in einem Raschigringrohr mit Wasser absorbiert und die dabei verflüssigten Chlorierungsprodukte mit den aus dem Chlorierer ablaufenden vereinigt und durch fraktionierte Destillation getrennt.

Zusammensetzung der Abgase			Chlor-
Chlor	HCl	Chlormethane	Umsatz
1,6 %	70,0 %	28,4 %	97,0 %

Aus dem Chlorierer liefen ab 1838 g Chlor. Produkte
(100 g enthalten 0,09 g HCl bei 44°)
aus Abgas kondensiert *298 g
2136 g Chlor. Prod.

Bei der Aufarbeitung durch fraktionierte Destillation wurden erhalten:
480 g Methylenchlorid
1095 g Chloroform
548 g Tetra
13 g Höhersiedende
2136 g

Chlorbilanz: ~~1095 g CHCl₃~~ ~~548 g CCl₄~~ ~~13 g Höhersiedende~~ ~~aus CH₂Cl₂~~
1095 g CHCl₃ aus CH₂Cl₂ erfordern 653 g Chlor
548 g CCl₄ " " " 505 g "
13 g Höhersiedende, als C₂H₂Cl₄
gerechnet, aus CH₂Cl₂, erfordern 5,5 g Chlor
1163,5 g Chlor

13 g Höhersiedende (Kp. 76° - 159°) auf erzeugte Chlorierungsprodukte (1095 + 548 = 1643 g) gerechnet, sind davon 0,8 %.

Versuch II b Chlorierung von Methylenchlorid mit Metallfadenlampe

500 Watt, Lampenabstand 30 cm.

Versuchsdauer 4 Std. Temperatur im Chlorierer 44°
Durchsatz 4 mal 68 Ltr. = 272 Ltr. Chlor, wovon 89,5 %
~~244 Ltr. = 772 g~~ also 244 Ltr. = 772 g umgesetzt wurden
4 mal 410 g CH₂Cl₂ = 1640 g.

Zusammensetzung der Abgase	Chlor-
Chlor HCl	Umsatz
Chlormethane	
6 %	50,8 %
	43,2 %
	89,5 %

Aus dem Chlorierer liefen ab 1458 g Chlorierungsprodukte
aus Abgas kondensiert 310 g

1768 g Chlorierungsprodukte

Bei der Aufarbeitung durch fraktionierte Destillation

wurden erhalten:

565 g	Methylenchlorid
952 g	Chloroform
240 g	Tetra
<u>13 g</u>	Höfersiedende
1768 g	

Chlorbilanz:

952 g CHCl ₃	aus CH ₂ Cl ₂ erfordern	576 g Chlor
240 g CCl ₄	" " "	221 g "
13 g Höfersiedende	" "	<u>5,5 g "</u>
		793,5 g Chlor

13 g Höfersiedende (Kp. 76° - 159°) auf erzeugte Chlorierungsprodukte (952 + 240 = 1292 g) gerechnet, sind davon ~~1,0~~ 1,0 %.

Versuche III Chlorierung von Chlormethyl für sich und in Lösungsmitteln (Chloroform bzw. Tetrachlorkohlenstoff) mit Quecksilberlampe bzw. Metallfadenlampe.

Bei diesen Versuchen wurde im Zusammenhang mit der Prüfung des Einflusses der Wellenlänge des Lichtes auf die Bildung höhermolekularer Chlorverbindungen auch der Einfluss von Lösungsmitteln auf den Chlorumsatz untersucht. Die Bestimmung der Löslichkeit von Chlormethyl in den höherchlorierten Methanen ergab:

bei 20° lösen	100 ccm	Methylenchlorid	8,4 g	CH ₂ Cl
	" "	Chloroform	9,7 g	"
	" "	Tetra	5,7 g	"
oder 100 g		Methylenchlorid	6,4 g	"
	" g	Chloroform	6,5 g	"
	" g	Tetra	3,6 g	"
Bei 30° lösen	100 ccm	Tetra	3,6 g	"
" 40° "	" "	"	1,8 g	"
" 50° "	" "	"	1,5 g	"

In der nachstehenden Tabelle sind alle Versuche über die Chlormethylchlorierung zusammengestellt; diejenigen, bei denen die Abgase durch Tiefkühlung kondensiert und die Zusammensetzung der Chlorierungsprodukte insgesamt ermittelt wurde, sind mit (K) gekennzeichnet. Nach Abschluss dieser Versuche stellte sich heraus, dass das für die Versuche verwendete Chlormethyl durch Tri-chloräthylen verunreinigt war, wodurch der unverhältnismässig hohe Anteil an "Höfersiedenden" zu erklären ist. Die übrigen Versuchsergebnisse werden jedoch dadurch nicht beeinflusst.

Zusammensetzung der Abgase

Nr.	Lösungs- mittel/h (+)	Chlor- methyl Ltr./h	Chlor Ltr./h	Temp. im Chlor- ierer	Zusammensetzung der Abgase		Chlor- Prod. insg. %	Chlor- methyl %	Chlor- Um- satz %
					Chlor %	HCl %			
1	CHCl ₃	ohne	43	43°	7,3	69,5	23,2	-	90,0
2	"	25	43	25°	1,3	70,5	28,2	10,4	98,0
3	"	25	43	31°	1,0	70,5	28,5	10,8	98,6
4	"	25	43	49°	4,0	62,6	33,4	8,1	94,0
5	"	25	43	51°	3,3	65,0	31,7	?	95,2
6	"	25	80	29°	6,6	69,5	23,9	1,9	91,5
7	"	50	43	27°	0	55,2	44,8	24,8	100
8	"	50	43	30°	1,3	55,2	43,5	24,1	97,7
9	"	50	43	46°	3,0	47,4	49,6	28,7	94,0
10	"	50	62	30°	1,0	63,3	35,7	17,6	98,0
11	" <i>1.6 l/h</i>	50	80	31°	2,6	64,0	33,4	12,4	96,0
12	"	50	80	41°	3,3	60,8	35,9	15,6	95,0
13	"	50	80	51°	6,6	51,4	42,0	18,9	88,6
14	ohne (K)	30	20	68°	6,2	46,5	47,3	?	88,0
15	ohne	50	20	41°	5,4	25,0	50,5	19,1	82,3
16	ohne	50	40	45°	15,0	32,6	52,4	24,8	68,3
17	CCl ₄	40	20	26°	6,0	32,0	62,0	38,5	84,2
18	"	60	20	26°	2,0	29,4	68,6	50,5	93,6
19	"	50	20	25°	0	40,0	60,0	42,4	100
20	"	50	30	25°	21,6	18,7	59,7	29,8	46,4
21	" ++)	50	30	25°	24,3	15,7	60,0	33,0	39,4
22	"	50	30	30°	11,0	32,7	56,3	33,8	75,0
23	"	50	30	40°	2,6	44,0	53,4	32,3	94,3
24	"	50	40	54°	4,6	45,0	50,4	27,4	90,8
25	"	50	50	52°	15,1	38,8	46,1	22,2	72,0
26 a	" (K)	50	35	54°	1,0	46,6	52,4	32,3	98,0
b	" (K)	50	35	54°	2,0	46,0	52,0	31,0	96,0
27 a	" (K) +++)	50	33	56°	6,7	33,4	59,9	?	83,5
b	" (K)	50	33	56°	8,4	40,0	51,6	?	83,0

Anmerkungen: +) Bei CHCl₃ flossen 450 g, bei CCl₄ 350 g pro Std. durch den Chlorierer.

++) Zwischen Lampe und Chlorierer war eine 3 mm starke Fensterglasscheibe gesetzt.

+++) Bei Versuch 27 wurde mit Metallfadenlampe, 500 Watt, im Abstand von 30 cm bei allen übrigen Versuchen (1-26) mit Quecksilberlampe im Abstand von 25 cm vom Chlorierer belichtet.

III a Chlorierung von Chlormethyl, gasförmig, mit Quecksilberlampe, Lampenabstand 25 cm. (= Versuch Nr. 14)

Versuchsdauer 8 Std. Temperatur im Chlorierer 68°
Durchsatz: 8 mal 20 = 160 Ltr. Chlor, wovon 88 % = 141 Ltr. = 445 g umgesetzt wurden.
8 mal 30 Ltr. = 240 Ltr. Chlormethyl = 540 g.

Im Chlorierungsgefäß erfolgte keine Kondensation von Chlorierungsprodukten; die Chlorierungsgase wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und bei -70° kondensiert. Zusammensetzung der Abgase siehe Tabelle.

Im Tiefkühler wurden erhalten: 347 g, hiervon
203 g Chlormethyl
144 g fl. Chl.-Produkt

Bei der HCl-Absorption erhalten: 227 g " " "
371 g insgesamt

Bei der Aufarbeitung durch fraktionierte Destillation wurden erhalten: 221 g Methylenchlorid
110 g Chloroform
16 g Tetra
24 g Höhersiedende
371 g

Chlorbilanz:

221 g CH_2Cl_2	aus CH_3Cl erfordern	185 g Chlor
110 g CHCl_3	" " "	131 g "
16 g CCl_4	" " "	33 g "
24 g Höhersiedende, als $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$		
	aus CH_3Cl , erfordern	41 g "
		390 g "

24 g Höhersiedende (Kp. 76° - 161°) auf erzeugte Chlorierungsprodukte (221 + 110 + 16 = 347 g) gerechnet, sind davon 6,9 %.

III b Chlorierung von Chlormethyl mit Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel; mit Quecksilberlampe, Lampenabstand 25 cm. (= Versuch Nr. 26 a und b; a = Beginn, b = Ende des Versuches)

Versuchsdauer 5 Std. Temperatur im Chlorierer 54°
Durchsatz: 5 mal 35 Ltr. = 175 Ltr., wovon 97 % = 170 Ltr. = 538 g umgesetzt wurden.
5 mal 50 Ltr. = 250 Ltr. Chlormethyl = 564 g sowie 1755 g Tetra

Zusammensetzung der Abgase siehe Tabelle.

aus dem Chlorierer liefen ab 1980 g Chlorierungsprod.
(100 g enthalten
0,02 g HCl bei 54°)

aus Abgas kondensiert 588 g, wovon
374 g Chlormethyl
214 g fl. Chlorierungspro-
dukte

Bei der Aufarbeitung durch fraktionierte Destillation
(1980 + 214 = 2194 g) wurden erhalten:

120 g Methylenchlorid
220 g Chloroform
1804 g Tetra
50 g Höhersiedende
2194 g

Chlorbilanz:

120 g CH_2Cl_2 aus CH_3Cl erfordern 100 g Chlor
220 g CHCl_3 " " " 262 g "
49 g CCl_4 (1804 - 1755) " 67 g "
50 g Höhersiedende, als $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$
gerechnet, aus CH_3Cl erf. 85 g "
514 g "

50 g Höhersiedende (nach Kp. und spez. Gewicht der Ein-
zelfractionen ist Zusammensetzung: 45 % 1,1,2 Trichlor-
äthan, 35 % sym. Tetrachloräthan, 20 % Pentachloräthan)
auf erzeugte Chlorierungsprodukte (120 + 220 + 49 = 389) g
gerechnet, sind davon 13 %!

III c Chlorierung von Chlormethyl mit Tetrachlorkohlenstoff
als Lösungsmittel; mit Metallfadenlampe, 500 Watt, Lam-
penabstand 30 cm. (= Versuch Nr. 27 a und b; a = Beginn
b = Ende des Versuches)

Versuchsdauer 6 Std. Temperatur im Chlorierer 56°
Durchsatz: 6 mal 33 Ltr. = 198 Ltr. Chlor, wovon 83 %
= 165 Ltr. = 523 g umgesetzt.
6 mal 50 Ltr. = 300 Ltr. Chlormethyl = 676 g
sowie 1935 g Tetra

Zusammensetzung der Abgase siehe Tabelle.

aus dem Chlorierer liefen ab 2212 g Chlorierungsprodukte
aus Abgas kondensiert 532 g, wovon
347 g Chlormethyl
185 g fl. Chlor. Produkte

durch
Bei der Aufarbeitung ~~der~~ fraktionierten Destillation
(2212 + 185 = 2397 g) wurden erhalten:

123	g	Methylenchlorid	
222	g	Chloroform	
2000	g	Tetra	-1935 = 65
52	g	Höfersiedende	
<u>2397</u>	g		

Chlorbilanz:

123 g	CH ₂ Cl ₂	aus CH ₃ Cl	erfordern	102 g	Chlor
222 g	CHCl ₃	" "	"	265 g	"
65 g	CCl ₄	(2000 - 1935)	"	905 g	"
52 g	Höfersiedende,	als C ₂ H ₂ Cl ₄			
	gerechnet,	aus CH ₃ Cl erf.		<u>88 g</u>	"
				543 g	"

52 g Höfersiedende (Siedeverhalten wie bei Versuch III b) auf erzeugte Chlorierungsprodukte (123 + 222 + 65 + 410 g) gerechnet, sind davon 12,7 %!

Versuche IV - Chlorierung von Methan für sich und in Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff mit Quecksilberlampe:

(mit der Metallfadenlampe konnten Versuche nicht mehr durchgeführt werden; nach den bisherigen Ergebnissen erscheinen sie aber auch überflüssig.)

In nachstehender Tabelle sind die wenigen Versuche, von welchen nur einer mit Kondensation sämtlicher Chlorierungsprodukte zwecks Ermittlung der Höfersiedenden durchgeführt wurde, zusammengestellt.

Nr.	Lösungs- mittel/h (+)	Methan Ltr./h	Chlor Ltr./h	Temp. in Chlor- ierer	Zusammensetzung der Abgase				
					Chlor %	HCl %	Chlor. Prod. insg. %	Chlor= methyl %	Chlor= Um- satz %
1	CCl ₄	50	20	25°	23	0	0	0	0
2	" ⁴	50	20	47°	24,2	4,0	?	2,1	14,2
3	ohne	50	20	43° ?	5	23,4	71,5 ?	8,1	82,3
4	" (K)	30	20	68° ?	6,6	33,4	?	?	83,5

Anmerkung: ⁺ Es flossen 350 g Tetra pro Std. durch den Chlorierer.

Die ausserordentlich geringe Löslichkeit von Methan in Tetrachlorkohlenstoff (Löslichkeitszahlen sind nicht bekannt) und die dadurch bedingte geringe Verweilzeit des Methans im Reaktionsgefäss sind die Ursache für den sehr geringen Chlorumsatz. Bei früheren Versuchen will Dr. Hilpert bei der Methanchlorierung in Tetrachlorkohlenstoff verhältnismässig guten Umsatz erzielt haben. Schriftliche Aufzeichnungen hierüber liegen leider nicht vor. Auf Grund vorliegender Versuche müssen allerdings die angeblichen Ergebnisse von Dr. Hilpert angezweifelt werden.

Chlorierung von Methan, ohne Lösungsmittel mit Quecksilberlampe im Abstand von 25 cm. (= Versuch IV 4)

Versuchsdauer 12 Std. Temperatur im Chlorierer vermutlich unterschiedlich, Thermometer zeigt 68°.

Durchsatz: 12 mal 20 Ltr. = 240 Ltr. Chlor, wovon 83,5 % = 200 Ltr. = 632 g umgesetzt.

12 mal 30 Ltr. = 360 Ltr. Methan

Zusammensetzung der Abgase siehe Tabelle.

Abgase nach Tiefkühlung = 189 Ltr. Methan mit 0,6 % CH₃Cl.

Kondensat = 368 g

Bei der Aufarbeitung durch fraktionierte Destillation wurden erhalten:

92 g	Chlormethyl	=	25 %
124 g	Methylenchlorid	=	33,7 %
127 g	Chloroform	=	34,5 %
23 g	Tetra	=	6,2 %
2 g	Höher-siedendes	=	0,6 %
	(kp. bis 100°, Spur Hexachlor-äthan)		

368 g

Chlorbilanz:

92 g CH ₂ Cl	aus CH ₄	erfordern	129 g Chlor
124 g CH ₂ Cl ₂	" "	"	207 g "
127 g CHCl ₃	" "	"	228 g "
23 g CCl ₄	" "	"	42 g "
2 g Höher-siedende	"	"	4 g "
			610 g "

BAG Target
3413 22/19

Versuchsergebnisse

1.) Bezüglich Bildung von "höhersiedenden Produkten":

Die höhersiedenden Produkte sind Chloräthane, die durch Vereinigung von chlorhaltigen Methylradikalen entstehen. Unabhängig von der Wellenlänge des die Chlorierung katalysierenden Lichtes entstehen bei der Chlorierung

von Methan	ca. 0,6 Gew.%
" Chlormethyl	" ?
" Methylenchlorid	" 0,8 - 1 Gew.%
" Chloroform	" 1,8 - 1,9 " % berechnet auf erzeugte Chlorierungsprodukte.

Wie schon erwähnt, sind die bei den auf Seite 7 - 11 beschriebenen Chlormethyl-Chlorierungsversuchen angegebenen Werte für die höhersiedenden Anteile infolge Verwendung eines Trichloräthylenhaltigen Chlormethyls viel zu hoch. Dass bei der Chlormethylchlorierung ebenfalls nur geringe Mengen an höhersiedenden Produkten entstehen (wahrscheinlich zwischen 0,6 und 1,0 %), folgt aus den Methanchlorierungsversuchen, wobei Chlormethyl als erste Chlorierstufe vorhanden ist.

2.) Bezüglich Zusammensetzung der Chlorierungsprodukte und Raumzeitausbeute lassen die auf Seite 8 zusammengestellten Versuche über die Chlorierung von Chlormethyl mit und ohne Lösungsmittel folgendes erkennen:

a) im leeren Rohr wurde mit einem Gemisch von 2 Vol. Chlor und 3 Vol. Chlormethyl ein Verhältnis von $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CHCl}_3:\text{CCl}_4 = 2:1:0,1$ erhalten und ein Umsatz von 40 Liter Chlor pro Ltr. Chlorierraum und Stunde erzielt. (Vers. 14)

b) Im mit Tetra gefüllten Rohr wurde mit einem Gemisch von 2 Vol. Chlor und 2,85 Vol. Chlormethyl ein Verhältnis von $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CHCl}_3:\text{CCl}_4 = 1:2:0,4$ erhalten und ein Umsatz von 80 Liter Chlor pro Ltr. Chlorierraum und Stunde erzielt (Vers. 26).
Chlorierungsprodukte bleiben im Lösungsmittel und können weiter chloriert werden.

c) Im mit Chloroform gefüllten Rohr wird auch Chloroform mitchloriert, weshalb pro Ltr. Chlorierraum und Stunde 175 Ltr. Chlor umgesetzt werden können (Vers. 11). Bei dem gleichen Versuch ohne Verwendung von Chlormethyl nur 88 Ltr. Chlorumsatz (Vers. 1).

d) Zum Vergleich ergab die Methanchlorierung im leeren Rohr mit einem Gemisch von 2 Vol. Chlor und 3 Vol. Methan ein Verhältnis von $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CHCl}_3:\text{CCl}_4 = 1:1,55:1,55:0,25$ und einen Umsatz von 38 Ltr. Chlor pro Ltr. Chlorierraum und Stunde (Vers. S. 12), also unter gleichen Verhältnissen den gleichen Chlorumsatz wie bei Chlormethyl.

3.) Bezüglich des Temperatureinflusses bei der Chlorierung von Chlormethyl in Chloroform bzw. Tetra zeigen die auf Seite 8 zusammengefassten Versuche, dass bei Verwendung von Chloroform der Chlorumsatz bei Temperaturerhöhung geringer wird (Versuche 2-5, 7-9 und 11-13), bei Verwendung von Tetra aber zunimmt (Vers. 20-23). Die Erklärung hierfür ist wohl darin zu suchen, dass im ersten Falle vorwiegend eine Chlorierung in flüssiger Phase erfolgt (Chloraufnahme auch durch Chloroform) und hierbei die Löslichkeit des Chlors eine erhebliche Rolle spielt, (siehe erster Abschnitt), während im zweiten Falle Tetra als nicht chlorierbares Lösungsmittel vorhanden ist und die Chlorierung vorwiegend in der Gasphase erfolgt, also in erster Linie temperaturabhängig ist.

4.) Bezüglich der technischen Lichtchlorierung von Chlormethyl wie auch der von Methan ergibt sich in Anbetracht der guten Raumzeitausbeute und der Möglichkeit, die Chlorierung in der Gasphase bei niedriger Reaktionstemperatur (im Chloriergefäß findet keine Verflüssigung von Chlorierungsprodukten statt) durchführen zu können, eine sehr einfache Chlorierungsapparatur: emaillierter oder ausgeplättelter Kessel, noch besser ein ebensolches Rohr mit Innen- oder Aussenbeleuchtung. Zufuhr von Wärme und Verwendung von Tiefkälte sind nicht erforderlich. Die Reaktionsgase werden nach Verlassen des Chloriergefäßes durch Waschen mit Wasser vom Chlorwasserstoff befreit und nach Neutralwäsche und Trocknung komprimiert, wobei Methan und Chlormethyl wie üblich zur Chlorierung rückgeführt werden. Eine Verrossung, wie sie bei der jetzigen Wärmechlorierung bei stärkerer Anreicherung von Chloroform eintritt, kann bei dieser Chlorierung nicht stattfinden.

Für grössere Versuche mit technischen Gasen wäre einer der vorhandenen, 80 Liter fassenden, von aussen zu belichtender Glaskolben von Schott & Gen. mit 35 cm l.W. und 90 cm Höhe ohne weiteres geeignet. Leistung ca. 3 cbm Chlor pro Stunde.

Ergänzung zu Seite 14, Punkt 4.)

Was die Weiterchlorierung von Chlormethyl unter Belichtung in flüssiger Phase betrifft, so ergibt sich nach den vorliegenden Versuchen die Möglichkeit, ohne Verwendung von Tiefkälte in der Weise die Chlorierung vorzunehmen, dass man höherchlorierte Chlormethane als Lösungsmittel für Chlormethyl verwendet und bei einer von Raumtemperatur nur wenig verschiedenen Chloriertemperatur arbeitet. Aus den Abgasen werden bei der Auswaschung des Chlorwasserstoffs Methylenchlorid, Chloroform und Tetra, entsprechend der Temperatur des Rückflusskühlers, flüssig abgeschieden, während das Chlormethyl mit geringen Mengen höherchlorierter Methane in den Chlorierer zurückgeführt wird.

BAG 1 a 1 g t

3413 22/19

- 1.) In dem in Skizze I gezeichneten Chloriergefäß F, wurden im Durchlauf 420 g Chloroform mit 50 Liter Chlor pro Stunde unter Belichtung mit einer 500 Watt-Vitaluxlampe im Abstand von 27 cm ohne äussere Kühlung chloriert. Die flüssigen Chlorierungsprodukte verliessen den Chlorierer durch den Überlaufsiphon H. Die Temperatur im Chlorierer stellte sich auf 58° ein. Die Abgase mit 18,3 % Chlor, 66,0 % HCl und 15,7 % Chlorierungsprodukten aus dem auf +10° gehaltenen Rückflusskühler gingen in den mit der Quecksilberlampe im Abstand von 25 cm belichteten, in Skizze II gezeichneten, ebenfalls nicht gekühlten Quarzchlorierer, durch welchen 445 g Chloroform pro Stunde liefen. Reaktionstemperatur im Chlorierer 31°. Die flüssigen Chlorierungsprodukte liefen aus dem Überlaufsiphon ab, die Abgase verliessen den auf +10° gehaltenen Rückflusskühler mit folgender Zusammensetzung: 0,4 % Chlor, 85,0 % HCl und 14,6 % Chlorierungsprodukte.
- 2.) Bei einem weiteren Versuch wurde die Chlormenge auf 80 Liter erhöht und die Vitaluxlampe auf Abstand 58 cm gebracht, sonst wie bei Versuch 1 gefahren.

Vierter Abschnitt Versuche über die kontinuierliche Chloroform-
=====
chlorierung im Mehrstufenverfahren unter Belich-
tung.

In dem auf Seite 1 unter Nr. 5 angezogenen Bericht ist die Licht-
chlorierung von Chloroform zu Tetra im Kaskadenverfahren beschrie-
ben, wobei durch Aussenkühlung ein Teil der Chlorierungswärme abge-
führt wurde, um eine günstige, d.h. nicht zu hohe Reaktionstempora-
tur in den Reaktionskesseln einhalten zu können. Bei diesen Versu-
chen hatte sich seinerzeit an den Bleiteilen starke Korrosion erge-
ben und bei Vergrößerung einer solchen Apparatur würde eine Aussen-
oder Innenkühlung grosse Materialschwierigkeiten mit sich bringen.
Sieht man von einer Kühlung des Chloriergefässes ab, so bleibt nur
die Möglichkeit, einen Teil der Reaktionswärme in geeigneten Rück-
flusskühlern (Steinzeug oder Porzellan) wegzunehmen, wobei sich die
Temperatur im Chloriergefäss höher als erwünscht (bis zum Siedepunkt
des Reaktionsgemisches) einstellen wird, was eine Verschlechterung
des Chlorumsatzes zur Folge hat, aber evtl. in Kauf genommen werden
muss.

Um hierbei einige Zahlenunterlagen zu erhalten, werden folgen-
de Versuche durchgeführt:

- 1.) In dem in Skizze I gezeichneten Chloriergefäss F, wurden im
Durchlauf 420 g Chloroform mit 50 Liter Chlor pro Stunde unter
Belichtung mit einer 500 Watt-Vitaluxlampe im Abstand von 27 cm
ohne äussere Kühlung chloriert. Die flüssigen Chlorierungspro-
dukte verliessen den Chlorierer durch den Überlaufsiphon H.
Die Temperatur im Chlorierer stellte sich auf 58° ein. Die Ab-
gase mit 18,3 % Chlor, 66,0 % HCl und 15,7 % Chlorierungspro-
dukten aus dem auf +10° gehaltenen Rückflusskühler gingen in
den mit der Quecksilberlampe im Abstand von 25 cm belichteten,
in Skizze II gezeichneten, ebenfalls nicht gekühlten Quarzchlor-
ierer, durch welchen 445 g Chloroform pro Stunde liefen. Reakti-
onstemperatur im Chlorierer 31°. Die flüssigen Chlorierungspro-
dukte liefen aus dem Überlaufsiphon ab, die Abgase verliessen
den auf + 10° gehaltenen Rückflusskühler mit folgender Zusam-
mensetzung: 0,4 % Chlor, 85,0 % HCl und 14,6 % Chlorierungspro-
dukte.
- 2.) Bei einem weiteren Versuch wurde die Chlormenge auf 80 Liter er-
höht und die Vitaluxlampe auf Abstand 58 cm gebracht, sonst wie
bei Versuch 1 gefahren.

Temperatur im Chlorierer I 53°, Abgase aus Chlorierer I mit 45,8 % Chlor, 31,7 % HCl und 22,5 % Chlorierungsprodukte. Temperatur im Chlorierer II ?, Abgase aus Chlorierer II 5 % Chlor, 75,2 % HCl und 19,8 % Chlorierungsprodukte.

- 3.) Versuchsdurchführung wie bei 2). Um aber den Chlorumsatz im Chlorierer II zu erhöhen, wurden diesem noch steigende Mengen Chlormethyl zugeführt und zwar:
- Bei 10 Liter Chlormethyl pro Stunde war Temperatur im Chlorierer 45° und Zusammensetzung der Abgase 2,6 % Chlor, 73,3 % HCl und 24,1 % Chlorierungsprodukte.
 - Bei 20 Liter Chlormethyl pro Stunde war Temperatur im Chlorierer 44° und Zusammensetzung der Abgase 1,6 % Chlor, 71,5 % HCl und 26,9 % Chlorierungsprodukte.
 - Bei 30 Liter Chlormethyl pro Stunde war Temperatur im Chlorierer 43° und Zusammensetzung der Abgase 1,3 % Chlor, 64,5 % HCl und 34,2 % Chlorierungsprodukte.

Versuchsergebnisse

Bei guter Belichtung und zweckmässiger Gestaltung der Chloriergefässe müsste zu erreichen sein, dass man mit zwei Gefässen (wobei die zu chlorierende Flüssigkeit entgegen dem Chlorstrom geführt wird) auskommt; auch dann, wenn im ersten Chloriergefäss, in welchem die grösste Reaktionswärme auftritt, keine zusätzliche Kühlung zur Anwendung kommt. Die den zweiten Chlorierer verlassenden Abgase werden besonders dann nur geringe Mengen Chlor enthalten, wenn das dem zweiten Gefäss zulaufende Frisch-Chloroform etwas Methylchlorid enthält, welches im Vergleich zu Chloroform etwa mit doppelter Geschwindigkeit Chlor aufnimmt. Eine eventuelle Mitverwendung von Chlormethyl im zweiten Chlorierer würde einen weiteren Effekt bringen, wie die Versuche 3) gezeigt haben, doch muss man dann im Abgas auch mit Chlormethyl rechnen, was u.U. unzweckmässig ist.

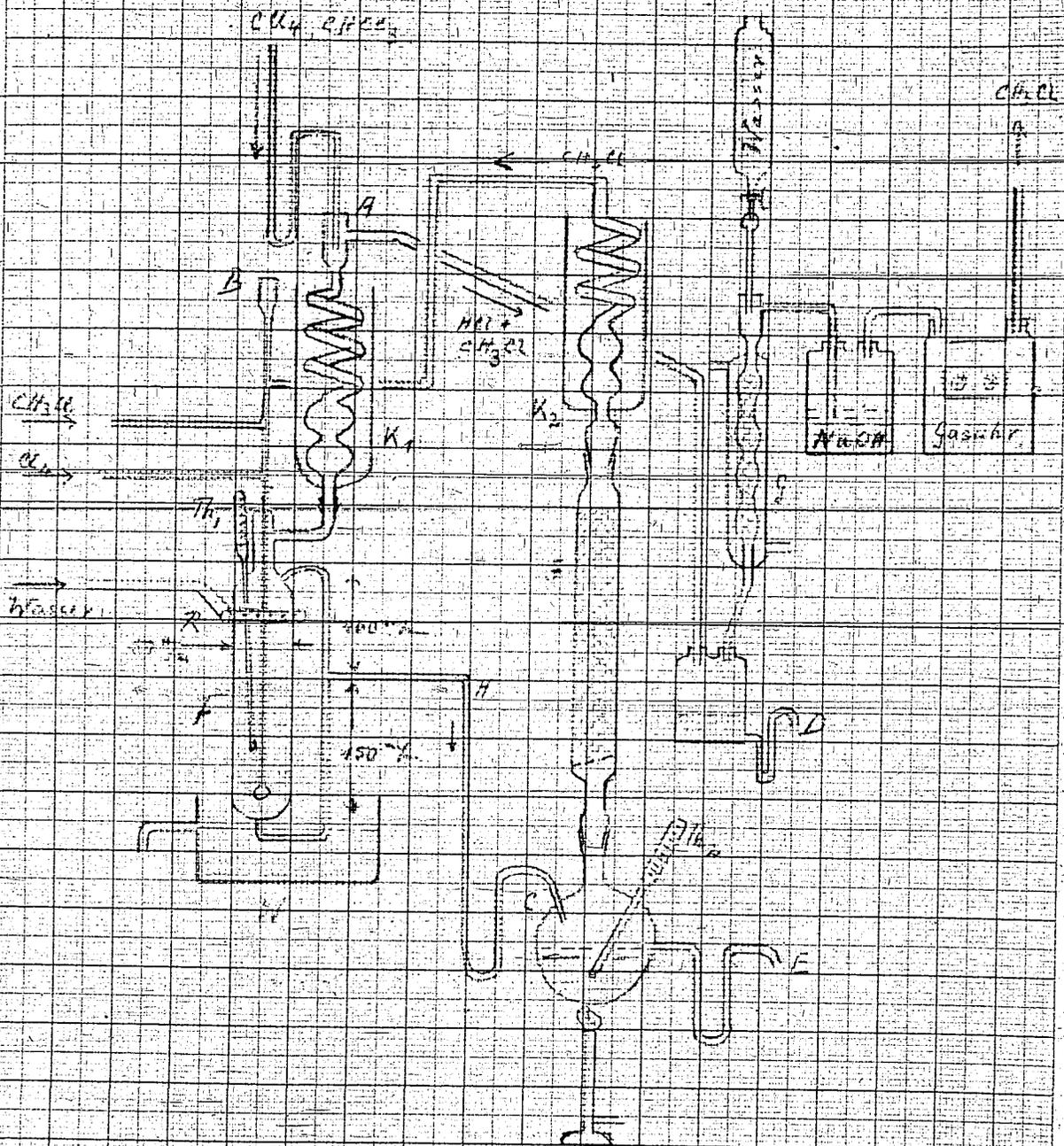
Anmerkung: In diesem Zusammenhang ist ein Versuch von Bedeutung, bei welchem geprüft wurde, wie sich Gusseisen als Gefäss bzw. Kühlermaterial beispielsweise bei der Chlorierung von Methylchlorid verhält. Es ergab sich einmal ein auffallend starker Verschleiss, nämlich 1290 g pro qm u. Tag im Chlorierer und 645 g pro qm und Tag im Kühler, ausserdem aber ging die Chloraufnahme schon nach kurzer Zeit erheblich zurück, wohl infolge Auflösung von Eisenchlorid in der Chlorierungsflüssigkeit.

Ffm.-Höchst, den 9.1.43

Ø Zentral-Archiv
Dr. Eisenmenger
Dr. Rothweiler

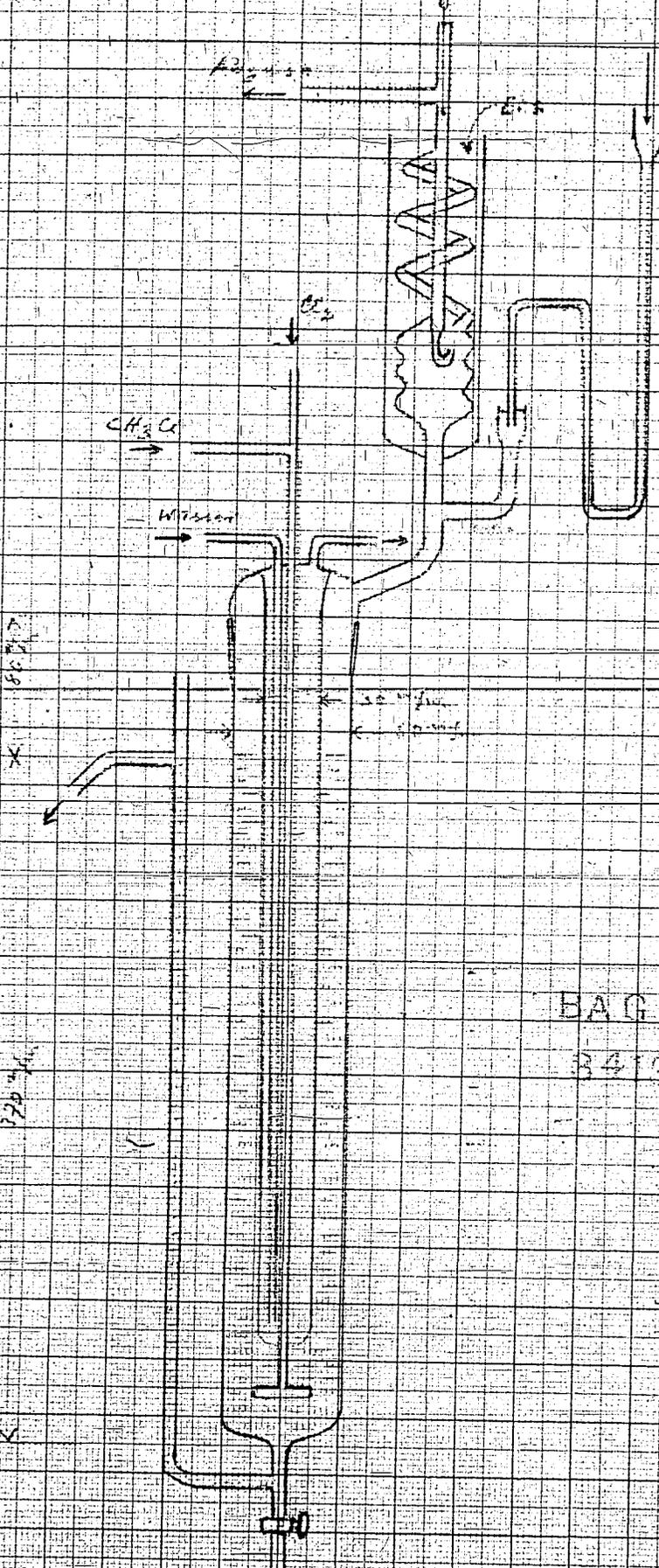
Fuchs

kur
12.1.43



BAG Target
 343 22/19

Volume I



BAG Target
 3419 2249

Phase II

X 5000

1200

Einige Berechnungen über die Lichtchlorierung von Chloroform
zu Tetrachlorkohlenstoff.

Für die Durchführung ist das bereits früher im halbertechnischen Versuch durchgeführte Kaskadenverfahren (siehe Bericht Dr. Schnitzler vom 28.2.35 Arch.Nr. 10633) gedacht.

Den Berechnungen ist die Erzeugung von 308 kg Tetra (= 2 kg Mol) pro Std. = 7;4 Tato = 222 Moto aus 238 kg Chloroform (= 2 kg Mol) pro Std. zu Grunde gelegt, wofür 44,8 cbm Chlor, flüssig, (= 2 kg Mol) pro Std. zugeführt werden müssen.

Da eine restlose Auschlorierung von Chloroform zu Tetra praktisch nicht in Frage kommt, ist, auf Chloreinsatz bezogen, 100 %iger Chloroform-Überschuss vorgesehen, d.h. es soll die doppelte Menge Chloroform zum Einsatz kommen, also 476 kg = 320 Ltr. pro Std. oder 5,34 Ltr. pro Minute. In Praxis wird man ein Roh-Chloroform einsetzen, etwa mit 20 % Methylenchlorid, 70 % Chloroform und 10 % Tetra.

Die früheren Versuche haben ergeben, dass man mit 3 je 50 Ltr.-Gefässen 20 - 25 Moto Tetra erzeugen kann. Für die vorgesehene Produktion von 222 Moto wären 3 je 500 Ltr.-Chloriergefässe erforderlich, man wird aber zweckmässiger 1000 Ltr.-Gefässe nehmen (Ausmauerung, grössere Deckel, Stutzen usw.)

Das ablaufende Chloriergemisch mit ca. 546 kg pro Std. würde ca. 57 % Tetra enthalten, ein s = 1,54 haben und pro Std. 354 Ltr. oder 5,9 Ltr. pro Minute ausmachen.

Wenn möglich sind für jedes Gefäss 3.2 = 6 Stab@ecksilberlampen je 500 Watt (oder auch 3 je 700 Watt) vorzusehen. Eine 500 Watt-Lampe erzeugt etwa 400 kal. pro Std. ; 1 cbm Chlor rund 1000 kal., die abzuführen sind, *also für 44.8 cbm = 44800 kal.*

Im ersten Chloriergefäss, dem das Frisch-Chlor zugeführt wird und das Chloriergemisch aus dem zweiten Gefäss zuläuft, soll ein 75 %iger Chlorumsatz erfolgen und eine Temperatur von 50° aufrecht erhalten werden. Im zweiten Gefäss 20 %iger Chlor-Umsatz und 40°. Im dritten Gefäss Umsatz der restlichen 5 % Chlor und 30°.

Dementsprechend sind abzuführen:

Im 1. Gefäss	33600 kal.	(Chlorierungswärme)	+ 2400 kal.	(Lampen)	= 36000 kal.
" 2. "	8960 "	20%	+ 2400 "	"	= 11360 "
" 3. "	2240 "	5%	+ 2400 "	"	= 4640 "
	<u>44800 "</u>				

BAG Target

3413

2.2/19

An

im Abgasen und Dämpfen (der Einfachheit halber auf Chloroform berechnet) entweichen pro Std.:

aus dem 1. Gefäß 33,6 cbm HCl + 11,2 cbm Cl₂ + 104,8 cbm (560 kg) CHCl₃
 " " 2. " 42,2 " " + 2,6 " " + 45,2 " (240 kg)"
 " " 3. " 44,8 " " + mit dem HCl-Gas + 22,0 " (116 ")"

Um den Transport von Chlorierungsprodukten von einem Gefäß zum anderen möglichst klein zu halten, sollen die Gase in Rückflusskühlern auf 30° und im letzten Kühler auf 10° gekühlt werden, wobei für die Chloroform-Verflüssigung und -Kühlung (HCl-Abkühlung wurde vernachlässigt) an Kalorien abzuführen sind:

Im 1. Kühler (50° auf 30°): 560 - 116 = 444 kg, entspricht 28000 + 2050 = 30050 kal.
 " 2. " (40° " 30°): 240 - 116 = 124 " , " 7800 + 285 = 8085 " "
 " 3. " (30° " 10°): 116 - 54 = 62 " , " 3900 + 285 = 4185 kal.

Um die gewünschten Temperaturen in den Chloriergefäßen aufrecht zu erhalten, muss aus diesen noch Wärme abgeführt werden, und zwar aus dem ersten Chlorierer 36000 - 3050 = 5950 kal. pro Std.

" " zweiten " 11360 - 8085 = 3275 " " "
 " " dritten " 4640 - 4185 = 455 " " "

Ein geeigneter Umpump unter Aussenkühlung wäre demnach nur im 1. und 2. Gefäß erforderlich, beim 3. nicht.

Bei Ausnutzung der Verdampfungswärme des Chlors könnten im 1. Gefäß 2 . 71 . 62 = 8800 kal. weggenommen werden.

Anmerkungen:

- Siedepunkte verschiedener Mischungen:

20 % Methylenchlorid + 70 % Chloroform + 10 % Tetra	54°
80 % " + 20 % "	64°
60 % " + 40 % "	66°
40 % " + 60 % "	69°
 - Dampfdruck von Chloroform

bei 10°	101 mm
" 20°	160 mm
" 30°	248 mm
" 40°	369 mm
" 50°	535 mm
 - Verdampfungswärme Chloroform = 63 kal. Tetra = 48 kal. bei 40°
 spez. Wärme " = 0,233 " = 0,206
 " " Chlorwasserstoff = 0,187
- Verdampfungswärme Chlor = 62 kal.

Ffm.-Höchst, den 14.9.42

BAG Targ t.

3413 - 22/19

Fachlabor.

Angefertigt 5 Exemplare

Abteilung: Zwi. Prod. Labor.

Verteilt an Dr. Eisenmenger Expl.

Dr. Rolkweiler „

Dr. Dachlauer „

Dr. Petri „

Zentral-Archiv „

insges. 5 Expl.

Betreff: Einfluss von Sauerstoff
auf die Methanchlorierung
(im leeren Raum).

Patent Nr.

Bericht des Herrn Dr. Petri

vom 5. Sept. 1942

Gesehen vom Abteilungsleiter Dr. Hilcken

„ „ Vorstand Prof. Dr. Jautenschlager

BAG Target

8418 22/19

Zirkuliert in nebenstehenden Abteilungen:

Empfänger	Empfangen	Weitergegeben	Unterschrift
<u>Prof. Dr. Ortknor</u>	<u>29. 4. 43</u>	<u>19. 5. 43</u>	<u>[Signature]</u>
<u>Dr. Bereser</u>	<u>20. 5. 43</u>	<u>21. 5. 43</u>	<u>[Signature]</u>
<u>Dr. Choog</u>	<u>31. 5. 43</u>	<u>1. Juni 1943</u>	<u>[Signature]</u>
<u>Dr. Mahler</u>	<u>1. Juni 1943</u>	<u>1. Juni 1943</u>	<u>[Signature]</u>
<u>Dr. Wicodemus</u>	<u>3. 6. 43</u>	<u>8. 6. 43</u>	<u>[Signature]</u>
<u>Dr. Saenger</u>	<u>8. 6. 43</u>	<u>9. 6. 43</u>	<u>geg Saenger</u>
<u>Dr. Haps</u>	<u>24. 5. 43</u>	<u>26. 5. 43</u>	<u>geg Haps</u>

Aufzubewahren im Zentralarchiv (Direktionsabtlg.) in 7 Expl., eingeg. 8. 3. 43, registr. u. Nr. 11270

„ „ Archiv der Abtlg in Expl.

Einfluss von Sauerstoff auf die Methanchlorierung (im leeren Raum)

Im Zusammenhang mit der Deacon-Chlorierung des Methans, bei der geringe Mengen Sauerstoff im Gas verbleiben, interessierte der Einfluss des Sauerstoffs auf die Methanchlorierung im leeren Raum. Nach Pease und Walz, J. Am.chem.Soc. 53, 3728 (1931) hemmt Sauerstoff die Chlorierung stark, wobei aber nur Temperaturen bis 285° berücksichtigt wurden. (Z.B. Methan:Chlor 2:1 bei 250° und 255 Sekunden Verweilzeit ohne Sauerstoff 63,9--66,6 % Umsatz, + 2,5 % Sauerstoff ~ 5,8 % Umsatz) Bei höheren Temperaturen wurden jetzt Messungen durchgeführt, wobei wir uns darüber klar sind, dass die Ergebnisse nur als orientierende Zahlen zu bewerten sind; insbesondere sind katalytische Wandinflüsse dabei nicht eliminiert.

Apparatur: Supremax-Rohr mit 100 ccm beheiztem Inhalt in Cu-Block stündl. a) 25 Ltr. CH₄+6 Ltr. Cl₂+ ohne Sauerstoff
 b) 25 " " +6 " " + 0,5 Ltr. " (= 1,6 %)
 c) 25 " " +6 " " + 2,0 " " (= 6,85 %)

Die Ergebnisse sind graphisch dargestellt und zwar das Verhältnis Chlor umgesetzt in Abhängigkeit von der Temperatur. Da bei der Umsetzung die Konzentration der durch Chlor ersetzbaren H-Atome sich nur um weniger als 6 % verringert, ist das angegebene Verhältnis praktisch ein Mass der Reaktionsgeschwindigkeit. Wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Sauerstoff-freien Gase bei 400° = 100 gesetzt, so sind die Reaktionsgeschwindigkeiten für die untersuchten Mischungen:

bei ° C	0 % O ₂	1,6 % O ₂	6,85 % O ₂
400	100	68	42
375	48	21	12
350	24	8,5	2,5

Die hemmende Wirkung des Sauerstoffs ist also deutlich zu sehen, sie wird mit steigender Temperatur geringer; unter Betriebsbedingungen muss sie sich aber noch bemerkbar machen, falls nicht durch den Nachkontakt das Bild verwischt wird.

Bei der Kontaktchlorierung des Methans ist nach früheren Untersuchungen (Dr. Dachlauer, Dr. Schnitzler) Sauerstoff bei 450° ohne Wirkung. Bei Temperaturen bis zu 400° wurden ^{jetzt} gänzlich unproduzierbare Werte gemessen, aus denen keine ~~Reaktions~~ Rückschlüsse ziehen lassen.

Die Abnahme der hemmenden Wirkung des Sauerstoffs ^{mit steigender Temp.} ist verständlich da hierbei allmählich die Kettenreaktion durch eine Normale thermisch bimolekulare Reaktion abgelöst wird. Für die Chlorierung des ~~Methans~~ Äthans ist reaktionskinetisch nachgewiesen, dass die unterhalb von 270° reine Kettenreaktion oberhalb von 270° allmählich durch eine thermische bimolekulare Reaktion ersetzt wird.

**) mit Silberfädenkontakt*

5.9.42.

Her

-Pisri

BAG Target

3413

22/19

Während die vorstehende Notiz nur Bezug nimmt auf den Einfluss des Sauerstoffes auf den Chlorumsatz, wurden Oktober 1942 die Versuche im Hinblick auf die Verrussung der Betriebsöfen nochmals aufgenommen, denn nach einer langen Betriebserfahrung sind die Chlorieröfen nach längeren Lufteinbrüchen im Chloratron häufig verrusst.

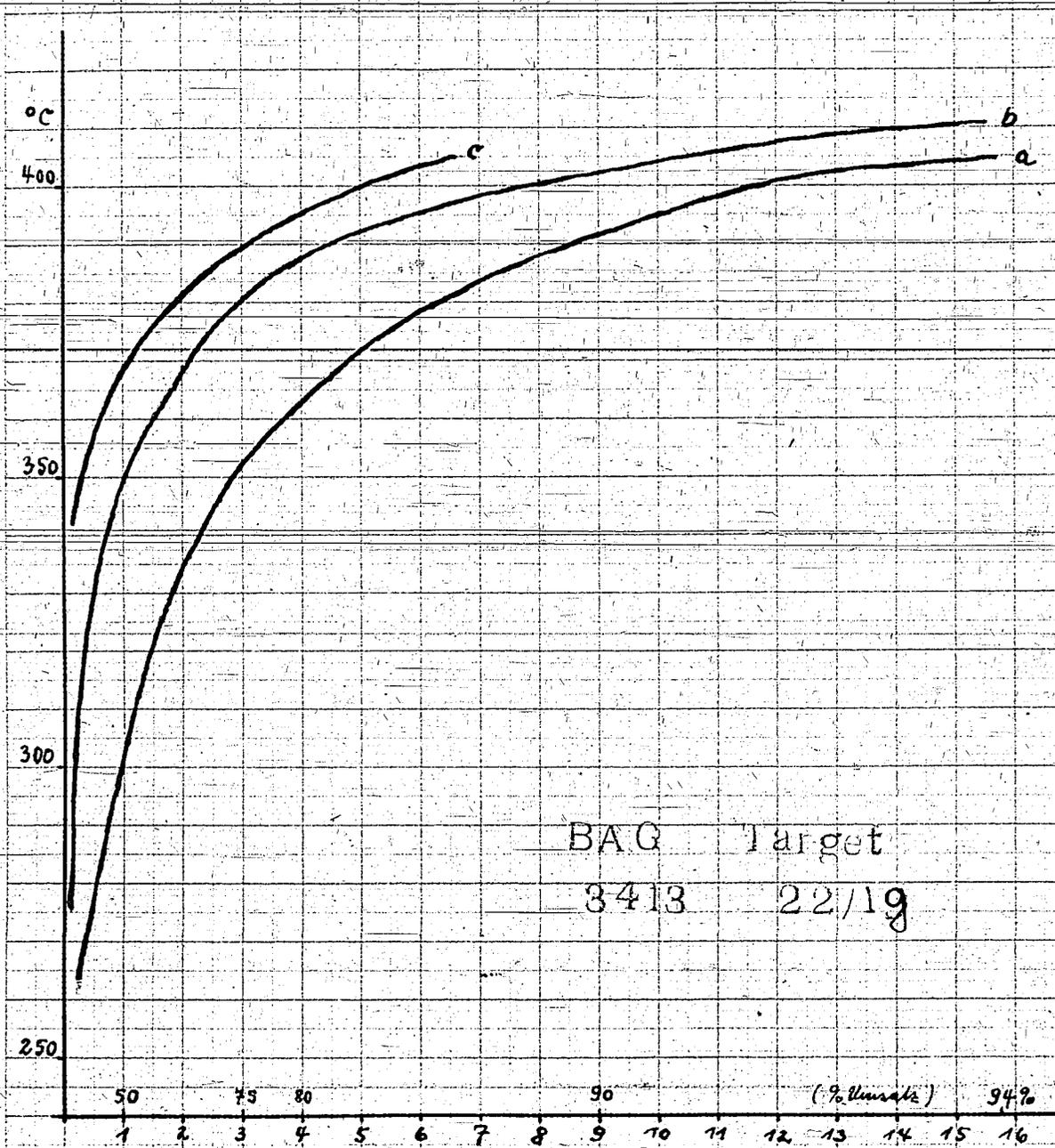
Der Labor-Umlauf-Ofen aus Jenaerglas mit Porzellanringen als Nachkontakt wurde zur Vermeidung jeglicher Überhitzung durch Einstellen in ein Salzbad von 390° beheizt. Es wurde mit folgenden Gasgemischen chloriert: je 8 Liter Chlor pro Stunde mit a) 40 Liter Methan, b) 40 Liter Methan + 10 Liter Chlormethyl, c) 40 Liter Chlormethyl und d) 40 Liter Chlormethyl gereinigt durch intensives Waschen mit 98%iger Schwefelsäure und Leiten über A-Kohle-Filter. Nach 8 Stunden wurde der Ofen mit reinem Stickstoff gespült und auf Verrussung bzw. Graphitierung untersucht: Bei a) und b) schwacher Russanflug besonders im Diffusor-Rohr und sehrde Graphitierung im Nachkontakt, bei c) starke Verrussung und Graphitierung im Ofen und im Nachkontakt, und bei d) stärker verrusst als a) aber sichtlich weniger als c). Bei einer Zugabe von 0,5 Liter, bzw. 1,0 Liter bzw. 3,0 Liter Sauerstoff pro Stunde wurden keine bemerkenswerten Temperaturänderungen beobachtet, überraschenderweise bräunte aber der Ofen und der Nachkontakt dabei vollkommen blank; bei mehrstündigem Fahren mit allen Gasmischungen a) - d) bewirkte Sauerstoffzusatz nie Verrussung.

Diese Beobachtung widerspricht direkt den Betriebserfahrungen; sie konnte aber beliebig oft reproduziert werden.

Für die bisher an langsamer Verrussung gescheiterte Kontaktchlorierung des Methans ergeben sich vielleicht neue Möglichkeiten durch Zugabe von Sauerstoff als kontakterhaltendes Mittel.

30.12.42

f.



BAG Target
 3413 22/19

Cl₂ umgesetzt
 Cl₂ noch vorhanden

Angefertigt Exemplare

Abteilung: Zentral-Lab.

Verteilt an Zentral-Archiv

Betreff: Fluorderivate des Propan's u. Butans.

insges. Expl.

Patent Nr.

Bericht des Herrn Dr. Scherer

vom 15. April 1943.

Gesehen vom Abteilungsleiter Dir. Dr. Kränzlein

„ „ Vorstand Prof. Dr. Lautenschläger

BAG Target

3413 22/19

Zirkuliert in nebenstehenden Abteilungen:

Empfänger	Empfangen	Weitergegeben	Unterschrift
<u>Dr. Ewert</u>	<u>1.3.44</u>	<u>10.3</u>	<u>[Signature]</u>
<u>Prof. Dr. Ortlauer</u>	<u>19.6.44</u>	<u>20.6.44</u>	<u>[Signature]</u>

Aufzubewahren im Zentralarchiv (Direktionsabtlg.) in 1 Expl., eingeg. 10.5.43 registr. u. Nr. 11291

„ „ Archiv der Abtlg. in Expl.

Wissenschaftlicher Zetko-Austausch 1943.Dr. Scherer.

DAG

3413

1. 11. 1943

22/19

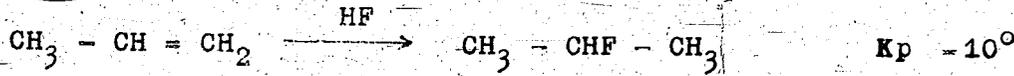
Fluorderivate des Propans und Butans.

Im Rahmen der Arbeiten über aliphatische Fluorverbindungen als Arbeitsmittel für Kälte- und Wärmekraftmaschinen, als Wärmeübertragungsflüssigkeit für tiefe Temperaturen, als elektrische Isolierstoffe und als Ausgangsmaterial für Synthesen wurden auch die Fluorderivate des Propans und Butans bearbeitet.

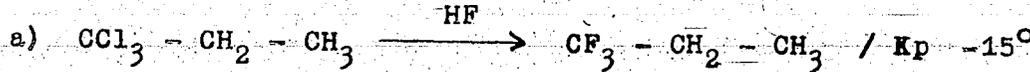
A) Fluorderivate des Propans.

Ueber die Fluorderivate des Propans liegen bereits mehrere Veröffentlichungen von Seiten der Amerikaner vor. Es wird nur über eigene Beobachtungen berichtet. Die Arbeiten liegen teilweise mehrere Jahre zurück, so dass das eine oder andere Ergebnis in der Zwischenzeit von den Amerikanern publiziert wurde.

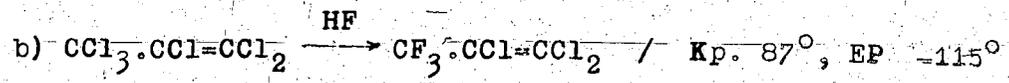
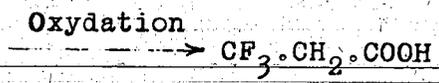
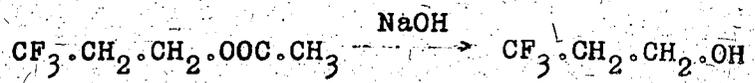
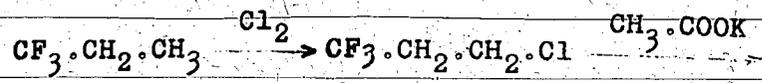
Die Darstellungsmethode ist im Prinzip die gleiche wie bei den Aethanderivaten, also Anlagerung von Fluorwasserstoff an die Doppelbindung, Ersatz von Chlor durch Fluor mit Hilfe von Fluorwasserstoff allein und schliesslich Ersatz von Chlor durch Fluor mit Hilfe von Fluorwasserstoff bei Gegenwart von Antimonkontakt.

I.) HF - Anlagerung.

Durch Chlorieren erhält man: $\text{CCl}_3 - \text{CClF} - \text{CCl}_3$ / Kp. 233° , EP + 6°

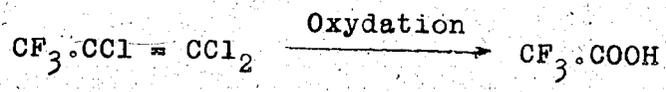
II.) Fluorierung mit Fluorwasserstoff ohne Kontakt.

Ueber das Chlorierungsprodukt erhält man daraus Trifluorpropylalkohol und Trifluorpropionsäure.



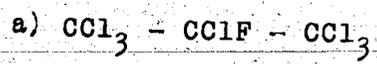
Durch Chlorieren erhält man $\text{CF}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CCl}_3$ / Kp. 154° , EP

Durch Oxydation erhält man Trifluoressigsäure:

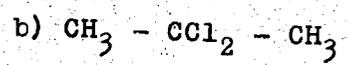
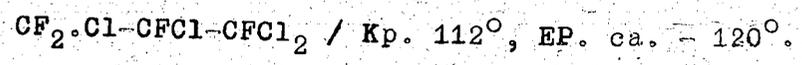
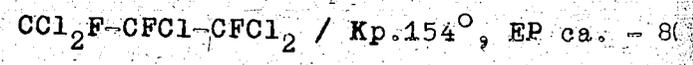


III.) Fluorierung mit Fluorwasserstoff bei Gegenwart von Antimonpentchlorid.

Ausgangsmaterial.

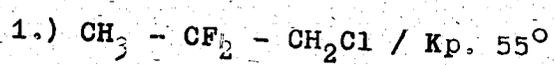


Je nach Versuchsbedingung erhält man durch Fluorierung:

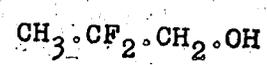
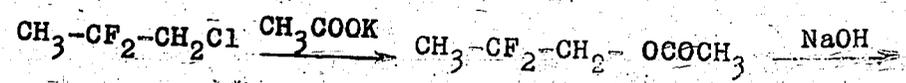


Bei der Fluorierung erhält man: $\text{CH}_3 \cdot \text{CF}_2 \cdot \text{CH}_3$ / Kp. $- 1^\circ$

Durch Chlorieren ist daraus erhältlich:

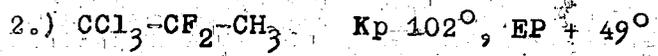


Das Produkt lässt sich zum Difluorpropylalkohol verseifen



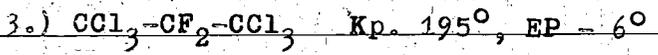
B) FI
Die i
Butar
zwar
wasse
zur I
darin
erhit
hält
Anlag
könne

I.) Cy
1.



Es ist überraschend, dass die Chlorrierung des 2.2-Difluorpropans einseitig verläuft.

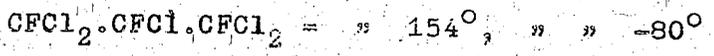
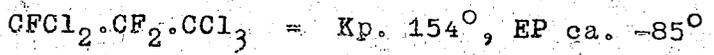
Schwierig verläuft die Weiterchlorierung zum



Dieses Produkt wurde weiterfluoriert zum



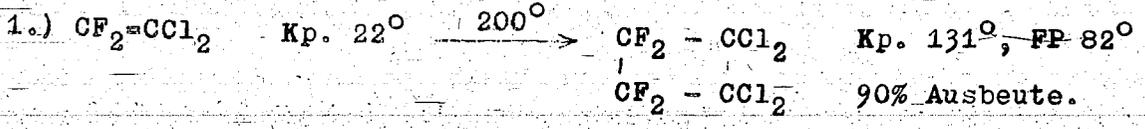
In der Patentanmeldung Hö. 7831 wurden folgende der hier beschriebenen Verbindungen als Kälteübertragungsmittel für sehr tiefe Temperaturen geschützt:



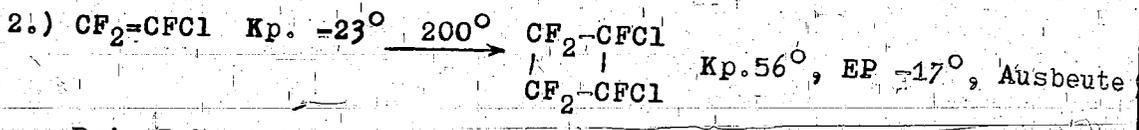
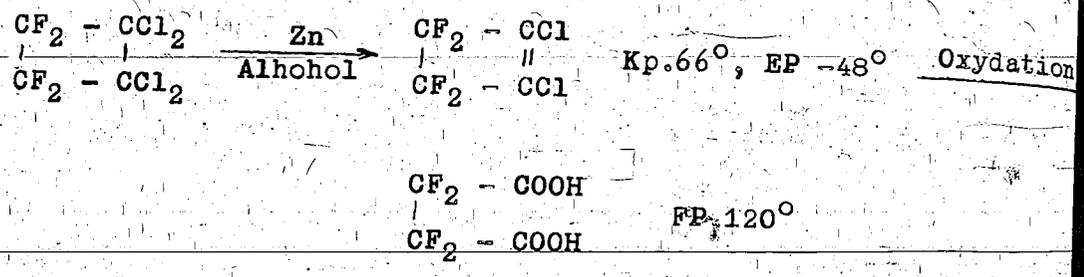
B) Fluorderivate des Butans.

Die üblichen Methoden zur Darstellung von Fluorderivaten versagen beim Butan. Durch Anlagerung von Fluorwasserstoff an Isobutylene erhält man zwar das Isobutylfluorid, das bei der Behandlung mit Chlor unter Fluorwasserstoff-Abspaltung zersetzt wird. Es konnte aber eine neue Synthese zur Darstellung von Fluorbutanderivaten gefunden werden. Sie besteht darin, dass man Fluor-chlor-äthylene unter Druck auf höhere Temperaturen erhitzt. Dabei tritt eine Dimerisierung des Moleküls ein und man erhält je nach Ausgangsmaterial Cyclobutane oder Butylene, die durch Anlagerung von Chlor in die entsprechenden Butane übergeführt werden können (Anmeldung Hö. 8115).

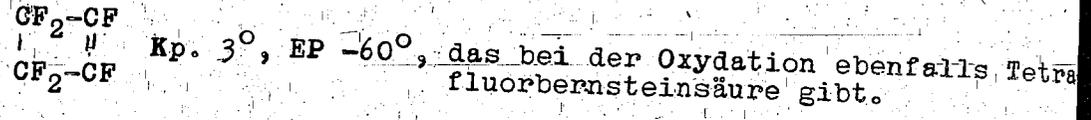
I.) Cyclobutane.



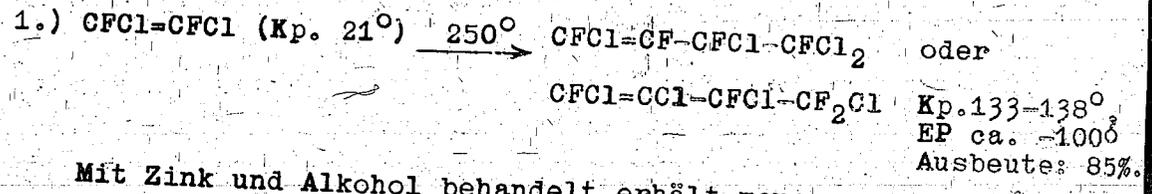
Der Konstitutionsbeweis ergibt sich aus folgendem Reaktionschema:



Beim Behandeln mit Zink erhält man Hexafluor-cyclobuten:



II.) B u t e n e.



Mit Zink und Alkohol behandelt erhält man: Tetrafluor-dichlor-butadien $\text{CFCl}=\text{CF}-\text{CF}=\text{CFCl}$ oder $\text{CFCl}=\text{CCl}-\text{CF}=\text{CF}_2$ Kp. 80° .

Durch Einleiten von Chlor in Tetrafluor-tetrachlor-buten entst. Tetrafluor-hexachlorbutan, Kp. 208° , EP unter -80° .

$\text{CFCl}_2-\text{CFCl}-\text{CFCl}-\text{CFCl}_2$ oder $\text{CFCl}_2-\text{CCl}_2-\text{CFCl}-\text{CF}_2\text{Cl}$. Als Nebenprodukt bei der Polymerisation des 1.2-Difluor-1.2-dichlorathylens erhält man noch in einer Ausbeute von 5-10% das Hexafluor-hexachlor-hexen, Kp 12 mm $94-98^\circ$.

2.) $\text{CCl}_2=\text{CClF}$, Kp. 72° gibt bei der Polymerisation ein Hexachlor-difluorbuten, Kp. $210-215^\circ$, das bei der Behandlung mit Chlor übergeht in Oktachlor-difluor-butan Kp. 10 mm $130-132^\circ$, EE. ca. -80°

3.) $\text{CF}_2=\text{CHCl}$, Kp. -17° lässt sich nur schlecht dimerisieren. Neben Tetrafluor-dichlor-buten, Kp. $75-80^\circ$ entstehen recht erheblich Mengen hoherpolymerisierter Verbindungen, die noch nicht näher untersucht wurden.

Die Prüfung der Fluor-chlor-butane auf ihre praktische Verwertbarkeit ist noch nicht abgeschlossen.

fehler

Angefertigt 5 Exemplare

Abteilung: Zwi-Prod-Labor

Verteilt an Dr. Wisenmayer Expl.

Dr. Rottweiler "

Dr. Scherer "

Dr. Petri "

Zentral-Archiv st. 1

insges. 5 Expl.

Betreff: Über die Infrarotmessung von Methan und Ethanolgehalt in der Gasphase

Patent Nr. _____

Bericht des Herrn Dr. Petri

vom 1. Juli 1943

Gesehen vom Abteilungsleiter Dr. Kilschen

" " Vorstand Prof. Dr. Leiteschläger

BAG 1 argst

3413 2219

Zirkuliert in nebenstehenden Abteilungen:

Empfänger	Empfangen	Weitergegeben	Unterschrift
<u>Dr. Vögelhans</u>	<u>2.3.44</u>	<u>7.3.44</u>	<u>[Signature]</u>
<u>Dr. Weber, Gostkoffen</u>			
<u>Dr. Bachmann</u>	<u>8.3.44</u>	<u>9.3.44</u>	<u>Bachmann</u>
<u>Dr. Podszus</u>	<u>16.3.44</u>	<u>27.3.44</u>	<u>[Signature]</u>
<u>Dr. Wegwitz</u>	<u>10.3.44</u>	<u>11.3.44</u>	<u>Wegwitz</u>
<u>Dr. Kirschen</u>	<u>31.3.44</u>	<u>4.4.44</u>	<u>[Signature]</u>
<u>Dr. Reiter</u>	<u>6.4.44</u>	<u>2.5.44</u>	<u>Reiter</u>
<u>Dr. Eggert</u>	<u>5.4.44</u>	<u>5.4.44</u>	<u>Eggert</u>
<u>Dr. Lorenz</u>	<u>31.3.44</u>	<u>1.4.44</u>	<u>[Signature]</u>
<u>Prof. Dr. Ortner</u>	<u>19.6.44</u>	<u>26.6.44</u>	<u>[Signature]</u>
<u>Dr. Mahler</u>	<u>14.7.44</u>	<u>16.7.44</u>	<u>Mahler</u>

Aufzubewahren im Zentralarchiv (Direktionsabtlg.) in 1 Expl., eingeg. 29.7.43 registr. u. Nr. 11314

" " Archiv der Abtlg. in _____ Expl.

Über die Lichtchlorierung von Methan und Chlormethyl in der Gasphase.

Im Anschluss an den Bericht von Dr. Dachlauer (Z.A.-Nr. 11264 v. 9.1.43.) wurde die folgende Untersuchung aufgenommen mit dem Ziel, die Grössenordnung der notwendigen Lichtintensität für eine technische Gasphasenchlorierung von Methan und Chlormethyl zu ermitteln.

Durch Studium der Literatur wurden wertvolle Erkenntnisse gesammelt.

A) Absorptionskurve des Chlors; spektrale Verteilung der Intensitäten der Hg-Hochdrucklampe und der Metallfadenlampe.

Da nach Grotthuss-Draper nur das absorbierte Licht wirksam sein kann (nicht muss!), interessiert zunächst das Absorptionsspektrum des Chlors, gemessen von v. Halban u. Siedentopf, siehe Kurve. Daraus ist zu ersehen, dass nur die Energien der Wellenlängen von etwa 2500-4500 Å.-E. als Anstossenergien der Chlorierungs-Reaktion in Frage kommen; da bei den eigenen Versuchen in Jenaer Glas gearbeitet wurde, sind alle Wellenlängen kleiner als etwa 3200 Å.-E. durch die Absorption des Glases ausgeschaltet, und da die Chlorierungsprodukte und HCl in dem Bereich grösser als 3000 sicher nicht absorbieren, kann entscheidend nur die Absorption des Chlors sein.

Auf dem gleichen Kurvenblatt sind auch noch die relativen Intensitäten des Hg-Hochdruckbrenners aufgezeichnet, wobei nach der dort angegebenen Literaturstelle für den angewandten S-500 Brenner mit 550 Watt Aufnahme auf die Wellenlänge 3660 rund 15 Watt ausgestrahlte Energie entfallen. Daraus errechnet für die Gesamtstrahlung des S-500 die chemisch wirksam sein könnte, eine Energie von rund 30 Watt für die Wellenlängen von 3340-4360. Für den Temperaturstrahler (Metallfadenlampe) wird die entsprechende Energie des kontinuierlichen Spektrums von 3000-4500 grob auf weniger als 1/6 bei gleicher Wattaufnahme geschätzt.

In der folgenden Tabelle sind für verschiedene Schichtdicken (d in cm) und für verschiedene Chlor-Konzentrationen die Lichtdurchlässigkeiten (D) nach der Formel $\log D = -c \cdot d \cdot \epsilon$ für einzelne Werte von ϵ berechnet.

	d = 1 cm			c = 0,041, Cl ₂ 100 ig.
	0,99	0,91	0,39	
$\epsilon = 0,1$	D = 0,99	0,91	0,39	" " "
" = 1	D = 0,91	0,39	0,000	
" = 10	D = 0,39	0,000	0,0000	
	d = 10 cm			c = 0,0041, 10 iges Cl ₂
	0,99	0,91	0,39	
$\epsilon = 0,1$	D = 1	0,99	0,91	" " "
" = 1	D = 0,99	0,91	0,39	
" = 10	D = 0,91	0,39	0,00	
" = 100	D = 0,39	0,000	0,000	" " "
	d = 100 cm			c = 0,00041, 1 iges Cl ₂
	0,999	0,99	0,91	
$\epsilon = 0,1$	D = 0,999	0,999	0,99	" " "
" = 1	D = 0,999	0,99	0,91	
" = 10	D = 0,99	0,91	0,39	
" = 100	D = 0,91	0,39	0,00	" " "

Aus der Tabelle ist zu ersehen, dass für das aktinische Wellenlängenbereich von 3340-4360 mit ϵ grösser als 2 bei Methan + Chlor (4 : 1), also $c = 0,01$ bei $d = 10$ cm schon weitgehende Absorption erfolgt ist, während bei teilweisem Umsatz des Chlors, z.B. zu 80%, also $c = 0,002$, das erst bei $d = 100$ cm erreicht wird. Bei noch weiter gegangenen Chlorumsatz, z.B. zu 96%, also $c = 0,00041$, wird auch bei $d = 100$ cm das aktinische Licht noch sehr un-

vollständig absorbiert. Aus vorstehender Berechnung ist der Schluss zu ziehen: Das Reaktionsgefäss ist V-förmig zu gestalten, wobei das Reaktionsgemisch von der Spitze aus einzuleiten ist; die Brenner sind nach der Öffnung des V zu mit steigenden Wattaufnahmen zu installieren.

B) Quanten-Ausbeute bei der Methan-(Chlormethyl)-Photochlorierung.

Es ist schon gesagt, dass nur das absorbierte Licht wirksam sein kann, aber nicht muss. Die Abhängigkeit der Quantenausbeute bei der Photochlorierung von Methan (Chlormethyl) von der Wellenlänge des Lichtes ist anscheinend noch nicht näher untersucht, wohl aber bei der Umsetzung von Wasserstoff und Chlor; Allmand u. Beesley, J. Am. chem. Soc. 1930, 2693-2721, die festgestellt haben, dass von λ 3130-4630 die Umsetzung proportional der Lichtintensität ist, und dass dabei die Quantenausbeute eine Abhängigkeit von der Wellenlänge zeigt: wird die Wirkung eines $h \cdot \nu$ von λ 3130 gleich 1,0 gesetzt, so liegt ein Anstieg bis maximal 2,67 bei λ 4050 vor. Am wertvollsten ist also das Licht im äussersten Violett. Sollte diese Abhängigkeit auch bei der Methan- bzw. Chlormethyl-chlorierung vorliegen, so hätte sie doch gegenüber den jetzt zu besprechenden Reaktionen der Quanten-Ausbeuten um Zehner-Potenzen bei diesen Reaktionen kein besonderes Gewicht.

Von Coehn u; Cordes (Z. phys. Chem. B 92, 1-24, 1930) ist die Quantenausbeute bei der Photochlorierung von Methan, Chlormethyl, Methylenchlorid u. Chloroform in der Gasphase gemessen worden: 1) Die Photochlorierung von Methan, Chlormethyl und Methylenchlorid in der Gasphase springt an mit einer Quantenausbeute von etwa 10000; diese sinkt während der Versuchszeit (also bei teilweisem Umsatz des Chlors) asymptotisch gegen 0 ab. Ein vollständiger Chlorumsatz ist nicht zu erreichen.

- 2.) Die Photochlorierung von Chloroform in der Gasphase zeigt eine ziemlich konstante Quantenausbeute von 1000.
- 3.) Verunreinigungen bewirken Induktionsperiode.
- 4.) Die Möglichkeit des Kettenabbruchs durch Chlorwasserstoff werden diskutiert.

Bemerkungen zur Quantenausbeute : Beim S-500 Brenner mit ca. 15 Watt bei $\lambda = 3660$ ($h \cdot \nu = 5,3 \cdot 10^{-19}$ Watt/Sek.) und ca.

15 Watt bei 4060 + 4360 ($h \cdot \nu = 4,5 \cdot 10^{-19}$ Watt/Sek.) werden eingestrahlt $6,18 \cdot 10^{19}$ Quanten/Sek.. Nach dem Stark-Einstein'schen Äquivalenzgesetz würden also bei tatsächlicher Äquivalenz $6,18 \cdot 10^{19} : 6 \cdot 10^{23} = ca. 1 \cdot 10^{-4}$ Mol/Sek. = $3,6 \cdot 10^{-1}$ Mol/Std. umgesetzt. Die Quantenausbeute von 10000 bedeutet, dass mit der Lichtenergie des S-500-Brenners (totale Absorption vorausgesetzt) ca. 3600 Mol = 80 cbm Chlor/Std. umgesetzt werden können. Diese Zahl ist als das Maximum für die Photochlorierung von Methan und Chlormethyl zu beachten. Da aber die Quantenausbeute bei ablaufender Chlorierung rasch asymptotisch gegen 0 abfällt, gilt diese Zahl nur für den Start der Reaktion, was auch durch die im folgende beschriebenen Versuche bestätigt wird.

C) Laborversuche:

Die Versuche wurden in einer Apparatur entsprechend Skizze 1 durchgeführt, wobei in den etwa 1 - 2 mm weiten Ringraum zur Kühlung entweder destilliertes Wasser umgepumpt oder Luft durchgewandten Schichtdicke praktisch $D = 1$). Verglichen wurde die Leistung des S-500 Brenners mit der einer 100-Watt-Suffittenlampe. Die Ergebnisse sind in der umstehenden Tabelle 1) zusammengefasst. (Die Temperaturangaben entsprechen sich nicht den maximalen Temperaturen, doch konnte bei dieser primitiven Anordnung nicht anders verfahren werden.)

Ltr./ Std.			Tabelle 1 Temperatur		%-Cl ₂ -	Bemerkungen.	
CH ₄	CH ₃ Cl	Cl ₂	O ₂	unten	oben		Umsatz.
-	100	25	-	81	92	97-98	S-500-Brenner in 4-Liter- Kugel.
-2	200	50	-	84	94	97-98	
-	300	75	-	106	113	97-98	
-	400	100	-	111	126	96	
-	600	150	-	118	132	92 92	
-	600	150	-	ca.200		95	
-	300	75	-	106	112	97-98	
-	300	75	1	106	118!	97-98	
-	300	75	2	113	120!	97-98	
300	-	75	-	106	112	97	
300	-	75	1	106	118!	97	
300	-	75	2	110	120!	97	
-	300	75	-	71	95	98	in 14-Liter- Kugel
-	600	150	-	88	102	92	
-	600	150	1	89	104	92	
-	600	150	2	90	104	90,5	
-	200	50	-	120	123	89	100-Watt-Glüh= lampe
-	400	100	-	130	140	84	
-	600	150	-	136	143	81	
-	200	50	-	106	115	88	in 4-Liter= Kugel
-	200	50	1	70	90	35 -40	
-	200	50	2	68	79	8 -9	
-	200	50	-	73	98	89,5	in 14- Ltr.- Kugel.
-	200	50	1	68	95	68	
-	200	50	2	60	76	18 -21	
-	400	100	-	91	115	88	
-	600	150	-	95	113	77 -79	

Tabelle 2.

CH ₃ Cl	Cl ₂	O ₂	mittl. Temp.	%-Ums.	Bemerk.
100	25	-	112° C	62	0,007 Watt
200	50	-	112	35-39	" "
200	50	1	30	1	" "
100	25	-	132	77	0,07 Watt
200	50	-	142	66	" "
200	67	-	163	65	" "
200	50	1	69	10	" "
100	25	-	140	86	0,7 Watt
100	25	1	110	59-61	" "
100	25	2	75	26-29	" "
200	50	-	164	77	" "
200	50	1	110	47-50	" "
200	50	2	90	28	" "
200	66	-	175	75	" "

Diskussion der Tabelle 1).

Der Chlorumsatz ist selbst bei den stärksten angewandten Lichtintensitäten unvollständig.

Es ist klar zu ersehen, dass ein partieller Umsatz des Chlors mit geringen Lichtintensitäten zu erzielen ist: Die Soffittenlampe mit 100 Watt Stromaufnahme liefert sicher weniger als 1/30 des aktiven Lichtes des S-500 Brenners; trotzdem verhalten sich die Umsätze in der 4-Ltr Kugel bei

200 Ltr. Chlormethyl + 50 Ltr. Chlor wie 98 : 89
600 " " +150 " " " wie 92 : 81

Unter der Annahme gleicher Absorption der Lichtenergie und bei AN-rechnung von 1 Watt (sicher zu hoch) nutzbarer Lichtenergie der Soffittenlampe, bzw. 30 Watt des S-500 Brenners verhalten sich die Quantenausbeuten der unterstrichenen Zahlen wie 1 : Grösser als 25

Bei der starken Intensität des S-500 Brenners war der hemmende Einfluss des Sauerstoffs nicht zu beobachten, dagegen deutlich bei der Soffittenlampe. Im übrigen war bei Anwendung des S-500 und ~~dem~~ Sauerstoffzugabe ein kleiner Temperaturanstieg bemerkbar, dessen Ursache noch nicht bekannt ist. (Chlormethyl bzw. Methan + Sauerstoff geben im Licht der Hg-Lampe keinen Temperaturanstieg.)

Betr. Tabelle 2)

Zur weiteren Untersuchung der Abhängigkeit des Chlorumsatzes von der Lichtintensität wurden noch Versuche mit einer Anordnung entsprechend Skizze 2 durchgeführt: Zylindrisches Reaktionsgefäss von 250 ccm Inhalt bei ~~20 cm~~ 20-cm-Länge, beleuchtet durch eine plane Bodenfläche von 12,5 qcm, wobei durch geeignete Blendenrohre etwa 0,7 bzw 0,07 bzw. 0,007 Watt zur Einstrahlung gelangten. Ergebnisse siehe nebenstehende Tabelle 2)

Diskussion der Tabelle 2)

Bei gleichen Belastungen von 100 Ltr. Chlormethyl + 25 Ltr. Chlor verhalten sich bei einer Proportion der eingestrahnten Lichtenergien von 1 : 10 : 100 die Chlorumsätze wie 62 : 77 : 86. Gleiche Lichtabsorption vorausgesetzt, ist das diesen Zahlen entsprechende Verhältnis der Quantenausbeuten etwa 72 : 9 : 1.

Die Umrechnung des 62%igen Umsatzes der 25 Ltr. Chlor/Std. bei 0,007 Watt und 250 ccm Reaktionsraum auf die volle Leistung des S-500-Brenners (30 Watt) (und entsprechend ca. 1 cb-m Reaktionsraum) ergibt rund 62% von 100 cbm = 62 cbm Chlor/Std. umgesetzt. Das ist grossenordnungsmässig die aus der Quantenausbeute von Coehn u. Coehn des errechnete Menge.

Da ein 86%iger Umsatz von 25 Ltr. Chlor/Std. erst mit 0,7 Watt erreicht wurde, beträgt bei diesem %-Umsatz die mögliche Belastung für den gesamten S-500 rund 1 cbm Chlor/Std.

Die vorstehenden Werte sollen nicht als absolute betrachtet werden; sie geben aber sicher die richtige Grössenordnung der Abhängigkeit der Quantenausbeute von dem Grade des Chlorumsatzes wieder: eine Annäherung des Chlorumsatzes an 100 % kann nur mit unverhältnismässig grossen Lichtintensitäten erzwungen werden.

Die Überwindung der hemmenden Wirkung des Sauerstoffs durch Steigerung der Lichtintensität ist bei dieser Versuchsreihe deutlich zu sehen: bei 200 Chlormethyl + 50 Chlor + 1 Sauerstoff und einem Energieverhältnis von 1 : 10 : 100 ~~xxx~~ betragen die Chlorumsätze unter 1 %, bzw. 10 %, bzw. 50 %.

Obwohl von Coehn u. Gordes die Abnahme der Quantenausbeute mit ablaufender Reaktion exakt gemessen, und durch die vorstehend beschriebenen Versuche diese Abnahme grössenordnungsmässig sicher richtig erfasst ist, sei hier doch gleich dem ev. Einwand begegnet, dass die Verzögerung des Chlorumsatzes bei ablaufender Reaktion auf die Verarmung an Chlor und die dadurch bedingte geringere Lichtabsorption zurückzuführen sei. In dem Apparat nach Skizze 2 wurden bei 0,07 Watt nutzbarer Lichtenergie je 60 Ltr./Std. Chlormethyl mit absinkenden Mengen Chlor zur Reaktion gebracht:

Tabelle 3

Liter/Std. Chlor	HCl	%-Chlor-Umsatz	Vol-% Chlor Beginn--Ende.
15	-	82	20,0 - 3,6
10	-	83	14,0 - 2,4
5	-	84,5	7,7 - 1,2
2,5	-	84	4,0 - 0,6
1,25	-	80	2,0 - 0,4
10	5	76	14,0 - 3,2
5	10	76	7,0 - 1,6

Die Versuchszahlen beweisen, dass auch bei kleinsten Anfangs-Chlorkonzentrationen noch ein Chlorumsatz stattfindet; die Verarmung an Chlor kann also nicht die alleinige Ursache für das Stehenbleiben des Chlorumsatzes sein.

Auffällig ist, dass alle Mischungen Chlormethyl + Chlor (60 : 15-1,25) einem konstanten Verhältnis von "Chlor umgesetzt" : "Chlor eingesetzt" von etwa 0,8 zu streben. Das deutet darauf hin, dass HCl die abbrechende Komponente ist. Diese Vermutung wird von den beiden letzten Versuchen der Tabelle 3 nicht ganz bestätigt: Da von der Chlorwasserstoffseite aus gesehen beide Versuche dem Umsatz von 60 Chlormethyl + 15 Chlor entsprechen, sollten eigentlich bei alleiniger Hemmung durch Chlorwasserstoff in beiden Fällen 3,6 Vol-% HCl Chlor im Endzustand vorliegen. Eine geringe Hemmung durch HCl ist sicher vorhanden, doch muss darüber hinaus bei der Chlorierung eine noch nicht erkannte hemmende Substanz entstehen, oder ein von vorneherein vorhandener hemmender Stoff, sich im Verhältnis zum Chlor anreichern.

Nach den genannten Autoren können Methylenchlorid u. Chloroform dieses nicht sein; Tetrachlorkohlenstoff zeigte im Experiment bei 2 Vol-% keine hemmende Wirkung.

Die weitere Untersuchung dieser Phänomene übersteigt einerseits die technische Aufgabenstellung und andererseits auch die z.Z. verfügbaren Mittel, sodass davon abgesehen wurde.

Der Einfluss der Temperatur wurde ebenfalls in der Anordnung nach Skizze 2 gemessen, je 200 Ltr. Chlormethyl + 50 Ltr. Chlor bei 0,07 Watt % - Ums.

140° C	78 (66)
160°	79,5
180	81
200	83
220	85
250	87
300	89

Der Temperatur-Faktor der Lichtchlorierung ist nicht gross; teilweise beruht die Erhöhung des Umsatzes wohl auf einsetzender thermischer Chlorierung.

Ergänzend sei noch bemerkt, dass diese Versuche sämtlich mit Chlor flüssig aus einer schon länger gebrauchten Bombe durchgeführt wurden. Chlormethyl stammte vom Methylbetrieb; beim Einsatz einer neuen Flasche für die Temperatur-Versuche wurde übrigens der Anschluss an die alte Messung verloren; der alte Wert 66% ist oben geklammert beigefügt.

- 5 -

Die Chloriergefässe zeigten manchmal einen hauchartigen Überzug, der sich nie bis zu isolierbaren Mengen vermehrte, und scheinbar auch zuweilen ganz verschwand.

Zusammenfassung

Die Lichtchlorierung von Methan und Chlormethyl in der Gasphase wurde experimentell bearbeitet, und die darüber vorhandene Literatur gesichtet.

Internen

Als entscheidende Grundlage, die bei allen bisherigen Bearbeitungen entweder nicht erkannt oder nicht klar heraus gestellt wurde:

Die Photochlorierung von Methan und Chlormethyl startet mit einer Quantenausbeute von etwa 10000, diese fällt aber mit ablaufender Reaktion rasch gegen Null ab.

Das bedeutet, dass ein partieller Chlorumsatz mit geringen Lichtintensitäten erzielt werden kann, während eine Annäherung des Umsatzes an 100% nur durch eine unverhältnismässig grosse Steigerung der Lichtenergie erzwungen werden kann.

Hemmung durch Sauerstoff ist vorhanden; sie wird bei grösseren Lichtintensitäten überwunden.

Technische Schlussfolgerungen

Die Katalyse der Gasphasenchlorierung von Methan bzw. Chlormethyl durch Licht kann nur zum Start der Reaktion verwendet werden; zur Vervollständigung des Chlorumsatzes muss eine thermische Nachchlorierung angeschlossen werden.

Diese therm. Nachchlorierung wird ~~im~~ beim Umsatz von Methan wahrscheinlich keine Schwierigkeiten bereiten, dagegen sind solche nach dem Laborbefund für den Umsatz von Chlormethyl zu erwarten; Chlormethyl + Chlor (4 : 1) neigt oberhalb 360° stark zur Verrossung und Verteerung. Das zeigt sich auch dann noch, wenn die thermische Nachchlorierung mit einer schon zu 90 % umgesetzten Mischung $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}_2$ (~~4~~ von ursprünglich 4 / 1 durchgeführt wird. Andererseits kann die Temperatur nicht abgesenkt werden, denn dabei sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit auf technisch unzureichende Grössen.

Da die Lichtchlorierung durch Sauerstoff gehemmt wird, darf in dem Rundlaufgas keine ~~oxx~~ Anreicherung eintreten; beim Arbeiten mit Chlormethyl kann durch totale Kondensation und Fraktionierung dieses vermieden werden, mit Methan liegt diese Möglichkeit nicht vor.

Nach dem jetzigen Stand der Untersuchung muss die Lichtchlorierung von Methan und Chlor-methyl in der Gasphase als technisch nicht durchführbar bezeichnet werden.

1.7.1943.

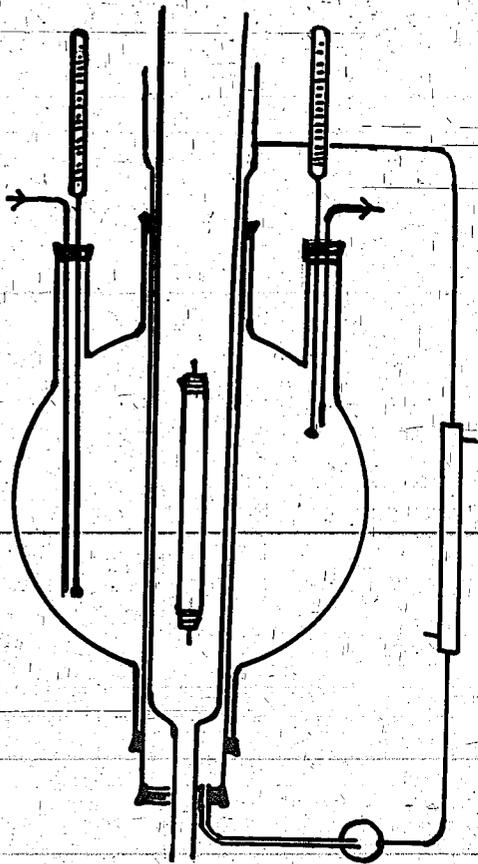
gez. Hilcken

Hilcken

BAG Target

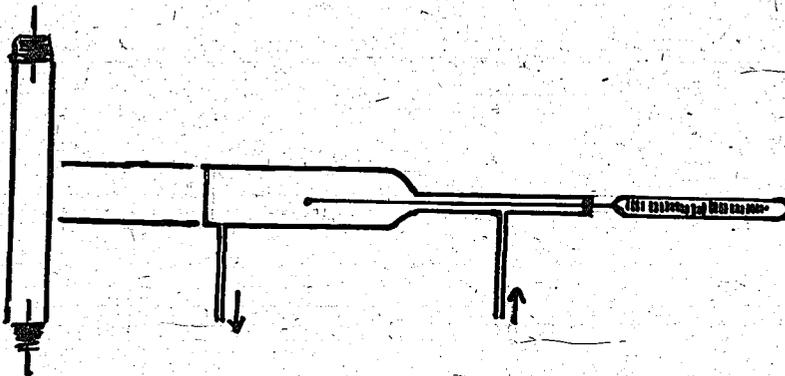
3413

22/19



1.

BAG Target
3413 22/19



2.

1.7.43. 4

Gez.	Tag	Name			Gebäude	
Gep.						Sk
Norm gepr.			K. A. Nr.:	Teil:	Maßstab:	Ers. für:
Amerk.			Gehört zu Zeichng. Nr.:			Ers. durch:

Angefertigt 3 Exemplare

Abteilung: Zw. Nord

Verteilt an Dr. Neisenmeyer Expl.
Dr. Rothweiler "
Zentral-Archiv mit

Betreff: Jahresbericht 1942
Methylbetrieb

insges. 3 Expl.

Bericht des Herrn Dr. Rothweiler

vom 22. Dez. 1943

Gesehen vom Abteilungsleiter Dr. Hilchen

„ „ Vorstand Prof. Dr. Lautenschlager
Dr. Dr. Winnacker

BAG Target

Gelesen von nachstehenden Herren:

3413

22/19

Empfänger	Empfangen	Weitergegeben	Unterschrift
<u>Dr. Hilchen</u>	<u>13.9.44</u>	<u>8.2.45</u>	-

Aufzubewahren im Zentralarchiv (Direktionsabtlg. T) in 1 Expl., eingeg. 21.7.44 registr. u. Nr. 9378

J a h r e s b e r i c h t 1 9 4 2

Methylbetrieb

I.	Produktion und Ausgang	Seite 2 - 10
II.	Verfahren und Apparatur	" 11 - 19
III.	Grössere Reparaturen	" 20 - 31
IV.	Genehmigte, in der Ausführung begriffene Neuanlagen	" 31 - 33
V.	Kalkulationen	" 34 - 37
VI.	Ausbeuten	" 38 - 39
VII.	Belegschaft	" 40 - 41
VIII.	Kostenanschläge	" 42 - 43
IX.	Amortisationswerte	" 43 - 44

Frankfurt a.M.-Höchst, 22.12.43

Rothweiler
.....

Für Z. P. N. : *Tischbein*
.....

Gelesen: *Tischbein*
.....

BAG Target
3413 22/19

I. Produktion und Ausgang

Die Produktion der Methanchlorierung zeigte erstmals seit 10 Jahren eine rückläufige Bewegung. Sie ging von 10.442 jato (1941) um 632 t (=6%) auf 9.810 jato (1942) zurück. Dieser Produktionsrückgang ist die Folge verschiedener kriegsbedingter Ursachen:

- a) Ferngasangel durch häufigere Störungen bei den in die Westfalen-Süd-Leitung arbeitenden Zechen,
- b) verminderte Zuteilung an Chlor durch die Reichsstelle "Chemie" und vorübergehende Chlormangellagen durch erhöhte Reparaturanfälligkeit der Chlornatron-Elektrolyse,
- c) erhöhter Fremdgasgehalt im Chlor, der zwangsläufig zu einer verminderten Ausnutzung des Methans durch die Herausnahme grösserer Abgas-mengen führte.

Es wurden 14.444 jato Chlor (im Vorjahr 14.861 jato) aus der Chlornatron-Elektrolyse S 27 (= 58,2% ihrer Jahreserzeugung von 24.842 t) verarbeitet. Der Ausgang der Produkte verminderte sich von 10.591 jato (1941) um 701 t auf 9.890 jato (1942).

Tabelle 1

Jahr	Anzahl der Öfen	Chlor-verbr. jato	Leucht-gasverbr. 1000 cbm	CH ₄ -Produkt. 1000 cbm	Chlor.-Produkt. jato	Veränd. (von 7) gg. Vorj.	Anfall an 30%.HCl jato	
1	2.	3	4	5	6	7	8	
1932	3	2322			1047	1177	-	3956
1933	3	3100	1277	-	1546	1562	+ 385	5298
1934	3	4358	1480	-	2194	2060	+ 498	7414
1935	3	5135	2003	-	2944 ^{x)}	2993	+ 933	9000
1936	4	5620	3259	674	3509	3610	+ 617	9915
1937	4	6931	6593	1313	4699	4757	+1147	12183
1938	4(5)	7816	5850	1078	5981	5809	+1052	13699
1939	5-7	10278	8181	1462	7755	7605	+1796	17794
1940	7	12603	9398	1677	9175	9221	+1616	21680
1941	7	14861	10127	1778	10442	10591	+1370	25704
1942	7	14444	10472	1757	9810	9890	- 710	25415

x) von 1935 ab einschliesslich des aus Methanol erzeugten Chlormethyls.

Die Chlorzuteilung durch die Reichsstelle "Chemie" betrug 1942:

	<u>Anmeldung</u>	<u>Zuteilung</u>	<u>Verbrauch x)</u>
Januar	1680	1500	1399
Februar	1520	1500	1377
März	1670	1670	1427
April	1670	1670	1424
Mai	1510	1510	1416
Juni	1510	1350	1487
Juli	1550	1370	1415
August	1400	1300	1471
September	1500	1400	1345
Oktober	1720	1400	1419
November	1780	1400	1381
Dezember	1780	1400	1362

x) Der Verbrauch umfasst das gasförm. u. flüssige Chlor für die Methanchlorierung (u. Seitenkettenchlorierung) und das zu HCl-verbrannte Chlor für die Methanolveresterung.

Die Erzeugung von 3.225 jato Chlormethyl in den 4 Kontaktgefäßen zeigt im Vergleich zum Vorjahr mit 3.376 jato einen Rückgang um 151 t (= 4,7%).

Tabelle 2

Jahr	Verbr.	Regen.	Verbr.	Produkt.	Weiterchlorierung von			
	CH ₃ OH	CH ₃ OH	HCl	CH ₃ Cl	CH ₃ Cl	Cl ₂ -Verbr.	CH ₂ Cl ₂ Produkt.	30% HCl Anfall
1	jato	jato	jato	jato	jato	jato	jato	jato
	2	3	4	5	6	7	8	9
1935	371	-	367	461	24	42	40,5	73
1936	635	-	655	803	45	79	75	135
1937	989	66	974	1201	67	117	113	202
1938	1961	193	1942	2374	726	1100	1100	1953
1939	2307	219	2561	3089	882	1208	1208+)	2178
1940	2497	3	2625	3142	893	1392	1358	2445
1941	2697	-	2867	3376	1189	2035	1962	3474
1942	2649	-	2746	3225	1073	1817	1692	3159

+) bis 1938 ausgedrückt in jato CH₂Cl₂, von 1939 ab gerechnet als die Summe des anteilig entstehenden CH₂Cl₂, CHCl₃ und CCl₄.

Der Vergleich der Kohlenstoffbasis (Methan zu Methanol) bleibt gegen das Vorjahr praktisch unverändert.

Tabelle 3

Jahr	Chlorierungsprodukte		Kohlenstoff in den Produkten			
	aus CH ₄	aus CH ₃ OH	aus CH ₄		aus CH ₃ OH	
	t	t	t	%	t	%
1935	2466	477	334	75,2	110	24,8
1936	2676	833	361	65,4	191	34,6
1937	3452	1247	498	63,6	285	36,4
1938	3233	2748	401	42,3	547	57,7
1939	4339	3416	561	45,2	681	54,8
1940	5569	3606	722	44,9	887	55,1
1941	6293	4149	800	51,0	769	49,0
1942	5966	3844	758	51,3	727	48,7

Die Übersicht über die Absatzentwicklung der Produkte bringt

Tabelle 4

siehe nächste Seite.

Tabelle 4

	Chlormethyl				Methylenchlorid				Chloroform				Tetrachlorkohlenstoff											
	technisch				98/100%				techn. x)				rein											
	40	41	42	39	40	41	42	39	39	40	41	42	39	40	41	42	39	40	41	42				
Erzeugung	1939 2207	2249	2187	2153	1914	3280	3318	3607	2734	2614	3263	2687	812	970	1674	1363	394	175	225	330	88	62	-	-
Eigen-Verbr. u. I. G.	1982 2021	1976	1848	363	466	698	1590	1464	1528	1797	1532	1532	368	741	1353	844	370	216	187	330	35	30	4	-
Vers. an Kunden	224	204	234	312	1531	2736	2708	2001	1176	1104	1592	1204	26	135	67	222	-	-	15	7	66	40	-	-
Gesamt Ausg. - Rücksendgn.	2206	2225	2210	2160	1894	3202	3406	3591	2640	2632	3349	2736	394	876	1420	1666	370	216	202	337	101	70	4	-
Bestand l. I.	21	22	46	23	10	45	123	35	56	172	169	83	184	189	100	118	29	56	-	23	5	2	4	-
Bestand 31.12.	22	46	23	16	45	123	35	34	172	169	83	34	172	100	118	68	56	-	23	16	2	4	-	-

X) ab 1.1.40 einschliesslich "Chloroform Rückstand"

- a) einschliesslich 8 t Solaesthin
- b) einschliesslich 56 t für Lager Mitteldeutschland
- c) einschliesslich 51 t Methylenchlorid HN
- d) einschliesslich 114 t für Lager Döberitz und 4 t Solaesthin

Chlormethyl

Der Ausgang war mit 2.160 jato (1942) um 50 t geringer als im Vorjahr mit 2.210 jato. Das ist allein auf den Rückgang des Verbrauches in der IG von 1.976 jato (1941) auf 1.848 jato (1942) zurückzuführen, da die Verkäufe an die Kunden von 234 jato (1941) auf 312 jato (1942) um 78 t (= 33%) zunahmen.

Tabelle 5

Chlormethylverbrauch der IG-Werke in jato

Jahr	Bielebrich	Leverkusen	Griesheim	Ludwigshafen	Gesamt
1933	73	36	36	10	155
1934	126	26	38+)	12	202
1935	345	31	77	19	471
1936	516	71	119	1	708
1937	1184	136	82	12	1414
1938	1260	93	68	6	1427
1939	1838	75	59	10	1982
1940	1897	80	29	15	2021
1941	1881	42	42	11	1976
1942	1735	73	33	7	1848

+) einschliesslich 13 t für Höchst

Die Verkaufstätigkeit nach den nordischen Ländern erhöhte sich von 30,6 jato (1941) auf 58,7 jato (1942), weil die Zufuhr von Kältemitteln aus der USA durch die Blockade praktisch aufhörte. Auch das Geschäft mit Belgien und dem Protektorat zog stark an.

Tabelle 6

siehe nächste Seite.

Tabellé 6

Chlormethyl - Kundenverkäufe

Mengen in kg

	1937	1938	1939	1940	1941	1942
E u r o p a:						
Deutschland +)	92807	123169	137475	141270)	172425)	186310)
Österreich	560	1266	1940	-)	-)	-)
Südäntenland	-	-	3172	974	-	-
Dänemark	3990	3960	7022	14068	22048	45446
Schweden	3353	2272	2903	5175	5221	7298
Norwegen	165	-	40	599	3009	5088
Baltikum u. Finnl.	100	70	204	266	400	843
Polen	-	-	-	-	-	504
G.S.R. (ab 1939 Protectorat)	6831	8653	4524	2742	9528	16152
Ungarn	600	900	1848	1706	1740	3568
Rumänien	142	210	190	80	260	297
Bulgarien	80	136	162	133	132	490
Serbien u. Kroat.	365	3	174	670	520	255
Griechenland	300	875	616	867	-	-
Schweiz	27687	31452	26298	28847	5100	10176
Italien	1771	880	1411	1300	1160	1540
Spanien	1153	1690	780	140	-	800
Frankreich	7626	8336	4239	110	1892	1703
Belgien u. Luxembg.	5336	3518	1398	706	2604	14279
Holland	2890	3037	3516	4592	7800	6639
England	3104	1219	540	-	-	-
Portugal	60	-	-	-	-	500
Russland	110	-	-	-	-	-
A s i e n:						
Kleinasien	120	-	-	-	-	-
China	560	560	1000	-	-	-
Holl. Ind. u. Straits Settl.	.	100	875	-	-	-
Japan	800	-	-	-	-	-
A m e r i k a:						
Kanada	-	10674	-	-	-	-
USA	24495	-	2740	-	-	-
Mittelamerika	-	-	-	-	-	-
Mexiko	40	40	200	-	-	-
Brasilien	10085	8320	8530	-	-	-
La Plata (Argentinien)	3302	240	3427	-	-	-
Ubrige Staaten v. Südamerika	863	1080	1080	-	-	-
A u s t r a l i e n:	8708	12800	5168	-	-	-
A f r i k a:	660	1080	920	-	-	-
G e s a m t:	208663	225740	222392	204245	233840	301888
Dav. f. Kältezwecke:	163326	179487	173816	159150	210630	282330
f. and. Zwecke:	45337	46253	48576	45095	23210	19558
Deutschland+)						
f. Kältezwecke:	76585	105980	117847	126705	160000	179247
f. and. Zwecke	16222	17189	24740	15539	12435	7063

Methylenchlorid

Der Gesamtausgang an Methylenchlorid rein und technisch verminderte sich von 6.755 jato (1941) um 328 t (= 4,8%) auf 6.327 jato (1942). Der Ausgang von Methylenchlorid rein ging von 3.349 jato (1941) um 613 t (=18,3%) auf 2.736 jato (1942) zurück; der des Methylenchlorid technisch stieg dagegen von 3.406 jato (1941) um 185 t (= 5,4%) auf 3.591 jato (1942).

Beim Methylenchlorid rein hielt die Steigerung des Umsatzes bei den Auslandsverkäufen innerhalb des gesamt-europäischen Wirtschaftsraumes von 205 jato (1941) auf 234 jato (1942) weiter an (vergl. Tabelle 7).

Tabelle 7

Methylenchlorid rein

Export nach	Mengen in kg.				
	1938	1939	1940	1941	1942
E u r o p a:					
Österreich		in Deutschland enthalten			
Südentenland	-	-	1662	-	-
Dänemark	3900	21	-	-	6490
Schweden	6300	14257	6335	14370	41843
Norwegen	5400	5941	3600	5030	5552
Finnland	3400	975	620	700	320
Baltikum	100	100	-	-	-
Russland	1500	100	1000	-	-
Polen	2000	300	-	-	3800
C.S.R. (Protekt.)	3800	1916	2121	6051	956
Ungarn	200	1830	100	200	1500
Rumänien	300	450	-	15	-
Bulgarien/Jugosl./Griechenl.)	100	12	44	50	116
Schweiz	22700	26920	24404	34292	52371
Italien	13000	4815	1	-	16120
Frankreich	189400	127822	-	33380	1000
Belgien	138200	165736	80000	98818	87032
Holland	4700	13585	15392	12040	16541
England	203200	193598	-	-	-
Spanien	-	-	-	-	500
A s i e n:					
Japan	23000	-	-	-	-
Syrien	100	-	-	-	-
Türkei	100	-	-	-	-
A m e r i k a:					
USA	81700	43920	-	-	-
Brasil.u.Uruguay	17800	6201	-	-	-
Cuba	1500	1600	-	-	-
A f r i k a:					
Südafr.Union	100	-	-	-	-
A u s t r a l i e n:					
Australien	4600	856	-	-	-
Neuseeland	2900	3454	-	-	-
G e s a m t:	727000	614409	135279	204946	234141

Der Eigenbedarf der IG an Methylenchlorid rein ging von 1.797 jato des Vorjahres (worin 56 t für Lager Döberitz enthalten waren) auf 1.552 jato (mit 114 t Einlagerung in Döberitz) zurück.

Der Absatz an Methylenchlorid technisch in der IG stieg von 698 t (1941) auf 1.590 t (1942) ausschliesslich wegen des grossen Bedarfes von Landsberg-Warthe. Die Verkäufe von technischem Methylenchlorid A der IG-Werke Wolfen-Film und Landsberg-Warthe sind von 901 jato (1941) auf 1.199 jato (1942) gestiegen, sodass sich der Gesamtabsatz an techn. Methylenchlorid von 4.307 jato (1941) um 483 t auf 4.790 jato (1942) erhöhte. Die Verkäufe des Methylenchlorids techn.A zeigen folgende Entwicklung:

Tabelle 8

Jahr	1935	1936	1937	1938	1939	1940	1941	1942
jato	17	41	220	408	844	702	901	1199

Tabelle 9

Methylenchlorid-Absatz in den IG-Werken

	1939		1940		1941		1942	
	techn.	rein	techn.	rein	techn.	rein	techn.	rein
Höchst +)	111,4	71,8	166,2	82,7	166,4	167,2	124,7	206,9
Wolfen-Film)	245,0	1035,8	276,9	923,0	247,8	952,6	48,5	519,3
Wo-Farben	-	-	-	-	-	0,2	-	0,1
Dormagen	-	218,2	-	328,1	-	317,7	-	380,1
Uerdingen	-	44,1	-	38,0	-	47,5	-	49,1
Bitterfeld	-	48,0	-	92,8	0,8	95,8	0,1	130,1
Eilenburg	-	-	-	-	-	-	-	-
Ludwigshafen	6,0	27,5	22,0	24,8	-	31,6	0,2	23,0
Leverkusen	-	2,1	-	2,0	-	1,8	-	1,8
Wuppertal	-	1,6	1,0	2,0	3,0	2,0	9,0	2,0
Berlin	-	0,5	-	0,7	-	0,4	-	0,9
Griesheim	0,3	0,3	-	0,4	-	0,4	-	0,5
Merseburg	-	12,1	-	30,3	-	3,6	-	1,5
Landsberg	-	-	-	-	279,9	115,8	1407,4	116,2
Döberitz ++)	-	-	-	-	-	55,9	-	113,6
Sonstige	-	1,1	-	2,2	0,1	4,0	-	6,6
Gesamt	362,7	1463,1	466,1	1527,0	698,0	1796,5	1589,9	1551,7

+) einschliessl. Verbrauch für Solaesthin, Perdurol und ab 1939 für Methylenchlorid HN

++) Lager Mitteldeutschland

Als neuer Verbraucher für Methylenchlorid rein ist in Höchst (ab II/41) die Fabrikation des Feuerlöschmittels CB (Chlorbrommethan CH₂ClBr) aufgetreten, die 1941 54 jato und 1942 92 jato beanspruchte.

An technischem Chloroform und Chloroform-Rückstand (von der Verkaufsabt. L in Frankfurt unter der unzutreffenden Bezeichnung "Methylenchlorid technisch C" auf den Markt gebracht) wurden im Vergleich zum Vorjahr mit 1420 jato nur 1066 jato (1942) verkauft. Der Verbrauch von Wolfen-Film ist von 361 jato (1941) auf 138 jato (1942) stark zurückgegangen, wobei er sich zum kleinen Teil auf das Tochterwerk Landsberg/Warthe verlagerte, dessen Verbrauch von 11 jato (1941) auf 44 jato (1942) angestiegen ist. Der Bedarf von Bitterfeld an techn. Chloroform zum Gefrier-

festmachen des Tetrachlorkohlenstoffes als Feuerlöschmittel (87% CCl_4 u. 13% $CHCl_3$) nahm von 108 jato (1941) auf 160 jato (1942) stark zu.

Tabelle 10

Absatz an technischem Chloroform in den IG-Werken (Mengen in jato)

Werk	1937	1938	1939	1940	1941	1942
Höchst	44	25	41	343	737	407
Wo-Film						
Wo-Farben	47	128	250	188	361	138
Ludwigshafen	14	27	29	54	15	37
Merseburg	9	16	18	21	33	25
Leverkusen	-	2	14	85	22	33
Bitterfeld	5	3	13	50	66	40
Landsberg	-	-	-	-	108	160
Sonstige	1	2	3	-	11	44
Gesamt	120	203	368	741	1353	845

Der Gesamtausgang an Narkose-Chloroform (Höchst und Gersthofen) betrug 569 jato.

Tabelle 11

(Mengen in jato)

Jahr	Ausgang an Narkose-Chloroform		Gesamtverkauf
	in Höchst	in Gersthofen	
1932	213	112	325
1933	197	157	354
1934	195	122	317
1935	209	155	364
1936	167	274	441
1937	217	164	381
1938	278	204	482
1939	370	144	514
1940	216	225	441
1941	202 +)	318	520
1942	337 ++)	232	569

+) einschliesslich 15 t für HN

++) " " 7 t " HN

Der Gesamtexport an Produkten zog von 420 jato (1941) auf 500 jato (1942) an.

Tabelle 12

siehe nächste Seite

BAG Target
3413 22/19

Tabelle 12 (I = Inland, A = Ausland, G = Gesamt)

		1938		1939		1940		1941		1942	
		t	%	t	%	t	%	t	%	t	%
Chlormethyl	I	1554	94,0	2127	96,4	2162	97,2	2149	97,2	2044	94,6
	A	102	6,0	79	3,6	63	2,8	61	2,8	116	5,4
	G	1656	100,0	2206	100,0	2225	100,0	2210	100,0	2160	100,0
Methylen- chlorid rein	I	1470	67,0	2025	76,7	2498	94,9	3144	93,9	2502	91,4
	A	727	33,0	615	23,3	134	5,1	205	6,1	234	8,6
	G	2197	100,0	2640	100,0	2632	100,0	3349	100,0	2736	100,0
Methylen- chlorid techn.	I	1291	100,0	1883	99,4	3168	98,9	3346	98,2	3544	98,7
	A	3	-	11	0,6	34	1,1	60	1,8	47	1,3
	G	1294	100,0	1894	100,0	3202	100,0	3406	100,0	3591	100,0
Chloroform techn.	I	224	97,8	391	99,2	822	93,8	1410	99,3	990	92,9
	A	5	2,2	3	0,8	54	6,2	10	0,7	76	7,1
	G	229	100,0	394	100,0	876	100,0	1420	100,0	1066	100,0
Narkose- Chlorof.	I	170	62,0	270	73,0	149	69,0	118	58,4	310	92,0
	A	104	38,0	100	27,0	67	31,0	84	41,6	27	8,0
	G	274	100,0	370	100,0	216	100,0	202	100,0	337	100,0
Tetrachlor- kohlenstoff	I	129	100,0	101	100,0	70	100,0	4	100,0	-	-
	A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	G	129	100,0	101	100,0	70	100,0	4	100,0	-	-
Gesamt- Produkte	I	4873	84,0	6797	89,4	8869	96,2	10171	96,0	9390	94,9
	A	936	16,0	808	10,6	352	3,8	420	4,0	500	5,1
	G	5809	100,0	7605	100,0	9221	100,0	10591	100,0	9890	100,0

II. Verfahren und Apparatur.

a) Leuchtgaszerlegungsanlage S 56

Leuchtgas-Verbrauch	10.471.500 cbm		
Methan-Erzeugung	1.756.900 "	=	16,8%
Wasserstoff-Erzeugung	5.375.900 "	=	51,3%
Restgas-Erzeugung	3.343.700 "	=	31,9%
	10.476.500 cbm	=	100 %

Wasserstoff-Abgabe

Lösungsmittel-Abt.	130.500 cbm	=	2,4%
Generatorgas	2.147.900 "	=	40,0%
Gaswerk	310.200 "	=	5,8%
Chlorverbrennung	2.265.600 "	=	42,1%
Naphtol	498.200 "	=	9,3%
Resorcin	22.700 "	=	0,4%
	5.375.100 cbm	=	100 %

Restgas-Abgabe

Gaswerk	310.100 cbm	=	19,3%
Generatorgas	1.991.700 "	=	59,6%
Naphtol	996.700 "	=	29,8%
Resorcin	45.200 "	=	1,3%
	3.343.700 cbm	=	100 %

Die Anlage war (von 8.760 Jahresstunden) 8.330 Stunden in Betrieb.

Die mittlere stündliche Belastung betrug (bei 10,5 Mio cbm Rohgas + 0,24 Mio cbm Rückmethan) 1.250 cbm Rohgas allein bzw. 1.280 cbm Rohgas + Rückmethan.

Die Zusammensetzung des Rohgases war schwankend. Das Mittel aus 52 Analysen ergibt folgende Werte:

CO ₂	2,3	Vol.%	innerhalb d. Grenzwerte	1,7 - 3,1	Vol.%
C _n H _{2n}	2,31	"	"	1,7 - 3,3	"
O ₂	0,1	"	"	0,0 - 0,6	"
CO	6,47	"	"	4,5 - 8,1	"
H ₂	52,38	"	"	50,0 - 55,7	"
C ₂ H ₆	1,14	"	"	0,5 - 1,8	"
CH ₄	23,65	"	"	20,0 - 25,7	"
N ₂	11,80	"	"	9,2 - 14,2	"

Der Trennapparat wurde nur zweimal getaut. Die Verlagerungen im Rohgasteil (warmer Ast) ^{durch Hydrate} und im Hochdruck-N₂-Teil durch Eis und Ölreste wurden durch Spülen mit Methanol bzw. Methylenchlorid und Methanol beseitigt (vergl. Jahresbericht 1941, S.21).

Getaut	nach Std.	Tg.	Rohgas-durchs. Mio cbm	Mittlere Belastg. cbm/Std.	Stillstands-stunden	B e m e r k u n g e n :
9. 4. 1942	6290	272	7,5	1190	230	<u>1942</u> 9.2. warmer Ast m. Sprit-Toluol getaut 20.3. HDr.-N ₂ -Heizspirale getaut u. gespült 1.4. HDr.-N ₂ -Teil getaut und gespült
27.10. 1942	4655	200	5,48	1175	145	13,6.) warmer Ast mit 15,7.) Methanol gespült 11,9.) 15,7.) HD-N ₂ -Teil getaut 17,9.) und gespült 13,6.) 1 ata-N ₂ -Teil 8,8.) getaut 18,9.)
bis 31.12. nicht getaut	1500	64	1,83	1205	40	
24.6. 1943	5422	237	6,59	1205	268	<u>1943</u> 19,2.) warmer Ast mit 13,4.) Methanol gespült 17,5.) 15,1. 1 ata-N ₂ -Teil getaut

b) An Rückmethan wurden verarbeitet:

CH ₄	149.450 cbm	=	60,4 %
N ₂ (CO ₂ , H ₂)	77.825 "	=	31,5 %
CH ₃ Cl	19.925 "	=	8,1 %
	<u>247.200 cbm</u>	=	100 %

Von dem im Rückmethan enthaltenen Chlormethyl wurden (8,1 - 3,0 =) 5,1 Vol% durch Kondensation in der Rückmethananlage wiedergewonnen und in den Betrieb zurückgegast, 3 Vol.% = 7.400 cbm bzw. 16.700 kg CH₃Cl gingen in der Druckwasserwäsche verloren.

c) Methanolveresterung

In den 4 Kontaktgefäßen wurden insgesamt 3.225 jato CH₃Cl erzeugt.

Methanolveresterung

Zeit	Einsatz in t CH ₃ OH 100%	in t HCl 100%	Ausbeute t CH ₃ Cl	Ausbeute bezog auf HCl %	bezog auf CH ₃ OH %	Verbr. an ZnCl ₂ a. 100 kg CH ₃ Cl
I.	597	620	741	86,31	78,66	1,31
II.	658	685	792	83,63	76,27	0,80
III.	687	725	841	83,92	77,63	1,05
IV.	689	716	851	85,89	78,19	1,16
1942	2631	2746	3225	84,90	77,67	1,07

1073 t CH₃Cl (=33,3%) wurden auf 1692 t Chlorierungsprodukt weiterverarbeitet, 2152 t wurden verflüssigt.

Die Methanolausbeute ist von 79,91% (1941) auf 77,67% (1942) zurückgegangen. Ausser den im Jahresbericht 1941, S.14, erörterten Ursachen, von denen die plötzlichen Chloreinbrüche und damit auch der Aufwand an Chlorzink (1941 noch 1,78 kg ZnCl₂, 1942 nur noch 1,07 kg ZnCl₂ auf 100 kg CH₃Cl) zurücktraten, ist die weniger aufmerksame Bedienung durch kriegsgefangene Franzosen und insbesondere der bisweilen bis auf über 20% erhöhte Restgasgehalt des aus Abchlor erzeugten Chlorwasserstoffes der Chlorverbrennungsanlage S. 29 für den weiteren Ausbeuterückgang verantwortlich zu machen. Dieser Restgasgehalt wirkte sich in zweifacher Hinsicht auf die Ausbeute des Chlormethyls aus:

- a) Die absolute Höhe des Restgasgehaltes ist, da es sich ja um ein an der Reaktion nichtbeteiligtes Gemisch von Inertgasen handelt, beststimmend für die Höhe der Ausbeute. Steigender Restgasgehalt verschlechtert die Ausbeute.
- b) Durch die Lufteinbrüche im Chlor treten auch im Chlorverbrennungs-Chlorwasserstoff starke Schwankungen des Restgasgehaltes auf, die es der Bedienung sehr erschweren, die Methanol-Mengen diesen Schwankungen anzupassen.

Von den insgesamt eingesetzten 2746 t HCl wurden ab Juli 1942 steigende Mengen von Trichloräthylen-haltigem Chlorwasserstoff aus der Monochloressigsäure-Fabrikation in S 58 eingearbeitet, im ganzen 237 t (= 8,6% der Gesamtmenge). Der Chlorwasserstoff wurde mit Hilfe eines Kapselgebläses durch eine eiserne Rohrleitung nach der Methanolveresterung gefördert. Zur Sicherung des Gebläses gegen Überdruck wurde die Leitung nach S 70 (HCl-Absorption) weitergeführt und an einen mit konz. Schwefelsäure gefüllten Verschlussstopf (Bullertopf) angeschlossen, über den der zuviel geförderte Chlorwasserstoff sich dem Rundlaufgas vor Eintritt in den 1. HCl-Absorptionsturm beimischen kann.

d) Methanchlorierung

Die schon im Vorjahr geschilderten Verstopfungen der Nachchlorierungsschicht der Öfen traten in diesem Jahre in erhöhtem Maße auf. Das hängt mit dem erhöhten Restgasgehalt des Chlors zusammen. In der Zeit vor der Erweiterung der Chlornatronelektrolyse von 1800 auf 2700 moto Chlor Produktion lag der Restgasgehalt des Chlors im Mittel bei ca. 3%, nach der Erweiterung im Sommer 1942 stieg er auf ca. 5-6%. Dieser Anstieg erklärt sich zum Teil aus dem Verhältnis des verflüssigten zu dem gasförmig abgegebenen Chlor, da mit steigender Chlorproduktion ein immer grösserer Anteil des Chlors verflüssigt und das nicht verflüssigbare Restgas (Luft bzw. Wasserstoff) der im Verhältnis dazu kleiner werdenden Menge des gasförmig abgegebenen Chlors zugemischt werden musste.

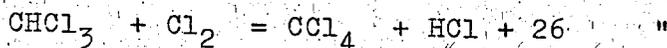
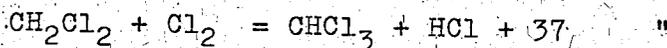
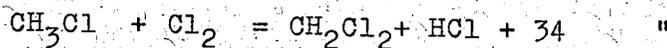
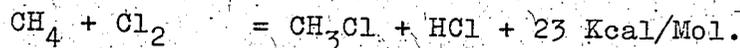
Die darüber hinaus aufgetretenen Erhöhungen des Restgasgehaltes im Chlor auf 10% (und darüber) wurden durch plötzlich in der Gummierung schadhafte Rohrleitungen und undichte Stopfbüchsen des auf der Ansaugseite mit geringem Unterdruck arbeitenden Chlorkompressors verursacht. Diese Luftenbrüche waren sehr heftig. Sie konnten tagsüber meist rasch beseitigt werden, hielten jedoch in den Nachtstunden öfters sehr lange an, weil die Luftenbruchsstellen bei der Verdunklung nur schwer gefunden und durch Analysen erst mühsam eingegrenzt werden mussten, bevor sie behelfsmässig gedichtet werden konnten. Bei den Luftenbrüchen stiegen die Ofentemperaturen, insbesondere die im Nachchlorierer, von 420° bis auf über 500°C an, wobei erhebliche Kohlenstoffabscheidungen (Russbildung) eintraten. Die Ursache dieser Temperatursteigerung ist noch nicht eindeutig geklärt. Es kommen hierfür zwei Möglichkeiten in Betracht:

- 1) Oxydation des Methans durch den mit dem Chlor eingebrachten Sauerstoff unter Russbildung nach der stark exothermen Reaktionsgleichung: $CH_4 + O_2 = C + 2 H_2O \text{ gasf.} + 97,5 \text{ Kcal. x)}$

x) Anmerkung: Bildungswärme von CH_4 aus den Verbrennungswärmen der Komponenten berechnet (vgl. Chem. Kal. 1936, III, 358):

Verbrennungswärme	C	=	94,27	Kcal/Mol
"	4H	=	136,64	"
"			230,91	"
"	CH_4	=	212,80	"
Bildungswärme	CH_4	=	18,11	"
	gasf. H_2O	=	57,80	"

Die Chlorierungsreaktionen haben im Vergleich dazu geringere Wärmetönungen, sodass diese Oxydationsreaktion bevorzugt ablaufen könnte:



2) Die Verarmung des Rundlaufgases an Methan durch den bei Lufteinbrüchen im Chlor rasch ansteigenden Inertgasgehalt des Rundlaufgases bewirkt eine Verschiebung des Volumenverhältnisses Methan zu Chlor zu Ungunsten des Methans. Methan hat unter den Bestandteilen des Rundlaufgases die höchste spezifische Wärme:

Spez. Wärme Cp in Kcal/cbm pro °C bei +400°C Ofentemperatur und konstantem Druck

CH ₄	0,600	O ₂	0,348
N ₂	0,325	H ₂	0,311
CO	0,330	Luft	0,330

Die Abnahme der Konzentration an Methan bei steigendem Inertgasgehalt im Rundlauf hat zur Folge, dass bei gleichbleibender Chlorbelastung der Ofen (d.h. gleichbleibendem Volumenverhältnis Chlor zu Rundlaufgas, aber nicht Chlor zu Methan) die Reaktionswärme der Methanchlorierung zu einem umso höherem Anstieg der Temperatur der Reaktionsgase im Ofen führen muss, je weniger überschüssiges Methan mit hoher spezifischer Wärme im Rundlaufgas zur Aufnahme dieser Reaktionswärme zur Verfügung steht. Die normale Ofen-Höchsttemperatur von +420°C wird dabei überschritten. Bei höheren Temperaturen aber, insbesondere bei Temperaturen über +450°C tritt thermischer Zerfall der Methanchlorierungsprodukte unter Kohlenstoffabscheidung ein. Die Kohlenstoffabscheidung im Nachchlorierer verstopft die gelochte Betonplatte und die darüber aufgeschüttete ca. 1 m hohe Füllung aus 25er Porzellanringen derart, dass die Füllung mit dem Kohlenstoff zu einem festen Konglomerat zusammenbackt, das verschiedentlich nur mit der Spitzhacke entfernt werden konnte. Der schnellwachsende Widerstand in der Nachchlorierungszone vermindert den Durchsatz an Chlor und Rundlauf bei dem gegebenen Vordruck des Gebläses, sodass die Leistung des Ofens ständig zurückgeht. Der Ofen muss dann ausgeschaltet, ausgeräumt und mit neuer Ringfüllung (manchmal auch mit neuen Einbauten) versehen werden.

Die vereinzelt beobachtete starke Erwärmung der Mischer, die zur Abscheidung von grossen Mengen locker in den Raschigringen sitzendem Russ, seltener bis zur Rotglut und Reaktion des Chlors mit der eisernen Mischerwand und Durchbrennen des Mixers führt, ist noch

nicht restlos geklärt, scheint aber darauf zurückzuführen sein, dass in diesen Fällen die Ofen wegen einer Falschanzeige der Chlor- bzw. Rundlauf-Stauränder mit einem zu hohen Anteil Chlor im ofenfertigen Gas gefahren wurden. Die Reaktion springt dann bereits im Mischer (statt im Ofen hinter der Nickeldüse) an, sodass die Chlorierung im geraden Durchgang mit grossen Wärmestauungen (statt bei vergleichmässigen Temperaturen im Umlaufofen) stattfindet.^{x)} Die Wärmeentwicklung bei der Chlorierung im geraden Durchgang ist aber so gross, dass die oben geschilderten Vorgänge im Mischer eintreten können.

Der nicht im Nachchlorierer festgehaltene Russ wird von den Reaktionsgasen durch den Luftkühler und die Hostalitrohre in die HCl-Absorption S 70 weitergetragen, wo er sich vorzugsweise im 1.HCl-Absorptionsturm (Umpump mit 30%ig.HCl) aus dem Gasstrom abscheidet und die in den Lagerkessel ablaufende Säure (während der Zeit dieser Lufteinbrüche und noch längere Zeit danach bis zum langsamen Abklingen nach Tagen) verunreinigt. Da die Salzsäure über Heber von der Pumpe angesaugt, entweder gemischt oder zu den Abfüllstellen für Gross- und Kleinbahnwagen gepumpt wird, kann sich während dieser kritischen "Russ"-Perioden der Russ in der Säure nicht absetzen, sodass die fortschreitende Reinigung des Säureweges durch russfreie, neuproduzierte Säure abgewartet werden muss, was mehrere Tage dauern kann. In einem Falle ist der Russ durch die 4 Türme der HCl-Absorption, durch die 2 Türme der Neutralwäsche und das Gebläse bis in den Vor- und Mittelkühler der Ausfrierung getragen worden.

Der im Restgas des Chlors enthaltene Stickstoff reichert sich in dem Rundlaufgas der Chlorierung an. Wenn der N_2 -Spiegel auf 20% N_2 gehalten werden soll, muss laufend 5-mal soviel Rundlaufgas wie neuer Stickstoff hinzutritt, als Rückmethan herausgenommen werden. Dieses Rückmethan kann bis zu 60 cbm/Std. in der Rückmethananlage (Kompression auf 15 atü, Ausfrierung bei $-40^{\circ}C$ unter Druck zur teilweisen Wiedergewinnung der chlorierten Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise des Chlormethyls) verarbeitet und bis zu 80% seines CH_4 -Gehaltes in der Leuchtgaszerlegungsanlage zurückgewonnen werden. Was über diese Menge hinausgeht, muss mit dem darin enthaltenen wertvollen Methan als Heizgas nach S 93 abgegeben werden. xx) (S.17)

x) Vgl.dazu: Berichte Nr.329 u.429 der Herren Dr.Thiel v.1.6.29 und Dr. Möller v.17.10.31 über das Ergebnis der Methanchlorierungsversuche.

XX) Anmerkung zu S.16

Rückmethan-Mengen bei steigenden N₂-Gehalten im Chlor (H₂ und O₂ nicht berücksichtigt)

Betriebszustand: 2400 cbm/Std. Rundlaufgas
 500 " Chlor für die Chlorierung
 130 " Chlor (= 260 cbm HCl für die Methanolveresterung)

Bei 630 cbm Cl ₂ /Std.	1 Vol.% N ₂	2 Vol.% N ₂	3 Vol.% N ₂
cbm N ₂ /Std. im Chlor	6,3	12,6	18,9
cbm Rückmethan/Std. (20% N ₂ im Rundlauf)	31,5	63,0	94,5
Bis zu 60 cbm/Std. zur LZA	31,5	60,0	60,0
Rest als Heizgas nach S 93	-, -	3,0	34,5

Wie die Verhältnisse sich im Jahre 1942 im Vergleich zum Jahre 1941 verschlechtert haben, zeigt folgende Tabelle:

Jahr	Rückmethan	Vol.% N ₂	Jahresmittel	Max.	Min.
	cbm/Jahr	Mittelwert	cbm/24 Std.	cbm/Monat	
1941	315.100	19,2	865	37.600	16.900
1942	431.400	22,5	1184	48.300	27.500

Im 2. Halbjahr 1942 erreichten einzelne Tage Spitzenwerte von 2000-2200 cbm/Tag als Folge der Lufteinbrüche im Chlor. Wenn man den wirtschaftlichen Nachteil betrachtet, der dem Betrieb durch die nur calorische Bewertung des als Heizgas an S 93 abgegebenen Rückmethans entstanden ist, so ergibt sich folgendes Bild:

cbm Rückmethan	an LZA	An S 93
1941	283.000	32.100
1942	246.000	184.700

Als Zusammensetzung des Rückmethans liegt in beiden Fällen zugrunde:

CH₄ = 60 Vol.%
 CH₃Cl = 10 "
 N₂ = 20 "
 CO (O₂, H₂) = 10 "

Es gingen demnach in dem als Heizgas abgegebenen Rückmethan an CH₄ und CH₃Cl folgende Mengen verloren:

Jahr	Heizgas S 93 cbm/Jahr	60% CH ₄ cbm/Jahr	10% CH ₃ Cl cbm/Jahr	= kg CH ₃ Cl
1941	32.100	19.300	3.210	= 7.400
1942	184.700	110.000 x)	18.470	= 42.500 +)

x) = 6,3% der Gesamterzeugung v. 1.757.000 cbm CH₄

+) = 1,3% " " v. 3.225.000 kg CH₃Cl

xx) Fortsetzung d. Anmerkung:

Daraus errechnen sich folgende Verlustwerte:

	<u>1 9 4 1</u>		<u>1 9 4 2</u>
für Methan	193 x RM 17.-	= 3281.-	1100 x RM 17.- = RM 18.700.-
" CH ₃ Cl	74 x " 34.-	= 2516.-	425 x RM 34.- = " 14.450.-
		RM 5797.-	RM 33.150.-
Vergütg. Heizgas	321 x " 2,70	= 867.-	1847 x " 2,70 = " 4.987.-
		RM 4930.-	RM 28.163.-

Schwerwiegender als der Verlust des Rückmethans an sich sind die zwangsläufig damit verbundenen Produktionseinschränkungen, weil die Ofen aus Mangel an Methan zurückgefahren werden mussten.

e) Neutralwäsche, Gebläse, Ausfrierung.

Im Betrieb der Neutralwäsche trat keine Störung ein. Um die in die Ansaugleitung der Gebläse durch den Gasstrom mitgerissenen Laugetropfen abzuscheiden, wurde unmittelbar vor den Gebläsen ein Abscheider eingebaut, der regelmässig in jeder Schicht entleert wird. Die Gebläse selbst werden bei jedem Stillstand durch Einblasen von Wasserdampf gereinigt. In den den Gebläsen nachgeschalteten Röhrenkühlern ist der Widerstand, der dem Gasdurchtritt entgegengesetzt wird, in stetem Wachsen, weil sich sehr viele neue Rostteilchen bilden, die abblättern und den Raum um die (vom Wasser innen durchflossenen) Kühlrohre verstopfen. Eine gründlichere Reinigung dieser Kühler ist technisch nicht möglich. Bei einer Neuberohrung, die wegen Mangel an Rohren zunächst unterbleiben musste, ist vorgesehen, die Reaktionsgase - der besseren Reinigung der Röhrenkühler wegen - durch die Rohre zu führen und diese von aussen mit Wasser zu kühlen.

Es haben wiederholt Störungen in dem CH₂Cl₂-Sole-Kreislauf stattgefunden, die sich darin äusserten, dass die umgepumpte Sole (gemessen durch Ringwaage) von ca. 12 cbm/Std. in kurzer Zeit auf 3 cbm/Std. abnahm. Diese Störung konnte in den meisten Fällen augenblicklich durch Ausschalten des Ammoniak-Tiefkühlers der CH₂Cl₂-Sole behoben werden, da in diesem Kühlereine Verstopfung durch Ausscheidung von Eis bzw. Hydraten vorlag. Durch Umpumpen von Methanol konnten die Hydrate in dem Kühler gelöst und die alte Umpumpmenge wieder erreicht werden. Das Wasser konnte auf verschiedenen Wegen in den Umpump des absolut trockenen Methylenchlorids gelangen:

- a) Beim Undichtwerden der Kupferrohre des Vorkühlers trat wasserhaltiges Kondensat aus dem unter höherem Druck stehenden Aussenraum des Kühlers in die Sole über,
- b) wenn durch einen Bedienungsfehler bzw. ein undicht gewordenes Absperrventil das Hochgefäss für die Methylenchloridsole statt mit trockenem Methylenchlorid mit feuchtem Auftaukondensat aus der Ausfrierung aufgefüllt wurde.

f) Druckdestillation

Die Betriebsmessabteilung hat zur Verbesserung und Vervollkommnung der Regelvorgänge einige neue Apparate eingebaut:

In die Heizedampfleitung der Chlormethyldestillation wurde ein Dampf-
mengenmesser der Fa. ^{b. Berlin, eingebaut, damit d. Heizdampfmenge,} Dr. Kröber, Treuenbritzen, die seither nur indirekt an der Menge des im Lutterkühlerablauf gemessenen Gesamtkondensates festgestellt werden konnte, direkt gemessen werden kann. Das Chlormethyl wurde seither aus der mit 7 atü arbeitenden Druckkolonne durch den Destillatregler über das Regelventil kontinuierlich in die Chlormethylkessel bei einem veränderlichen, zwischen 3 - 6 atü schwankenden Gegendruck abreguliert. Der Destillatregler arbeitete unter diesen Bedingungen sehr unstetig, weil sich die Durchflussmenge bei gleichem Querschnitt des Regelventils in Abhängigkeit von dem jeweiligen Gegendruck im Lagerkessel in gewissen Grenzen änderte.

Durch Einbau eines Gegendruckreglers (der Fa. Siemens, Berlin) in die Leitung zwischen Destillatregelventil und Lagerkessel wurde erreicht, dass durch das Destillatregelventil bei gleichem Ventilquerschnitt stets gleich grosse Mengen Chlormethyl bei konstantem Gegendruck strömten, wodurch der Regelvorgang der Destillatentnahme wesentlich vergleichmässigt wurde.

Der nach dem Grundsatz einer Flüssigkeitswaage arbeitende Flüssigkeitsstandanzeiger nach Pfeleiderer für das Zulaufgefäss zur Methylenchlorid-Kolonne versagte wegen Verschmutzung und Verstopfung der Flüssigkeitszuleitungen sehr oft. Durch Einbau eines Schwimmermanometers (Bauart Siemens, Berlin) als Flüssigkeitsstandanzeiger konnte wirksame Abhilfe geschaffen werden.

g) Seitenkettenchlorierung

In den beiden Apparaten wurden folgende Produkte verarbeitet bzw. erzeugt:

<u>Einsatz</u>		<u>Ausbeute</u>		
Produkt:	Menge kg	Produkt:	Menge kg	% d. Theorie
p-Xylol	234	p-Xylolhexachlorid	410	59,40
Reinxylool	1459	Xylylchlorid	1774	91,84
p-Xylol	131	p-Xylylenchlorid	176	81,68
p-Chlortoluol	261	p-Chlorbenzotrichlorid	435	91,57
m-Chlortoluol	22984	m-Chlorbenzotrichlorid	35654	85,32

h) Acetylchlorid-Apparatur

<u>Einsatz</u>		<u>Ausbeute</u>		
Produkt:	Menge kg	Produkt	Menge kg	% d. Theorie
Essigsäureanhydr.	62199	Acetylchlorid	88646	92,59
Thionylchlorid	76891	"	88646	87,38

III. Grössere Reparaturen

a) Kälteanlage S 55

Die Verschmutzung der Schwimmregler der 4 Linde-Verdampfer durch den schwarzen Eisenhydroxydschlamm des flüssigen Ammoniaks hat sehr stark nachgelassen, weil die Reinheit des verarbeiteten Ammoniaks sich wesentlich besserte.

In der NH_3 -Tiefkältemaschine für die Ausfrierung machte sich die Qualitätsverschlechterung des Schmieröls sehr unangenehm bemerkbar. Das seit her benutzte Tiefkühlöl mit einem Stockpunkt von -50°C konnte nicht mehr beschafft werden. Das mit einem Stockpunkt von -40°C gelieferte Öl führte zu Verstopfungen der Querschnitte der NH_3 -flüssig-Leitungen durch zähfliessende Ölreste, die sich durch die Ölabscheiderleitungen nicht mehr regelmässig und vollständig entfernen liessen. Diese Verstopfungen traten an den verschiedensten Stellen des NH_3 -flüssig-Systems auf u.a. auch in den NH_3 -flüssig-Zuleitungen zu den Tiefkühlern der Ausfrieranlage. Die Verdampfung des flüssigen NH_3 hörte aus Mangel an neu zufließendem NH_3 auf, die Kühlung setzte aus, sodass die Belastung der Chlorierungsöfen stark zurückgefahren werden musste, um zu verhüten, dass zu wenig ausgefrorenes Rundlaufmethan mit einem zu grossen Anteil nicht verflüssigter Reaktionsprodukte in die Öfen zurückkehrte.

Diese Verstopfungen konnten, sofern sie die Zuleitungen zu den Tiefkühlern betrafen, durch Anwendung folgender Gewaltmassnahme in kürzerer Zeit behoben werden: Der ausgeschaltete, zum Tauen gestellte Tiefkühler steht durch die Erwärmung der in ihm abgeschlossenen kleinen Menge flüssigen Ammoniaks auf $+25^\circ\text{C}$ unter einem NH_3 -Dampfdruck von ca. 10 ata. Wird nun durch Öffnen des NH_3 -flüssig-Ventils des Kühlers dieser Druck von 10 ata rückwärts auf die NH_3 -flüssig-Leitung gesetzt, so wird meistens der die Verstopfung verursachende Ölpfropfen in den Hochbehälter zurückgedrückt und die Zuleitung wieder freigelegt. Tritt die Verstopfung an anderen Leitungsteilen auf, so müssen diese durch Anwärmen freigemacht werden. Bei jedem Stillstand werden die einzelnen Teile der Anlage warm gefahren und die Ölabscheider gründlich entleert.

b) Leuchtgaszerlegungsanlage 1 (Süd)

Am Rohgasverdichter mussten in das äussere Schwungradlager neue Lagerschalen eingebaut werden. Die Lagerschalen des äusseren Pleuellagers waren heiss gelaufen und wurden ausgewechselt. Die Röhrenkühler der 2. und 3. Stufe wurden von der Wasserseite her undicht und ausgewechselt. Damit der Apparatführer den Wasserstand in der Druckwasserkolonne besser mitüberwachen und regulieren kann, wurden die Wasserstandsanzeige und die verlängerte Spindel des Regulierventils der Druckwasser-

turbine in die Nähe des Trennapparates gezogen. Die Abwasserleitung zwischen Druckwasserkolonne und Turbine war wiederholt durch das korrodierende, CO_2 -haltige Wasser durchgefressen worden und musste geschweisst werden. Eine korrosionsfeste silasierte Leitung wurde eingebaut.

Der Motor der Lauge-Umlaufpumpe am Laugeturm 1 wurde ausgebaut und ein neuer Motor mit verstärkter Kupplung eingebaut. Zur Kühlung der aus S 55 gepumpten, ca. 50° warmen Natronlauge wurde vor dem Einlauf in das Vorratsgefäß in S 56 ein eiserner, in der Leistung im Sommer allerdings nicht voll befriedigender, vorhandener Röhrenkühler eingebaut.

Im Trennapparat wurden im Laufe des Jahres (vgl. Zeittafel auf S.12) Verlagerungen des warmen Astes und des Hochdruck- N_2 -Teiles je viermal durch Tauen und Spülen mit Methanol bzw. Methylenchlorid und Methanol beseitigt. Der 1 ata- N_2 -Teil wurde dreimal getaut.

Die Leitung zum Ablassen des Kondensates aus dem warmen Ast wurde verlegt, damit diese in die Restgasleitung hinter der Messblende einmündet.

Am Hochdruck- N_2 -Verdichter wurden nacheinander die Kühlschlangen der 3., 4.- und 5. Stufe durch Korrosion auf der Kühlwasserseite (Rostpocken) undicht. Sie wurden nachgeschweisst.

Das N_2 -Vacuumgebläse war an Stopfbüchse und Antriebswelle sehr undicht geworden, sodass das Ersatzgebläse eingebaut werden musste. Die beiden Restgas-Sammelleitungen zum Gaswerk bzw. zur Generatorgasanlage wurden mit Rücksicht auf den höheren Restgasdurchsatz bei Inbetriebnahme der neuen Leuchtgaszerlegungsanlage 2 (Nord) von 75 auf 125 mm l.W. verstärkt.

Der alte 50 cbm-Gasometer wurde abmontiert und dem Frigenbetrieb F 18 zur Verfügung gestellt.

c) Chlorierung

Die Porzellanringfüllung der Mischer und Öfen musste wegen starker Zunahme des Widerstandes durch Verrussen und Verbacken mit abgediebnem Kohlenstoff verschiedentlich erneuert werden.

Mischer 3 und 4 wurden fünfmal, Mischer 5 viermal, Mischer 6 und 7 einmal entleert, die alte Füllung mangels neuer Ringe gewaschen und wieder verwendet. In den Mischern 3, 4 und 5 trat ein derartiger Temperaturanstieg auf, dass sie teils in den Rosten, teils an einzelnen Stellen der Wand (durch die Einwirkung des Chlors auf das Eisen) durchbrannten und ausgewechselt werden mussten.

Bei den Öfen 3, 4 und 5 wurden die Nachchlorierer jeweils zweimal, bei 6 und 7 einmal entleert und teils mit gewaschenen, teils mit neuen

35er Ringen gefüllt. Bei diesen Öfen wurden auch einmal die gesamten Einbauten erneuert, die - wie das Kreuz und das Diffusorrohr - durch Abplatzen des Betons von der Eiseneinlage und durch Wärmerisse im Beton stark beschädigt waren oder - wie der mit der betonierten Ofenwand bzw. der Auflage durch Kohlenstoff festverbackene Betonrost - durch die beim Ausbau erforderliche Gewaltanwendung zu Bruch gingen. Bei Ofen 3 platzten Betonrandstücke von der Deckelunterseite ab. Der Beton wurde ganz entfernt und der Deckel ohne Beton wieder aufgesetzt. Der Gusskühler von Ofen 4 wurde zur Entfernung der Widerstand hervorriefenden Flugstaubablagerungen aus dem Ofen mit warmem Wasser solange gespült, bis dieses klar ablief. Die Dichtungen des Kühlers litten dadurch nicht. Ofen 8 wurde von den Zuleitungen des Ofens 7 abgehängt und mit provisorischen Leitungen und Staurändern, die nördlich der Schalttafel montiert wurden, unabhängig dazugeschaltet.

d) Alte Salzsäure-Absorption S 55

Am Turm 2 ist der Steinzeugdeckel über dem Flansch gerissen. Turm 1 wurde mit Turm 3 kurzgeschlossen, sodass Turm 2 durchrepariert werden konnte. Dabei zeigte es sich, dass auch der obere Hostalitschuss am oberen Flansch auf ca. 1/9 seines Umfanges gerissen war, sodass ein Reserveschuss eingebaut werden musste. Am unteren Hostalitschuss wurde die obere Dichtfläche abgedreht und neue Hostalitplättchen aufge kittet. Die nördliche, kleine 2,5 m² Steinzeugschlage war am Einlauf-Verteilungsstück undicht; sie wurde mit asplitierten Binden repariert.

Neue Salzsäure-Absorption S 70

Am Turm A wurde der durch einen Riss undicht gewordene Steinzeugdeckel ausgebaut und ein Steinzeugdeckel neuer Bauart mit einem zentralen (nicht mehr exzentrisch angebrachten) Gasaustrittsstutzen eingebaut. Wegen starker Undichtigkeit zwischen Sandstein-Unterteil und unterem Hostalitschuss wurde der ganze Turm abgebaut. Es wurde ein ca. 60 cm langer Sprung im oberen, nach innen abgeschrägten Teil des silasierten Sandstein-Unterteiles festgestellt; ausserdem war der untere Hostalitschuss am unteren Flansch stark mit Rissen durchsetzt. Der Reserveturm aus neuem Unterteil und reparierten, innen mit Hostalitplättchen ausgekleideten Hostalitschüssen wurde aufgebaut und eingeschaltet.

Der am 21.10.41 zur Reparatur der undichten Hostalitschüsse ausgeschaltete Turm A2 wurde wieder zusammengebaut. Die reparierten Hostalitschüsse wurden von innen an ihrer gemeinsamen, mittleren Flanschstelle mit einem (durch Quarzmehl verlängerten) Asplitkitt zusammengekittet, weil ihre Tropfnasen, welche die an den Wänden herabrieselnde Flüssigkeit von der Flanschstelle fernhalten sollen, so morsch waren, dass sie bei der Reparatur entfernt werden mussten.

Der Turm erhielt erstmals anstelle eines Steinzeugdeckels einen gegen Temperaturschwankungen unempfindlichen eisernen Deckel, der auf der Innenseite silasiert und darüber mit Hostalitplättchen bzw. am Flanschrand mit Hostalitwinkelsteinen ausgemauert ist. Die eisernen Stützen sind durch eingekittete Hostalitbüchsen säurefest geschützt.

Am Turm A 3 platzte trotz der Isolierung durch einen Holzbau bei -13°C während eines Stillstandes der Steinzeugdeckel. Auch der neu aufgelegte Deckel erlitt beim Anziehen der letzten Schraube infolge Temperaturspannungen im Steinzeug einen Sprung, obwohl er ^{sich} vorher mit aller Vorsicht in einem Raum von der Lagertemperatur im Freien auf Raumtemperatur erwärmen konnte. Der 2. Ersatzdeckel hielt dann der Beanspruchung stand. Der Steinzeugdeckel des Turmes A4 riss über dem Flansch. Zur Vornahme der Reparatur musste die Turmreihe A abgeschaltet und der Betrieb mit 3 Öfen (5, 6, 7) über die alten Türme in S 55 weitergeführt werden. Da die isolierte Wasserleitung von der Wasserpumpe in S 55-Süd über die Brücke nach S 70, durch die das Berieselungswasser auf die Türme aufgegeben wird, im scharfen Frost einfror, wurde sie mit einer beige packten Dampfleitung versehen und zusammen einisoliert.

Nach Inbetriebnahme der B-Reihe (2714.42) ergab sich die Notwendigkeit, diese Wasserleitung von 50 auf 80 mm l.W. zu erweitern, damit die Endtürme der A- und B-Reihe vor allem in den heissen Sommermonaten bei nachlassendem Druck im Wasserleitungsnetz mit genügend Wasser versorgt werden konnten.

Am Turm B 2 ist der Säureeinlaufstützen des Steinzeugdeckels abgerissen. Er wurde mit Hohesan angekittet, mit Asplitkitt aussen überspachtelt und durch eine Eisenlasche fest mit dem Deckel verbunden.

Der zweite Salzsäure-Lagerkessel Nord mit 50 cbm Fassungsvermögen wurde an die Säureauslaufleitung der B-Reihe angeschlossen. Dieser Kessel war innen mit Oppanol ORG-Folie ausgeklebt. Vier Monate (19.8.42) nach Inbetriebnahme traten an der Oppanolauskleidung schwere Schäden auf. An etwa 25 Stellen hatten sich grosse Blasen in den Oppanolzellen gebildet. Durch einen Facharbeiter der Harzer Achsenwerke wurde die Auskleidung repariert. Die Blasen wurden aufgestochen, die Oppanolreste bis zum Rand entfernt, die blanken Eisenstellen mit Klebemittel bestrichen und Flicker aufgeklebt, deren Ränder mit der alten Auskleidung verschweisst wurden.

e) Neutralwäsche und Gebläse

Der Motor des Gebläses 1 (Süd) erhielt nach einem Stromausfall beim Wiederanstellen Lagerschaden. Im Rollenlager war der Käfig zerbrochen, sodass ein neues Lager eingebaut werden musste. Beim Aufsetzen des Motors auf die Grundplatte riss ein Glied des Kettenzuges, der Motor schlug

hart auf, zwei Gussfüsse erhielten Risse, die ausgekreuzt, elektrisch geschweisst und glattgehobelt werden mussten. Da das Motorlager gegen Gebläsestufe 2 Heultöne hervorbrachte, wurde das Gebläse 1 gestellt und Gebläse 2 in Betrieb genommen. Dessen Motor war von SS Nürnberg auf Ölschmierung umgebaut worden, weil sich die Fettschmierung des Lagers bei dieser Beanspruchung nicht bewährt hatte.

Gebläse 1 wurde vollkommen überholt: Das saugseitige Lager der Stufe 1 wurde neu ausgegossen, sämtliche Kupfer-Lamellendichtungen wurden von der Firma Jäger, Leipzig, in die einschraubbaren Reserveeinsätze neu eingestemmt, die Glyzerin-Abdichtungen (Büchsen mit Kolbenringen auf der Welle) und die Endabdichtungen wurden erneuert. Das der Kupplung mit Gebläsestufe 2 benachbarte Kugellager des Motors und das daran anschliessende Rollenlager wurden ausgewechselt.

Bei Gebläse 2 lief das motorseitige Lager der Stufe 1 heiss; ein neues Lager wurde eingepasst. Beim Motor war das Längslager defekt. Die beiden Wälzlager waren kaum angegriffen, dagegen war der Käfig des Kugellagers gebrochen, sodass sich die Welle axial verschieben konnte.

Die den Gebläsen nachgeschalteten beiden Gaskühler zeigten (jeder für sich 1,20 m WS) zusammen 2,40 m WS Widerstand, da die Röhrenkühler auf der Aussenseite überall mit Rostschilben bedeckt waren. Im Gaseingang (Unterteil) von Kühler A 1 waren die Schilben besonders stark im Gasraum zusammengerutscht. Zur Verringerung des Gaswiderstandes wurden zwei neue Kühler eingebaut. Die alten Kühler werden neu bohrt.

Die häufigen Reparaturen der Gebläse sind wohl in erster Linie darauf zurückzuführen, dass sie mit einem Enddruck von 10 m WS betrieben werden müssen, obwohl sie nur für einen Höchstdruck von 8 m WS gebaut sind. Dieser höhere Gegendruck ist durch die Überlastung der Öfen und Ausfrierung zwangsläufig herbeigeführt worden.

f) Ausfrierung

Der Vorkühler A wurde in der Mitte des Kupfermantels an verschiedenen Stellen undicht und musste durch Auflöten von Flickern aus Kupferblech wiederholt gedichtet werden.

Der untere Mantelrand des Mittelkühlers-A-Süd ist an mehreren Stellen undicht geworden. Der von unten über das Mantelblech geschobene Falz aus Kupferblech, der durch (von oben eingelaufenes, flüssiges) Zinn mit dem Mantel gasdicht verbunden war, ist durch die Sprengwirkung von Wasser/Eis beim Tauen und Kühlen an vielen Stellen in erbsengrossen Blasen aufgeplatzt. Der alte Falz wurde abgelötet, die Zahl der Kupfernieten im Zargenrand zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit von 8 auf 36 erhöht und ein neuer verzinnter Kupfersatz eingelötet.

Im Mantel des Mittelkühlers-A-Nord wurde die mittlere Rundnaht undicht. Sie wurde mehrmals nachgelötet und zuletzt zur Kelchnaht aufgeweitet und mit Zinn ausgegossen. Der Gaseingangsschieber zum MK-Nord erhielt eine neue Spindel und eine neue Führungsmutter im Schieberkeil. Die beiden Auftaukondensat-Sammeltöpfe wurden ganz erneuert, weil die Gefässe und die Heizschlangen stark angegriffen waren.

Der Heiztopf zum Anwärmen des flüssigen NH_3 im Tiefkühler-A-Süd mittels Heizdampf (zum Tauen des Kühlers im Gasteil) wurde undicht, sodass gelöstes NH_3 im Heizdampfkondensat nachgewiesen werden konnte. Von der im Bau befindlichen neuen Ausfrierung B wurde der Heiztopf von Tiefkühler-B-Süd abgenommen und in Tiefkühler-A-Süd eingebaut.

Im Gas-Ausgangsschieber des TK-A-Nord musste die Spindel ausgewechselt werden, weil sie im Schieberkeil abgerissen war. Die beiden Filter in den Ablaufleitungen des Ausfriersammelgefässes zur Pressgaspumpe wurden geöffnet; sie waren mit Eis, Hydraten und Rost verstopft. Neue Bronzedraht-Siebe wurden eingebaut. Im CH_2Cl_2 -Sole-Kreislauf wurde eine neue Anwärmeschlange eingebaut, da bei der defekten, alten Schlange Methylchlorid mit dem Kondenswasser des Anheizdampfes verloren ging.

Der kleine Pressgaskompressor mit 30 cbm/Std. Ansaugleistung wurde demontiert, da das Pleuellager ausgeschlagen und der Kreuzkopfbolzen oval abgenutzt war. Der letztere wurde abgedreht und in eine neue Büchse eingepasst. Solange die Reparatur dauerte, wurde der neu aufgestellte grosse Pressgaskompressor mit einem stündlichen Ansaugvolumen von 350 cbm und einem nachgeschalteten ca. 2 cbm grossen Windkessel in Betrieb genommen (25.9.42).

Um den Platz für die noch neu aufzustellenden neuen Kältemaschinen zu gewinnen, wurde der kleine Pressgaskompressor abgebaut und nördlich des grösseren Kompressors wieder aufgestellt.

g) Druckdestillation

Die Blase der Chlormethyl-Kolonne A 1 wurde an 3 Stellen des 10 mm starken V2A-Bodens, in unmittelbarer Nähe des eingeschweissten Heizdampf-Einleitungsrohres für die innere Heizschlange, durch Spannungsrisse undicht. Die Blase wurde zur Reparatur ausgebaut und die Blase der abgebauten, ehemaligen CH_3Cl -Druckdestillationskolonne 2 (mit 1 inneren Heizschlange von 2,5 qm) eingebaut. Es wurde versucht, in den V2A-Boden der ausgebauten Blase neue V2A-Rohre einzuschweissen. Dabei traten jedoch neue Risse in dem V2A-Material auf, sodass nach einer Besichtigung des Schadens durch Ingenieure der Firma Krupp, Essen, beschlossen wurde, die Blase in deren Werkstätte zur Reparatur zu

geben. Dort wurde der waagerechte, flache Teil des V2A-Bodens, aber ohne Kreppe, erneuert. An der Kolonne selbst wurde zweimal der Kopfkonus ausgebaut, damit die im Rücklaufverteiler liegenden Ringe entfernt und die unterhalb des obersten Rostes fehlenden 8 - 10 cm loer-Porzellanringe wieder nachgefüllt werden konnten.

Im Lutterkühler wurden nacheinander 12 eiserne Rohre (von insgesamt 196 Rohren) undicht und durch Stopfen verschlossen. Der Kühler wurde zur gründlichen Überholung vorübergehend ausgeschaltet und während dieser Zeit der Lutterkühler der ehemaligen CH_3Cl -Kolonne 2 mittels Paßstücken eingeschaltet.

Im Destillatkühler wurde 1 Rohr von 72 Rohren an einer punktförmigen Stelle undicht (Materialfehler). Während der Reparatur lief das Chlormethyl ohne Kühler in den Lagerkessel.

Im Chlormethyl-Verdampfer wurden kurz nacheinander 2 Rohre dicht oberhalb des unteren Rohrbodens von innen nach aussen (vermutlich durch Korrodierende Bestandteile des Heizdampfes wie CO_2 , O_2) undicht. Alle 19 Rohre wurden erneuert (17 aus Eisen, 2 versuchsweise aus V2A) und diese durch von unten in den Dampfraum der Einzelrohre eingeführte Röhrchen über eine Sammelleitung nach aussen entlüftet. Diese Entlüftung wird von Zeit zu Zeit betätigt, um Gaspolster zu entfernen. Die als Flüssigkeitsstandanzeige des Zulaufgefässes 1 zur CH_3Cl -Kolonne eingebaute Pfeleiderer-Waage wurde von der Firma Kuhlmann, Offenbach, umgebaut und neu geeicht.

In der Blase der Methylenechlorid-Kolonne A 2 wurde die eine (südlich orientierte) der beiden Heizschlangen von 2,5 qm Heizfläche undicht. Zur Reparatur musste die Kolonne abgebaut werden. Von der Füllung der 4 oberen Schüsse (Verstärkersäule) fehlten ca. 12 cm, bei den 4 unteren Schüssen (Abtriebssäule) 15 cm. Die loer-Porzellanringe waren braunschwarz verfärbt. Sie wurden zur Reinigung mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und anschliessend gut getrocknet. In der Blase fanden sich auf dem Boden direkt unter den Heizschlangen ca. 30 l eines schwarzen, trockenen Rückstandes. Die korrodierte, undichte Stelle der Heizschlange lag dicht über dem Boden in dem Rückstand, der an dieser Stelle fest aufgebrannt war. Die Reparatur erfolgte so, dass das alte, noch mehrere Spannungsrisse aufweisende V2A-Rohrstück herausgeschnitten und ein neues V2A-Rohr elektrisch eingeschweisst wurde.

Die Blase wurde sorgfältig gereinigt und das die Ansammlung von Schwebestoffen begünstigende, von unten als Blasenablauf eingeführte Standrohr ausgebaut, damit kein toter Absitzraum für Rückstände mehr vorhanden war.

Die Kolonne wurde wieder aufgebaut, musste aber nach wenigen Tagen nochmals abgebaut werden, weil die Gesamtkondensatmenge wegen Stauung im Lutterkühler nicht über 2000 kg/Std. gesteigert werden konnte. Auf dem Zulaufverteiler fanden sich loer-Porzellanringe, die durch die auf dem unteren Rost der Verstärkersäule liegenden 15er-Ringe und den Rost selbst durchgefallen waren. Ein Teil blieb auf dem Rost liegen und versperrte dessen freien Querschnitt. Daraufhin wurde der Aufbau der Füllung über dem Rost geändert. Über dem Rost wurden von unten nach oben 7,5 cm in dichter Packung liegende 25er-Porzellan-Berlsättel, darüber 7,5 cm der 15er-Porzellan-Berlsättel und dann die eigentliche Füllung der loer-Porzellanringe über dieser Unterlage aufgeschüttet. Der Abschluss gegen den oberen Rost erfolgte in umgekehrter Reihenfolge. Der 4. Schuss von unten hatte unter dem oberen Flansch einen senkrechten Riss von 8 cm Länge, der überschweisst wurde. Die Kolonne zeigte bei 3000 kg/Std. Gesamtkondensat noch nicht die richtige Temperaturverteilung, weil möglicherweise die als Abschluss unter und über den Rosten eingebauten Sattelfüllkörper die Randgängigkeit der Kolonne vergrößert hatten. Es wurden deshalb die 15 cm-Sattelfüllkörper unterhalb der beiden oberen Abschlussröste wieder ausgebaut und durch loer-Porzellanringe ersetzt (18.3.42). Da die Trennwirkung der Kolonne immer noch nicht befriedigte, wurde der Zulaufverteiler in der Mitte der Kolonne nachgesehen und festgestellt, dass sich dieser (wohl durch ein Nachlassen des Spannrings) schief gestellt hatte und voller loer-Porzellanringe lag. Nach Beseitigung dieser Störung arbeitete die Kolonne wesentlich besser, aber immer noch nicht mit der vollen Trennschärfe wie vorher.

Im Lutterkühler wurden im Verlauf des Jahres 10 undichte V2A-Rohre erneuert und bei 6 Rohren die undichten Walzstellen im Rohrboden nachgewalzt.

h) Drucklose Destillation

Der V2A-Heizkörper der Blase 1 wurde 7-mal ausgebaut und an insgesamt 19 verschiedenen, undichten Stellen elektrisch nachgeschweisst. Nachdem auch der Verteilerkopf für den Heizdampf undicht geworden war, wurde ein neuer Verteilerkopf angefertigt und mit den alten V2A-Heizschlangen verschweisst.

3413 22/19

Die Kolonne wurde wegen schlechter Trennwirkung entleert und statt der 25er-Ringe mit 15er-Ringen neu gefüllt. Der Destillatkühler erhielt 4 neue $\frac{1}{2}$ Schlangenbündel und statt der gusseisernen Spitze, in die am Gasaustrittsstutzen ein grosses Loch gefressen war, eine neue schmiedeeiserne Spitze eingebaut.

An der Blase 2 wurde die Lötnaht des Heizschlangendeckels undicht. die verzinnzte Kupfer-Heizschlange wurde ausgebaut und der Reserve- deckel mit einer V2A-Heizschlange eingebaut. Der untere Kasten des Lutterkühlers wurde mitsamt den Kühlschlangen ausgewechselt. Im Destillatkühler musste die undichte Bleischlange gründlich überholt werden.

In der Blase 4 (Narkosechloroform-Destillation) musste die kupferne Heizschlange, die an einer für die Reparatur ungünstig gelegenen Stelle undicht wurde, in der Nähe des Kondenswasser-Ablaufes (Mitte Boden) um ca. 60 cm gekürzt werden, damit die Reparatur durchgeführt werden konnte.

i) Methanolveresterung

Die HCl-Verteilungsleitung vor den Kontaktgefässen, die durch Kondensatbildung auf der Sohle der Rohre stark angegriffen war, ist in gummierten Rohren neu verlegt worden. Der gummierte Flüssigkeitsabscheider wurde aus Sicherheitsgründen wieder eingebaut.

Am Kontaktgefäss 1 war im Eisenmantel ca. 20 cm unterhalb des Gefässflansches eine starke Undichtigkeit (durch Anfressung von innen her) aufgetreten. Ein ca. 30x50 cm grosses, 3 mm starkes Eisenblech wurde von aussen elektrisch aufgeschweisst und die korrodierte Gefässwand von innen (nach Entfernung der beiden Lagen in Asplitkitt vermauerter, aber in den Fugen undicht gewordener Plättchen) durch Auftragschweissung wieder hergestellt und danach die 2 Lagen Plättchen wieder aufgemauert (17.6.42). Nach 4 Monaten traten unterhalb des Flansches wiederum Anfressungen auf. Das Gefäss wurde zur Reparatur ausgebaut und ein neu ausgemauertes Gefäss eingebaut (20.10.42). Die auf der Unterseite mit Hostalitplättchen ausgekleideten, silasierten Eisendeckel der Kontaktgefässe 2 und 3 wurden undicht und ausgewechselt.

Das Kontaktgefäss 3 musste ebenfalls zur Reparatur ausgeschaltet werden, da der eiserne Mantel unterhalb des Gefässflansches ringsum in einer Breite von ca. 40 cm stark korrodiert war und viele grössere Löcher aufwies. Dieser Teil des Gefässmantels wurde herausgeschnit-

ten und in der Hauptwerkstätte ein neues Mantelstück eingeschweisst. Auch das Kontaktgefäß 4 zeigte unterhalb des Gefäßflansches im Mantel und am Deckel solche Undichtigkeiten, sodass ein neues Gefäß mit Deckel eingebaut werden musste.

In den Gefäßen wurden 8 defekte Hostalitkruze durch solche der neuen Bauart mit Kordelgewinde ersetzt. Der Einbau der neuen Kreuze mit Kordelgewinde erfolgt (auf Vorschlag des Maurers Kauifer der Bauabteilung) in viel kürzerer Zeit, da das lästige Zusammenkitten des Kreuzschafes in einer Kittmuffe mit geringerer mechanischer Festigkeit damit fortfällt.

1 Methanolverdampfer wurde ersetzt.

Die Wasserwaschkolonne 4 (2 Hostalitschüsse aus Glasgospinstmatte gefertigt) wurde abgebaut, da sie an den aufgewickelten Flanschen stark undicht war. Eine neue Kolonne aus 2 Hostalitschüssen, die innen mit Hostalitplättchen ausgekleidet waren, wurde aufgebaut. Die 4 Tauchverschlüsse der Wasserkolonnen wurden auf 200-cm-Tauchtiefe erhöht. Die Hostalit-Leitung von den Waschtürmen zu dem Lauge-turm wurde erneuert.

Da die Natronlauge-Kolonne im Unterteil stark undicht war, musste sie abgebaut werden. Dabei ergab sich von oben nach unten folgendes Bild: Schuss 1: Die 25er-Kohlenstoff-Ringe und der Kohlenstoff-Rost waren gut erhalten und konnten wieder verwendet werden. Im Schuss 2 war das Gusseisen durch Säure stark korrodiert; er wurde verworfen. Die Ringe waren unverändert. Der Schuss 3 war bis 1 m über den unteren Flansch mit Kohlenstoff-Plättchen ausgemauert. Die Fugen aus Asplit-A-Kitt waren ausgewaschen, die Kohlenstoff-Ringe teilweise durch Oxydation zermürbt. Schuss 4 (Unterteil): Die Kohlenstoff-Plättchen der Ausmauerung waren stark beschädigt, die Kittfugen ausgewaschen, die Bodenplättchen losgelöst, der Flansch stark korrodiert. Zum Neuaufbau der Kolonne mussten bis auf den obersten Schuss neue Schüsse verwendet werden. Das Natronlauge-Gefäß wurde an der Nietung undicht. Das Mantelblech mit der senkrechten, undichten Nietreihe wurde herausgeschnitten und ein ca. 80 cm breites Stück Kesselblech eingeschweisst. Am 60 m² Wasserkühler wurde ein neuer Gaseingangsstutzen elektrisch eingeschweisst. Im Mantelblech sind unter diesem Stutzen durch Korrosion starke Riefen entstanden, sodass zur Verstärkung des Materials von aussen - da von innen wegen der Rohre nicht zugänglich - starke Schweissraupen aufgesetzt wurden. Im Laufe des Jahres wurden in dem 60 m² Wasserkühler 18 Rohre, in dem 22 m²-Wasserkühler 11 Rohre, die undicht waren, durch neu eingewälzte Rohre ersetzt.

Die Umlaufpumpe der H_2SO_4 -Kolonne musste ausgebaut werden, damit die ausgelaufene Welle ersetzt werden konnte. Die Schwinghebelpumpe zum Dosieren der Schwefelsäure für die Glockenbodenkolonne war so verbraucht, dass sie nicht mehr repariert werden konnte. Als Ersatz wurde eine eiserne Zentrifugalpumpe kleiner Leistung eingebaut, welche die Säure auf ein mit Überlauf versehenes Hochgefäss pumpt, aus dem diese über ein Schauglas sichtbar und geregelt auf die Glockenbodenkolonne abfließt.

Der Drehkolbenmesser für das in die Frischmethan-Leitung überströmende Chlormethyl wurde vollständig überholt. Die Schutzsiebe waren durchgefressen und Teile davon hatten sich um die Walzen gewickelt. Alle 4 Kugellager wurden erneuert und die Walzen wieder leicht gangbar gemacht. Vor und hinter dem Messer wurden Spitzsiebe (Gelochte Kegel mit 9 mm Löchern, darüber Messingdrahtgewebe) eingebaut, die zur Reinigung leicht ausgebaut werden können.

k) Chlormethylkompression und -Lager

Keine grösseren Reparaturen.

l) Lager und Abfüllung in S 57:

Der Aluminium-Kesselwagen Frankfurt 556637 wurde öfters zum Transport von technischem Methylenchlorid benutzt, das aus 60 Gew.% CH_2Cl und 40 Gew.% Chloroform-Rückstand bestand. Während in der kälteren Jahreszeit kein Angriff des Produktes auf das Aluminium festzustellen war, kam im Sommer der Kesselwagen mit einem sauren, schwarzen, zähen Rückstand zurück, der auf die Bildung von Aluminiumchlorid aus abgespaltenem Chlorwasserstoff und Verharzung des Produktes zurückgeführt werden musste.

Bei dem Wifo-Wagen Erfurt 906037 war der Angriff des Produktes auf das Aluminium so stark, dass der Mittelteil des Kessels fast völlig zerstört war. Seitdem wird dieses Chloroform-Rückstand enthaltende Produkt nur noch in eisernen Behälterwagen befördert.

m) Seitenkettenchlorierung

Die Nickel-Kühlschlange des Reaktionsgefässes Nord war verschiedene Male undicht. Sie musste teils nachgeschweisst, teils durch Herausschneiden der porösen alten Röherteile und Einschweissen eines neuen Nickelrohres repariert werden.

n) Acetylchlorid-Apparatur

Im Sommerhalbjahr reichte bei dem wärmeren Kühlwasser die Kühlfläche des Liebigkühlers nicht aus. Es wurde zusätzlich ein Röhrenkühler aus Blei zur Verstärkung der Rücklaufwirkung für die Kolonne eingebaut. Dieser Röhrenkühler musste auf dem oberen Rohrboden zur Behebung von Undichtigkeiten, die Wassereintrüche in die Apparatur (Thionylchlorid, Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid werden dabei zersetzt) und Fehlansätze zur Folge hatten, einige Male nachgelötet werden.

o) Gebäude

S 55: Am 1.8.42 wurde der Aufzug der Firma Stahl, Stuttgart, für 10 Personen bzw. 1500 kg Tragkraft in Betrieb genommen. Der Dampfeintritt an der Nordwestecke (alte HCl-Absorption) wurde beseitigt und ein neuer Dampfanschluss von der auf der Rohrbrücke östlich S 55 verlaufenden Ringleitung an der Nordostecke geschaffen.

S 56: Die Trennmauer zwischen Süd- und Nordteil des Gebäudes wurde abgetragen, nachdem sowohl südlich als auch nördlich der Mauer Schutzwände aus Holz errichtet worden waren, um den Mörtelstaub beim Abbruch von den laufenden Maschinen der Altanlage und der Montage der Neuanlage fernzuhalten.

IV. Genehmigte, in der Ausführung begriffene Neuanlagen

S 55: Der Aufbau der neuen Ausfrieranlage B wurde fortgesetzt und mit den Isolierungsarbeiten begonnen. Die zweite Tiefkältemaschine wurde fertig montiert.

S 56: Die Montagearbeiten an der neuen Leuchtgaszerlegungsanlage wurden zu Ende geführt und die Anlage am 3.10.42 (in Anwesenheit des Herrn Montageinspektors Mayer, der Firma Linde, Hollriegelskreuth) angefahren. Beim Fahren der Anlage stellten sich verschiedene Mängel heraus, von denen die folgenden nicht durch eigene technische Mittel behoben werden konnten, sondern grundsätzliche apparative Abänderungen erforderlich machten (Pos.Nr. vergl. Schema 48487 und 50260 von Anlage H 190 der Firma Linde):

- a) Die C₂H₄-Säule (15) zeigte einen zu grossen Widerstand, sodass sie vor allem im Querschnitt des Unterteiles vergrössert werden muss.
- b) Der N₂-Gegenströmer (19) war viel zu klein bemessen. Er zeigte nach kurzer Betriebszeit erheblichen Widerstand (Druckdifferenzen zwischen Eingang und Ausgang bis zu 5 Atm.) und Verstopfungen. Es muss ein neuer Gegenströmer mit einem mehrfach vergrössertem Querschnitt und geringem Widerstand eingebaut werden.

c) Das Kondensat in dem C_2H_4 -Abscheider (5) aus dem warmen (1) und kalten (2) Ast des Rohgasgegenströmers enthält Hydrate von höheren Kohlenwasserstoffen unter Druck gelöst, welche sich nach der Entspannung über Regulierventil R 1 ausscheiden und die Leitungsquerschnitte verengen. Abhilfe: Das Kondensat des warmen Astes (1) wird gesondert aufgefangen und in das Restgas entspannt. Das Kondensat des kalten Astes (2) läuft allein in Abscheider 5 und wird unmittelbar hinter R 1 über ein keramisches Filter (16) geführt, um die Hydrate festzuhalten. Das Filter muss nach Anwachsen seines Widerstandes auf 1,5 atm. durch warmen, trockenen Stickstoff gespült werden.

d) Das flüssige Methan aus dem Sumpf der Methansäule (10) sollte über den CH_4 -Verdampfer (3) auf die Säule (15) ohne Regulierventil aufgegeben werden, was nur unter starken Belastungsschwankungen in den CH_4 -Querschnitten möglich war. Durch den Einbau eines neuen Regulierventils R 8a zwischen Säule (10) und Verdampfer (3) wird Abhilfe geschaffen.

e) In die 200 ata-Hochdruck- CH_4 -Leitung muss zwischen dem Regulierventil R 7 und CH_4 -Gegenströmer (13) ein Sicherheitsventil eingebaut werden.

f) Im H_2 -Teil des kalten Astes (2) muss eine Undichtigkeit beseitigt werden. Der Wasserstoff wird durch das unter etwas höherem Druck stehende Rohgas verunreinigt.

g) Die beiden CH_4 -Austrittsleitungen (CH_4 -Erzeugung und CH_4 -entspannt im Kreislauf des Kompressors) müssen ausserhalb des Trennapparates vertauscht werden.

Im Verlauf des weiteren probeweisen Fahrens erwies es sich als unmöglich, mit dem 20 atm- N_2 -Kompressor genügend flüssigen Stickstoff zu erzeugen, weil die dem Druck von 20 atm zugeordnete Verflüssigungstemperatur meist nicht erreicht wurde. Ausserdem traten nach wenigen Stunden in den N_2 -Leitungsquerschnitten durch mitgeführtes Öl und Wasser solche Widerstände auf, dass der Druckaufall bis zu der Entspannung des Stickstoffes im Trennapparat durch Regulierventil R 9 unerträglich hoch wurde. Linde schlug vor, den N_2 -Kompressor mit 22 atm zu lassen, einen wirkungsvolleren Ölabscheider hinter dem Kompressor einzubauen und den Widerstand des Gegenströmers (9) durch Einbau eines grösseren Gegenströmers auszuschalten (vergl. b). Die Versuche, die Anlage zu fahren und die Mängel klar zu erkennen, wurden bis Jahresende fortgesetzt. Die Anlage wurde am 15.1.43 abgestellt und Linde für den Umbau des Trennapparates freigegeben.

S 58: Die Firma Donges, Darmstadt, montierte im Sommer die Bühnen für den Neubau der Methanolveresterung. Mit dem Einbau einzelner Apparate in die Bühnen wurde Anfang Dezember begonnen.

V. Kalkulationen

s. nächste Seite

BAG	Target
3413	22/19

46
34

a) Gestehpreise 1942

	I. Quartal		2. Quartal		3. Quartal		4. Quartal		1 9 4 2						
	Mat.	Spes.	Gest.	Mat.	Spes.	Gest.	Mat.	Spes.	Gest.	Mat.	Spes.	Gest.			
CH ₂ Cl ₂ techn.	24.51	12.31	36.82	23.79	11.60	35.39	24.09	12.17	36.26	24.14	13.84	37.98	24.15	12.43	36.58
" 98/100 %	24.44	13.89	38.33	23.82	12.93	36.75	24.23	13.82	38.05	24.31	15.80	40.11	24.18	14.10	38.28
CH ₃ Cl techn. rein	25.07	12.94	38.01	23.71	12.11	35.82	24.14	12.93	37.07	23.37	14.80	38.17	23.99	13.28	37.27
" " Rickst.	24.49	11.28	35.77	23.70	10.71	34.41	24.09	11.18	35.27	23.98	12.64	36.62	24.02	11.39	35.41
" rein med.	46.47	17.91	64.38	45.21	14.68	59.89	50.79	19.09	69.88	48.77	16.60	65.37	47.77	16.89	64.66
CH ₄ (Linde) % cbm	5.45	12.74	18.19	5.61	11.65	17.26	5.67	11.58	17.25	2.77	17.60	20.37	4.86	13.41	18.27
CH ₃ Cl aus CH ₃ OH	24.70	9.78	34.48	24.10	10.57	34.67	24.74	10.27	35.01	24.09	9.75	33.84	24.40	10.10	34.50
Solaesthin	-	-	-	-	-	-	48.54	19.11	67.65	-	-	-	48.54	19.11	67.65
Methylenchlorid HN	44.03	1.-	45.03	42.91	1.-	43.91	45.68	- .87	46.55	47.16	- .67	47.83	44.29	- .92	45.21

c) Rohmaterialaufwand und Spesenvolumen in den Jahren 1938 - 1942

	1938	1939	1940	1941	1942
Urproduktion jato	5981	7755	9175	10442	9810
Material RM	903560.-	1307656.-	1524916.-	1757565.-	2058165.-
Spesen "	889040.-	1194725.-	1381861.-	1606197.-	1641738.-
Gesamt RM	1792600.-	2502381.-	2906777.-	3363762.-	3699903.-

d) Aufwand an Lohnstunden und Energiemengen für je 100 kg Chlorierungsprodukte

	1938	1939	1940	1941	1942
Lohnstunden	0,82	0,76	0,66	0,64	0,66
Maschinist. Std.	0,47	0,23	0,27	0,25	0,29
Dampf t	0,32	0,28	0,30	0,28	0,26
Kraftstrom kWh	80,47	69,00	58,97	47,88	66,03
Lichtstrom "	1,70	1,02	0,17	0,18	0,22
Luft cbm	10,38	15,80	8,62	17,57	17,23
Mainwasser "	35,78	21,25	19,31	17,88	24,68
Reinwasser "	0,07	0,09	0,12	0,09	0,09
Leuchtgas "	7,65	7,11	6,92	4,82	5,61

Die Erhöhung des Kraftstrombedarfes im Jahre 1942 ist auf die Einschränkungen der NH₃-flüssig-Zufuhr nach Höchst zurückzuführen, die uns dazu zwingen, die Germania-Kältemaschine sehr oft neben den NH₃-Verdampfern zur zusätzlichen oder bei NH₃-flüssig-Mangel zur ausschliesslichen Kälteerzeugung (CaCl₂-Kältesole) einzuschalten. Ausserdem lief von Oktober bis Jahresende die LZA 2 versuchsweise neben der LZA 1 mit.

d₂) Aufwand an Dampf und Strom für 100 kg flüssige Chlorierungsprodukte (Methylenchlorid rein und techn., Chloroform techn. u. Rückstand)

	1938	1939	1940	1941	1942
Dampf kg	368	325	324	277	260
Strom kWh	41,8	35,9	25,8	24,0	32,2

e) Jährlicher Aufwand an Lohnstunden und Energien auf den Fabrikationskonten 60101, 60102, 60103

	1938	1939	1940	1941	1942
Lohnstunden	48864	58962	60566	67259	64908
Maschinist. Std.	28124	17700	24567	25920	28731
Dampf t	19230	21346	27747	28862	25719
Kraftstrom kWh	4813000	5351200	5410400	4999600	6478300
Lichtstrom "	101600	79200	15900	18800	21400
Luft cbm	621000	1225000	791000	1835000	1690000
Mainwasser "	2140000	1648000	1772000	1867000	2421000
Reinwasser "	4070	6660	10600	8880	8560
Leuchtgas "	457600	551200	634500	502800	550400
Produktion jato	5981	7755	9175	10442	9810

f) Preise der Ausgangsstoffe 1939 - 1942

Ausgangsmaterial		I/42 RM	II/42 RM	III/42 RM	IV/42 RM	1942 RM	1941 RM	1940 RM	1939 RM
Leuchtgas	%cbm	2,60	2,70	2,70	2,16	2,53	2,63	2,77	2,91
Methan	"	18,17	17,26	17,31	20,38	18,29	16,67	16,61	14,97
Chlor gasförm.	%kg	9,47	8,97	9,06	8,26	8,93	8,42	8,28	7,48
" flüssig	"	12,22	11,51	10,62	9,37	11,42	9,67	-	8,41
" Mischpreis	"	9,62	9,04	9,10	8,26	9,01	8,42	-	7,53
Rohmethanol	"	16,44	15,67	16,13	16,16	16,10	16,26	16,02	16,09
Chlorwasserst.	"	11,86	11,20	11,60	11,15	11,44	11,28	11,39	10,18

g) Energiepreise 1939 - 1942

		I/42 RM	II/42 RM	III/42 RM	IV/42 RM	1942 RM	1941 RM	1940 RM	1939 RM
Dampf	t	3,80	3,80	3,80	3,84	3,81	3,74	3,92	3,63
Strom	% kWh	2,-	1,90	1,80	1,87	1,89	1,95	2,03	1,85
Wasser	o/oo cbm	10,-	10,-	12,-	10,-	10,62	9,25	10,59	9,48
Gas	% cbm	2,60	2,70	2,70	2,16	2,51	2,63	2,78	2,90

VI. Ausbeuten

- a) Leuchtgaszerlegungsanlage S 56
 - b) Methanchlorierung S 55
 - c) Methanolveresterung S 55
 - d) Seitenkettenchlorierung S 55
 - e) Acetylchlorid
- } Tabellen Seite 38
- } Tabellen Seite 39

c) Methanolveresterung S 55

Ausbeute bezogen auf:	I/42.	II/42	III/42	IV/42	Jahr 42	1941	1940	1939	1938
Methanol %	78,66	76,27	77,63	78,19	77,67	79,91	80,39	85,-	85,72
Chlorwasserstoff %	86,31	83,63	83,92	85,89	84,90	85,11	86,51	87,18	88,36

d) Seitenkettenchlorierung S 55

	m-Chlorbenzotrichlorid	p-Chlorbenzotrichlorid	p-Xylolhexachlorid	Xylylchlorid	p-Xylylenchlorid
Produktion kg	35654	435	410	1774	176
Gestehpreise:					
Material RM	182,55	107,13	83,66	58,01	98,29
Spesen RM	49,59	48,90	46,65	24,66	44,21
Gesamt RM	232,14	156,03	130,31	82,67	142,50
Ausbeute bezogen auf:					
Rohstoff %	85,32	91,57	59,40	91,84	81,68
Chlor %	91,78	95,51	79,68	95,80	90,86

e) Acetylchlorid

Produktion kg	88646
Material RM	58.88
Spesen "	21.79
Gesamt RM	80.67
Ausbeute bezogen auf:	
Essigsäureanhydrid %	92,59
Thionylchl. %	87,38

VII. Belegschaft

Die Belegschaft arbeitete in 3 Zwölfstundenschichten mit dazwischenliegender 24-stündiger Freizeit nach dem Schema der Wechselschichtbetriebe mit der 56-Stundenwoche.

Die Belegschaft bestand aus 4 Vorarbeitern (davon 3 für die Schichten, 1 für den Versandbetrieb S 57), 24 Wechselschichtarbeitern, darunter 2 kriegsgefangene Franzosen, 3 Zivilfranzosen (Marokkaner), und zwar je 1 Bedienungsmann für die Chlorierungsöfen, HCl-Absorption, Neutralwäsche, Ausfrierung, Druck- und drucklose Destillation, LZA, Methanolveresterung, Seitenkettchlorierung, 6 Apparatführern bzw. Maschinisten in der LZA, 3 Maschinisten für die Kältemaschinen und NH₃-Verdampfer in S. 55 und die Chlormethylkompressoren in S. 56; 19 Tagschicht-Arbeiter (12 Männer, 7 Frauen), davon 6 (2 Männer, 4 Frauen) im Laboratorium, 13 (8 Männer, darunter 2 Litauer und 3 kriegsgefangene Franzosen; 5 Frauen, darunter 2 Sloweninnen) im Versand S 57, 1 Versandarbeiter zum Abfüllen von Salzsäure in Gross- und Kleinbahnwagen, 1 Arbeiter für die Bedienung der Acetylchlorid-Apparatur (Stichtag 1.9.42).

Arbeiterstand nach Nationalitäten

Stichtag:	Vor- arb.	Deutsche		Ital.	Holl.	Kroat.	Franzosen		Lit.	Gesamt
		M	Fr.				Ziv.	Kgf.		
1.1.42	5	32	6	1	1	1	-	3	-	49
1.7.42	4	26	10	1	1	-	1	3	2	48
1.1.43	4	26	8	-	-	1	3	13	-	55

Gegen Jahresende wurden weitere 10 kriegsgefangene Franzosen zum Anlernen in den Betrieb hereingenommen, um die zu erwartenden Ausfälle an deutschen Arbeitern durch Einberufung zur Wehrmacht ausgleichen zu können. Die neu dazu gekommenen ^{kriegsgefangenen} Franzosen mussten erst an ein diszipliniertes Arbeiten gewöhnt werden. Einige haben den gestellten Erwartungen an Auffassungsgabe und Arbeitsfreude entsprochen, andere besaßen den "Kriegsgefangenen-Komplex" und traten mit ausgesprochenem Widerwillen und betont zur Schau getragenen Nichtverstehenwollen den ihnen übertragenen Arbeiten gegenüber.

Ein Vergleich der Stärke der Belegschaft mit der Produktion ergibt für die einzelnen Jahre folgendes Bild:

(VA = Vorarbeiter, W = Wechselschicht, T = Tagschicht)

Jahr	Prod.	VA		W	T		Ges. W+T	Maschinist. Kälte	Mstr. LZA	Mstr. Lab.	Chem.	Beleg. sch.	jato/ Kopf
		W	T		Vers.	Labor.							
1932	1057	4	-	18	3	3	28	3	-	3	1	35	30,0
1933	1546	4	-	18	3	3	28	3	-	3	1	35	44,2
1934	2060	4	-	20	4	4	32	3	-	3	1	39	52,8
1935	2993	4	-	24	4	4	36	3	-	3	1	43	69,7
1936	3610	4	-	24	5	4	37	4	8	3	2	54	66,8
1937	4757	4	-	27	6	5	42	4	7	3	2	58	88,1
1938	5981	4	-	30	7	5	45	4	7	3	2	61	98,0
1939	7755	4	1	33	7	4	49	4	2	3	2	65	119,1
1940	9175	4	1	30	8	5	48	3	6	3	2	62	148,-
1941	10442	4	1	27	13	4	49	3	6	3	2	63	166,-
1942	9810	3	1	24	13	6	47	3	6	3	1	60	163

Der Vorarbeiter Georg Huck wurde Anfang Mai für den Monochloressigsäurebetrieb freigestellt und am 1.11.42 dort zum Betriebsmeister ernannt.

Der Gesundheitszustand der Belegschaft war nicht so günstig wie in früheren Jahren, obwohl alle Arbeitskameraden seit Kriegsbeginn (und die Meister seit November 1942) die Lebensmittelzulagekarte für Schwerarbeiter erhielten, um den nie ganz auszuschliessenden-physiologischen Einflüssen der Methanchlorierungsprodukte durch eine bessere Ernährung entgegenzuwirken.

Es ereigneten sich 5 leichte Unfälle (davon 2 durch Quetschung, je einer durch Aetzung, Zerrung, Reizung der Atmungsorgane), von denen 4 der Berufsgenossenschaft weitergemeldet wurden. Sie betrafen 3 deutsche und 2 ausländische Gefolgschaftsmitglieder.

Zur Wehrmacht wurden 6 Arbeitskameraden einberufen:

Faust, Wilhelm,	3.5.09	Betriebsfachwerker,	eingezog. am	15.1.42
Schmunk, Karl	23.8.06	Betriebswerker	"	19.1.42
Meyer, Wilhelm	29.8.09	Betriebswerker	"	9.2.42
Albert, Julius	6.12.08	Betriebsfachwerker	"	9.2.42
Korthals, Fritz	30.10.08	Betriebswerker	"	9.2.42
Pfeiffer, Joh.	7.5.09	Betriebswerker	"	9.2.42

Im Kampf gegen Sowjetrussland starb den Heldentod der Dritte unserer im Felde stehenden Arbeitskameraden:

Uffz. Adolf Benuar, gefallen am 13.5.1942

VIII. Zusammenstellung der für den Methylbetrieb
im Jahr 1942 genehmigten Kostenvoranschläge

Genehmigt KV-Nr. Gegenstand:			Betrag:
am:			RM
A. Anlage-Konto			
8. 1.42	11220	1 vierachs.Kesselwagen mit Sonnenschutz, 36 cbm Inhalt	26.000.-
"	11221	1 vierachs.Kesselwagen mit Al-Kessel, etwa 30 cbm Inhalt	25.000.-
"	11274	3.Ausbau d.Methylbetriebes Apparative Einrichtung	847.500.-
20. 4.42	11469	50 Stck.Chlormethyl-Leichtstahlfl.	2.500.-
7. 5.42	11493	250 " Chlormethylflaschen	13.000.-
28. 5.42	11501	Lagerbehälter für Methylenchlorid	81.000.-
			<u>995.000.-</u>

B. Reparatur-Konto

2. 3.42	o2511	Reserveteile für d.Salzsäure-Absorption	24.000.-
30. 3.42	o2575	Neuberohrung der beiden Gaskühler hinter d.Jägergebläsen in S 55	3.500.-
28. 5.42	o2618	Lagerbehälter für Chlormethyl	21.000.-
8. 6.42	o2678	11 cbm Kohleraschigringe für Natronlaugekolonnen	8.700.-
7. 9.42	o2838	Aufbau eines Al-Kessels auf den Kesselwagen Ffm.556688 zur Beförderung von Methylenchlorid	2.400.-
7. 9.42	o5478	Ausbau des Methylbetriebes Umstellung von Apparaten	18.000.-
5.10.42	o2909	Errichtung einer Splitterschutzwand für den Kugelbehälter S 65	13.000.-
23.11.42	o3037	114 nahtlose Siederohre aus V8A-Extra-Material	6.000.-
			<u>96.600.-</u>

C. Abbruch-Konto

.-

Die für den Methylbetrieb seit 1932 genehmigten Kostenanschläge auf Anlage, Reparatur und Abbruch betragen:

Jahr	Anlage RM	Reparatur RM	Abbruch RM
1932	36.370.-	2.160.-	-
1933	35.160.-	13.360.-	-
1934	73.345.-	48.290.-	13.680.-
1935	1.161.160.-	35.300.-	9.150.-
1936	753.375.-	87.770.-	11.080.-
1937	1.176.535.-	85.550.-	25.250.-
1938	525.850.-	127.040.-	-
1939	1.366.500.-	79.225.-	-
1940	152.000.-	47.075.-	-
1941	329.325.-	92.100.-	10.300.-
1942	995.000.-	96.600.-	-
32 - 42	6.604.620.-	714.470.-	69.460.-

IX. Amortisationswerte des Methylbetriebes

Die Amortisationswerte zeigen seit 1932 nach einer Aufstellung des Inventarbüros folgende Veränderungen: (siehe nächste Seite)

BAG Target
8413 22/19

Vortragsband

Ausbau der Methanchlorierung
und der damit zusammenhängen-
den Betriebe

Höchst 1941

*Damals angeschlossen
dieses Werk*

Ausbau der Methanchlorierung und der damit zusammenhängenden Betriebe.

Die stetige Steigerung des Bedarfs an Methanchlorierungsprodukten gibt Veranlassung, Ziel und Umfang des Ausbaues dieser Betriebe und der damit zusammenhängenden Betriebe, sowie die Versorgungslage mit den erforderlichen Rohstoffen und den Absatz der Produkte klarzulegen. Aufgabe der vorliegenden Ausführungen soll weiterhin sein, Mittel und Wege aufzuzeichnen, wie dieser erhöhte Bedarf gedeckt werden kann unter gleichzeitiger Ausweitung und Aufbau der damit eng verbundenen Betriebe.

Die heutige Produktionskapazität der Methanchlorierungsprodukte beträgt 9 000 jato; sie konnte durch überhöhte Belastung auf folgende Leistung ausgefahren werden:

Chlormethyl (auf Basis Methanol)	2 400 jato
Methylenchlorid	6 500 "
Chloroform techn. und -rein	1 000 "
Chloroform-Tetra-Rückstände	500 "
Insgesamt	10 400 jato.

Nach Durchführung der nächsten Ausbaustufe auf nominell 12 000 jato Kapazität im Laufe dieses Jahres sowie durch Erhöhung der Chlormethylherstellung um 3 000 jato werden wir voraussichtlich in der Lage sein herzustellen

Chlormethyl (Basis Methanol)	5 400 jato
Methylenchlorid	9 000 "
Chloroform	1 400 "
Chloroform-Tetra-Rückstände	600 "
Insgesamt	16 400 jato.

Der Ausbau auf nominell 15 000 jato Kapazität würde zuzüglich der 3 000 jato Chlormethyl für Biebrich eine Gesamt-Produktionsmöglichkeit von

Chlormethyl (Basis Methanol)	5 400 jato
Methylenchlorid	13 000 "
Chloroform	2 000 "
Chloroform-Tetra-Rückstände	<u>1 000 "</u>
Insgesamt	21 400 jato

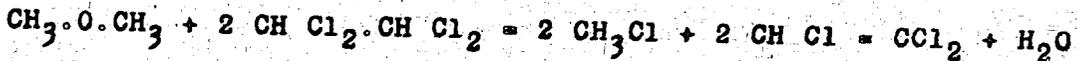
bringen.

Der Ausbau zu dieser Stufe bedarf noch einer Kreditsumme von ca. 600 000 RM.

Chloressigsäure-Fabrikation - Trichloräthylen.

Durch den erhöhten Bedarf an Monochloressigsäure ist es notwendig geworden, eine neue Fabrikationsanlage mit 3 600 jato in Höchst zu erstellen, die als Ausgangsmaterial Trichloräthylen benützen soll. Die bei der Herstellung von Monochloressigsäure anfallende Chlorwasserstoffsäure wird bei der Veresterung von Methanol zu Chlormethyl Verwendung finden. Mit der Menge von ca. 2 500 jato frei werdender Chlorwasserstoffsäure können 3 000 jato Chlormethyl im Rahmen des oben aufgezeichneten Programms hergestellt werden.

An Stelle des vorgesehenen Bezugs von Trichloräthylen kann dessen Vorstufe, das Tetrachloräthan, von Rheinfelden übernommen werden. Während in Rheinfelden heute das Tetrachloräthan mit Kalk verseift wird und das abgespaltete Chlor als Calciumchlorid verloren geht, kann nach einem Höchst/Oppauer-Verfahren durch Umesterung mit Methanol oder Dimethyläther gleichzeitig Chlormethyl und Trichloräthylen gewonnen werden:



Einer Fabrikation von Chloressigsäure	3 600 jato
entspricht ein Bezug von Trichloräthylen	5 400 "
oder " " " Tetrachloräthan	7 600 "

Durch Einsatz dieser Mengen Tetrachloräthan kann nach obiger Gleichung erhalten werden an Chlormethyl 1 500 jato.

Zur Erstellung einer technisch rationell arbeitenden Anlage wird man die doppelte Grösse wählen müssen, sodass auf diese Weise an

Chlormethyl	3 000 jato
Tetrachloräthan	15 200 "
Trichloräthylen	10 800 "
erhalten werden, von denen die Hälfte, also	5 400 "
auf Chloressigsäure weiterverarbeitet werden,	
die weiteren Mengen	Trichloräthylen 5 400 "

in den Verkauf gehen können.

Sollte nach dem Krieg unerwarteterweise die Produktion von Chloressigsäure rückläufig werden, dann kann die äquivalente Menge Trichloräthylen direkt in den Verkauf gehen, was eine weitere Verlagerung der Endphase der Tri-fabrikation unter Verwertung eines Chlors von Rheinfelden nach Höchst bedeuten würde. Die Anlage besteht in einer Umesterungsapparatur und einer Destillationsapparatur. Mengenmässig ist der Absatz gesichert.

Diese Fabrikationserweiterung verbindet sinnvoll die Ausnützung billiger Rohstoff- und Energiequellen am Oberrhein mit einer Veredlungs- und Fertigfabrikation in Höchst im Mittelrhein-gebiet. Als Entschädigung für die Verlagerung einer Fertigfabrikation von Rheinfelden nach Höchst erhält Rheinfelden als Zuwachs die Fabrikation von 7 600 jato Tetrachloräthan, das Vorprodukt für Monochloressigsäure.

Tetrachlorkohlenstoff.

Der Bedarf an Tetrachlorkohlenstoff ist zur Zeit so gross, dass Bitterfeld nicht in der Lage ist, ihn aus seiner Produktion zu decken. Der Verkauf in Frankfurt trat schon mehrmals an Höchst heran, ob aus der Methanchlorierung Tetrachlorkohlenstoff zusätzlich geliefert werden könnte. Leider ist dies zur Zeit nicht möglich. Die heute zwangsläufig anfallende geringe Menge wird an den Baustoffbetrieb im eigenen Werk abgeführt. Es ist hier jedoch ein Verfahren ausgearbeitet worden, nach dem aus Methylenchlorid und Chloroform mit sehr guten Ausbeuten Tetrachlorkohlenstoff erhalten werden kann. Eine Anlage mit einer Leistung von ca. 450 jato ist aufstellbereit vorhanden und soll baldmöglichst als Grossversuchsanlage laufen. Hierbei soll die Produktionsleistung der Anlage und die Qualität des erhaltenen Produkts einer Prüfung und Kontrolle unterzogen werden.

Die derzeitige Leistung der Bitterfelder Fabrikationsanlage für Tetra beträgt ca. 9 000 jato. Sie ist eingeengt durch die Rohstoffzulieferung, da das Ausgangsmaterial Schwefelkohlenstoff in unzureichendem Masse zur Verfügung steht. Demgegenüber besteht für die Methanchlorierung keinerlei Rohstoffmangel, da Methan in genügendem Ausmass vorhanden ist oder hergestellt werden kann. Der zusätzliche Anfall von Chlorwasserstoff bei der Tetraherstellung kann bei der Methanolveresterung im eigenen Betrieb untergebracht werden.

Weiterhin tritt ein Bedarf an Tetrachlorkohlenstoff durch unsere Produktion von Frigen im eigenen Werk auf, den wir nach Klärung der Qualitätsanforderungen hier decken wollen. Da mit einer ganz erheblichen Steigerung des Frigenabsatzes im Frieden gerechnet werden kann, ist für diesen Zweck und für den Spitzenbedarf, der von Bitterfeld nicht abgedeckt werden kann, in Höchst die Erstellung einer Produktionsanlage von ca. 2 000 jato Tetrachlorkohlenstoff notwendig und gerechtfertigt. Die Anlage ist in Höchst auch aus dem Grunde erforderlich, weil ein etwaiger Überschuss an zwangsläufig anfallendem Chloroform, der nicht abgesetzt werden kann, in Tetrachlorkohlenstoff übergeführt werden muss. Der Bitterfelder Gestehpreis, der heute bei RM 25,86/1 kg liegt, kann in Höchst ohne Schwierigkeit erreicht werden. Ausserdem sind für das Absatzgebiet in Westdeutschland frachttechnische Vorteile vorhanden.

Neue Arbeiten.

Mit steigender Produktion macht der vermehrte Anfall an Salzsäure wachsende Schwierigkeiten, da die Salzsäure in unserem Bezirk nicht mehr unterzubringen ist und deshalb vernichtet werden müsste. Hierdurch entstehen nicht nur Wertverluste, sondern auch noch Vernichtungskosten. Es war daher unsere ständige Sorge, dem entgegenzuarbeiten. Zwei Möglichkeiten bestehen, hier Wandel zu schaffen:

- 1) Vermeidung eines weiteren Anfalles trotz höherer Produktion von Chlorierungsprodukten
- 2) Verwendung des Chlorwasserstoffs zur Herstellung von Chlorierungsprodukten.

Durch die Einführung der Methanolveresterung konnte der Anfall eines Teiles der Salzsäure vermieden werden; denn durch die Be-

handlung von Methanol mit Chlorwasserstoff entsteht Chlormethyl ohne Anfall von Salzsäure, während bei der Methanchlorierung Salzsäure entsteht. Bisher wurde der Chlorwasserstoff für die Methanolverarbeitung aus Chlor und Wasserstoff durch Verbrennung hergestellt. Nunmehr wird der aus der Chloressigsäureherstellung kommende Chlorwasserstoff Verwendung finden. Er genügt für die Produktion von ca. 3 000 jato Chlormethyl. Da eine wesentliche Erhöhung des Bedarfs von Chlormethyl für Biebrich eintreten wird, ist es erforderlich, weitere Mengen von Chlorwasserstoff zur Verfügung zu haben. Diese können durch ein hier ausgearbeitetes Verfahren durch Ausdämpfen aus Salzsäure gewonnen werden. Damit besteht die Möglichkeit, einen Teil der Salzsäure, der nicht abgesetzt werden kann, im eigenen Betrieb wirtschaftlich zu verwenden.

~~Weitere Arbeiten haben einen neuen Weg zur Verwendung von Chlorwasserstoff gewiesen.~~

Nach der Chlorierung des Methans verlässt das Reaktionsgemisch den Ofen in einer Zusammensetzung von

48,4 %	Methan
20,0 %	Chlorierungsprodukte
16,6 %	Chlorwasserstoff
15,0 %	Stickstoff

Von den vor dem Ofen eingeführten 100 Teilen Chlor werden nicht ganz 50 % in Chlorierungsprodukte und ca. 50 % in Chlorwasserstoff übergeführt.

Bringt man in das den Ofen verlassende Gasgemisch soviel Sauerstoff ein, dass praktisch keine Verbrennung des Methans zu Kohlensäure stattfinden kann, und leitet das mit 4 Vol. % Sauerstoff ^{versetzte Gasgemisch} über einen Kupferkontakt, dann wird ca. die Hälfte des Chlorwasserstoffs unter intermediärer Bildung von Chlor zur Methanchlorierung verbraucht und die Ausbeute der Chlorierungsprodukte steigt um ca. 50 %. Es ist damit die Möglichkeit gegeben, im direkten Verfahren den Chlorwasserstoff zur Chlorierung sämtlicher Stufen der Methanhalogene - also Chlormethyl, Methylenchlorid, Chloroform und Tetra - zu verwenden, während dies bisher nur bei Chlormethyl durchführbar war.

Von 100 Teilen eingeführten Chlors werden nunmehr 75 % in Chlorierungsprodukte und nur 25 % in Salzsäure

übergeführt werden. Die entsprechende Menge Methan muss zusätzlich eingeführt werden, während für Chlor keine zusätzliche Lieferung notwendig ist. Für den Betrieb bedeutet dies nach seinem vollständigen Ausbeu eine zusätzliche Erzeugung von ca. 6 000 jato Chlorierungsprodukte.

Einen Ueberblick über die aufgezeichneten Produktionsmöglichkeiten geben folgende Zahlen:

1)	Produktionskapazität von heute		
	a) Methanolveresterung	2 400 jato	
	b) Methanchlorierung	8 000 "	10 400 jato
2)	im Ausbau		
	a) Methanolveresterung	3 000 "	
	b) Methanchlorierung	4 000 "	
	c) Monochloressigsäure	3 600 "	10 600 "
3)	zusätzlicher Endausbau und Planung auf Grund von Versuchen		
	a) Umesterung Tetrachloräthan-Trichloräthylen:Chlormethyl	3 000 "	
	b) Methanchlorierung	4 000 "	
	c) Trichloräthylen rein	5 400 "	
	d) Tetrachlorkohlenstoff	2 000 "	
	e) Sauerstoffkontaktchlorierung 50% auf Nominalleistung von 12 000 jato	= 6 000 "	20 400 "
			zus. 40 400 jato.

Die Gesamtproduktion könnte demnach auf 40 400 jato Chlorierungsprodukte erhöht werden, von denen heute schon als gesichert ca. 20 000 jato angesehen werden können.

Hinzu kommen noch 30 000 jato Salzsäure, sodass in Bälde mit 50 000 jato und später mit 70 000 jato Gesamtproduktionsausgang gerechnet werden kann.

Bedarfsfrage

Wenn das Programm durchgeführt sein wird, dann stehen folgende Mengen der einzelnen Produkte zur Verfügung

- 7 -

1) Chlormethyl	B.A.G.	8 400	jato
2) Methylenchlorid	3413	18 000	"
3) Chloroform		3 000	"
4) Tetrachlorkohlenstoff		2 2/19 000	"
5) Trichloräthylen		5 400	"
6) Chloressigsäure		3 600	"
zus.			40 400 jato.

Zu 1) Chlormethyl

a) Kalle meldet folgende Bedarfsmengen:

Derzeitiger Bedarf für Textilhilfsmittel	2 400	jato
Ausbau für Klebemittel, Waschrohstoffe	4 000	"
Planung für künftigen Bedarf als Kernbindemittel (Giessereien) bis zu	8 000	"

b) Der Bedarf für Kältemittel und Farbstoffzwischenprodukte

300	"
-----	---

14 700 jato.

Da die Entwicklung der Verwendung von Methylcellulose für Kernbindemittel erst am Anfang steht, ist mit einem so grossen Absatz erst nach einiger Zeit zu rechnen, sodass die Kapazitätserweiterung in Höchst von 2 400 jato auf 8 400 jato zunächst ausreichend sein wird. Weitere Erhöhung soll bei der Planung berücksichtigt werden.

Zu 2) Methylenchlorid

Seit Jahren bestehen Schwierigkeiten, den Bedarf von Methylenchlorid laufend zu decken und sie gaben immer wieder Veranlassung zu Erweiterungen der Produktionsanlage. Das in der Anlage beigegebene Säulenbild zeigt die stetige Steigerung der Produktion und des Absatzes anschaulich. Wegen dieses Mangels an Ware war es noch nie möglich, in wirklich intensiver Propaganda das Methylenchlorid auf breiter Basis zu vertreiben und neue Absatzgebiete zu erschliessen. Wenn nach einem entsprechenden Ausbau die Möglichkeit besteht, Methylenchlorid in genügender Menge zu produzieren, dann kann voraussichtlich ein mehrfaches des heutigen Absatzes verkauft werden.

Zur Zeit beträgt der Absatz 6 500 t. Von Seiten der Filmindustrie ist bei einem weiteren Vordringen des gesetzlich vorgesehenen Sicherheitsfilmes ein Mehrverbrauch von ca. 3 000 t ange-

meldet. Die hauptsächlichsten J.G.-Verbraucher sind Wolfen-Film und Landsberg, sowie Dormagen, dessen Cellulose-Acetat-Produktion ebenfalls ansteigend sein wird. Dazu kommen Schering, Gaevert, auch Frankreich in steigendem Ausmass.

Der zweite Grossverbraucher ist die Abbeizmittel-Industrie. Es ist zu erwarten, dass nach dem Kriege eine bedeutende Steigerung dieses Verbrauchs eintritt. Schon im Jahre 1940 stieg der Absatz von technischem Methylenchlorid in Deutschland von 1900 t auf 3200 t. Der Export-Verlust durch den Krieg wurde sofort aufgeholt, und es ist heute wieder Mangellage, sodass die notwendigen Vorräte zum Ausgleich von Betriebsausfällen nicht angesammelt werden können. Bei diesem Sektor ist ein Mehrabsatz von 3000 - 4000 t jato bei entsprechender Bearbeitung zu erwarten.

Andere Verwendungsgebiete für Methylenchlorid als Ersatz für Benzin und Benzol können bei genügend zur Verfügung stehenden Mengen Methylenchlorid und Chloroform noch erschlossen werden. Es wird Aufgabe unserer Anwendungstechnischen Abteilung sein, hier noch weiter vorzudringen und Methylenchlorid als Lösungsmittel für Lacke und als Extraktionsmittel für temperaturempfindliche Güter einzuführen. Unter dem Hinweis, dass die Unbrennbarkeit des Methylenchlorids gegenüber Benzin und Benzol grosse Sicherheit gerade unter den heutigen Umständen bietet und im Hinblick auf die Verknappung von Benzin und Benzol dürfte hier ein Erfolg sicher zu erwarten sein. Nach dem Endausbau stünden hierfür 5 000 t jato Methylenchlorid zur Verfügung.

Der Gesamtverbrauch für Methylenchlorid wird sich demnach gliedern:

	heute	nach dem Ausbau
Cellulose-Acetat, Film und Folien	2 300	5 500 jato
Abbeizmittel, techn. Methylenchlorid	ca. 3 200	6200-7 200 "
Lack-Lösungsmittel, Extraktionsmittel, u.a.	ca. 1 000	5 000 "
Gesamtabsatz Methylenchlorid	ca. 6 500	16700-17 700 jato.

Zu 3) Chloroform

Soweit Chloroform nicht in das techn. Methylenchlorid geht, in dem es mit 28 % enthalten ist, wird es als Narkotikum für medizinische Zwecke verbraucht; auch wird es in steigendem Masse für

technische Zwecke als Lösungsmittel verwendet. Sollte bei dem Absatz von den im Endausbau vorgesehenen Mengen von 3 000 jato Schwierigkeiten entstehen, so kann Chloroform in Tetra übergeführt und als solches verkauft werden.

Zu 4) Tetrachlorkohlenstoff

Für die Erstellung einer Produktionsanlage und den Absatz von 2 000 jato Tetrachlorkohlenstoff sind auf Seite 3 und 4 ausführliche Begründungen gegeben.

Zu 5) Trichloräthylen

Die Bedarfsfrage von Trichloräthylen steht hier nicht zur Diskussion, da wir durch die Uebernahme von Tetrachloräthan, der Vorstufe des Trichloräthylens, von Rheinfelden nach Höchst lediglich die Endstufe der »Tri«-fabrikation und die Destillation auf Rein-Tri wegen der Verwertung des heute nutzlos abgeschiedenen Chlors übernehmen. Der Absatz des Produktes ist heute schon vorhanden.

Zu 6) Chloressigsäure

Die Herstellung der Chloressigsäure wird in den nächsten Monaten beginnen. Der Absatz von 3 600 jato darf als gesichert angesehen werden, da der Bedarf für Tylose für Seifenzusatz ausserordentlich gross ist und auch im Frieden voraussichtlich wegen der guten Wirkung bleiben wird.

Rohstoff-Versorgung

Für die Ausführung des Endprogramms sind folgende Rohstoffe notwendig:

1) Methan

Durch Destillation von Ferngas werden in zwei Linde-Anlagen stündlich 470 cbm Methan erhalten. Das Ausgugvolumen der beiden Anlagen beträgt 2 700 cbm/Stunde Rohgas, sodass ein Jahresbedarf von $2\,700 \times 8\,200 = 22,14$ Millionen cbm Ferngas vorhanden sein

wird, er kann gedeckt werden. Diese Menge genügt für die Erzeugung von 16.000 tato Methanchlorierungsprodukten. Durch die neue Sauerstoff-Nachchlorierung müssen zusätzlich noch rund 2 Millionen cbm/Jahr Methan erzeugt werden; sie sollen durch Hydrierung von Kohlenoxyd beigestellt werden. Da der Wasserstoffanfall bei der Gaszerlegung und bei der Chlorelektrolyse im Werk nicht untergebracht werden kann, steht seiner Verwendung zur Hydrierung von Kohlenoxyd nichts im Wege. Der Bedarf von ca. 6 Mill. cbm/Jahr Wasserstoff ist sichergestellt. Das Kohlenoxyd muss erzeugt werden; es werden ca. 2 Mill. cbm/Jahr Kohlenoxyd benötigt und hierfür wieder 1 Mill. cbm/Jahr Sauerstoff. Desgleichen werden für die Sauerstoff-Nachchlorierung 2 Mill. cbm/Jahr Sauerstoff, also insgesamt 3 Mill. cbm/Jahr oder stündlich ca. 400 cbm Sauerstoff benötigt. Diese Mengen können von den Anlagen, die in Höchst zur Aufstellung kommen, zusätzlich zu dem Bedarf für Essigsäure geleistet werden.

2) Methanol bzw. Dimethyläther

Zur Erzeugung von 8.400 tato Chlormethyl sind 6.550 tato Methanol notwendig, die von Leuna geliefert werden können. An Stelle von einem Drittel Methanol kann auch Dimethyläther Verwendung finden, der ebenfalls von Leuna abgegeben werden kann.

3) Tetrachloräthan

Es werden 15.200 tato Tetrachloräthan benötigt, die von Rheinfelden nach Fertigstellung des Ausbaus voraussichtlich vom Januar 1942 ab geliefert werden können. Zum Transport ist ein Tankschiff vorgesehen, sodass die Transportkosten niedrig gehalten werden.

4) Chlor, Chlorwasserstoff, Salzsäure

Der Chlorbedarf für die Erzeugung von

Methylenchlorid	18 000 tato
Chloroform	3 000 "
Tetrachlorkohlenstoff	<u>2 000 "</u>
Chlorierungsprodukte zusammen	23 000 tato
beträgt	30 600 tato Chlor;
dazu kommen für Chlorwasserstoff für Chlormethyl	<u>1 400 " "</u>
also insgesamt	32 000 tato Chlor,

die vom Chlorbetrieb nach Durchführung des genehmigten und noch geplanten Ausbaus geliefert werden können.

Von dem primär gebildeten Chlorwasserstoff werden 6 000 t für Sauerstoff-Nachchlorierung verbraucht, sodass noch 33 000 jato Salzsäure für den Verkauf zur Verfügung stehen. Diese Produktion entspricht etwa dem Bedarf von Höchst und seinem Bezirk.

Für die Herstellung von 8 400 jato Chlormethyl werden an Chlorwasserstoff 6 700 jato benötigt. Sie werden geliefert

1) durch Chlorverbrennung	1 440 jato
2) durch Tetrachlorierung	500 "
3) durch Chloressigsäure	2 400 "
4) durch Umesterung Tetrachloräthan-Tri	2 400 "
	<u>6 740 jato</u>

Die Chlor-, Chlorwasserstoff- und Salzsäurebilanz ist demnach vollkommen ausgeglichen.

Raumaufteilung der Betriebe.

Zur Verfügung stehen die Gebäude S 55, S 56, S 57 und S 58, ferner S 71 für die Salzsäure. In S 55 stehen die Linde-Trennapparate. In diesem Gebäudekomplex muss die weitere Methan-Erzeugung untergebracht werden. Das heute hier befindliche Betriebslaboratorium muss durch einen Neubau, der 3-4 Chemiker für die Chlorierungsbetriebe und 1-2 Chemiker für die Nitrobetriebe, die benachbart sind, aufnehmen kann, ersetzt werden. Das Laboratoriumsgebäude kann im benachbarten Gelände der Gebäudegruppe S 55 - 58 untergebracht werden.

Die Methanchlorierung ist im Gebäude S 56 aufgebaut und soll dort auch durch die Sauerstoff-Nachchlorierung erweitert werden. Dazu ist notwendig, dass die Methanol-Veresterung und die Reste der Salzsäureabsorption aus dem westlichen Anbau entfernt werden. Für die Salzsäure ist die Verlegung schon in der Durchführung begriffen.

In dem Gebäude S 58 wird zur Zeit die Chloressigsäure-Fabrikation aufgestellt. Im gleichen Raum soll die gesamte Chlormethylerzeugung, die Tetrachlorierung und die Trichloräthylenherstellung Aufstellung finden. Das Gebäude ist gross genug, um diese Fabrikationen aufzunehmen.

Für die gesamte Abfüllung und den Versand ist das heutige Versandgebäude S 57 nach Süden zu erweitern. Die im Süden des Betriebs stehende 500 cbm Kugel muss nach Westen verlegt werden und durch 2-3 weitere Kugelbehälter oder andere Reservoirs ergänzt werden.

Die Verladung in Grossbahn-Kesselwagen für Chlorierungsprodukte und der Salzsäure wird, wie schon vorgesehen, im Westen der Betriebe durchgeführt. Die Verladung der Chloressigsäure erfolgt im Osten des Betriebs S 58.

Das Tetrachloräthan wird durch Schiff angefahren und durch Leitung vom Mainkai zum Betrieb bzw. Lager gefördert.

Kapitalaufwand

Die schon genehmigten Kredite für den Ausbau betragen für

1) Methanchlorierung (12 000 jato)	1 544 300 RM
2) Metholveresterung	197 000 "
3) Chloressigsäure und Na-Salz	<u>497 700 "</u>
	2 239 000 RM

An Neuinvestierungen sind aufzuwenden für

1) Methanherstellung	500 000 RM
2) Sauerstoff-Nachchlorierung	350 000 "
3) Endausbau auf 15 000 jato Methanchlorierung	600 000 "
4) Umesterungsverfahren Tetrachloräthan-Tri und Umstellung Chlormethyl	700 000 "
5) Tetrachlorkohlenstoffherstellung	300 000 "
6) Destillation auf Reintrichloräthylen	200 000 "
7) Abfüllung, Lager, Versand	700 000 "
8) Laboratorium	400 000 "
9) Tankschiff	<u>300 000 "</u>
10) Allgemeine Anlagen wie Strassen, Kanäle, Energiezuleitungen, etc.	1 000 000 "
	<u>5 350 000 RM</u>

Der Kapitalbedarf wird sich also auf 5 - 6 Millionen RM stellen.

Umsatzwerte

Der gesamte Umsatzwert in Gestehtungspreisen beläuft sich, wenn die Anlage voll in Betrieb ist,

	Produktion	Gestehpreis	RM
Chlormethyl	8 400 t	30,-M/1kg	2 520 000
Methylenchlorid	18 000 t	30,-M/1kg	5 400 000
Chloroform	3 000 t	30,-M/1kg	900 000
Tetrachlorkohlenstoff	2 000 t	26,-M/1kg	520 000
Trichloräthylen	5 400 t	22,-M/1kg	1 188 000
Chloressigsäure	3 600 t	40,-M/1kg	<u>1 440 000</u>
			11 968 000
Salzsäure	33 000 t	2,-M/1kg	<u>660 000</u>
			12 628 000

Der Gesamtumsatz (Einstandswert) beträgt demnach 12,628 Mill. Mark.

Darin sind Spesen enthalten:

Chlormethyl	504 000 RM
Methylenchlorid	2 160 000 "
Chloroform	400 000 "
Tetrachlorkohlenstoff	100 000 "
Trichloräthylen	216 000 "
Chloressigsäure	250 000 "
Methanherstellung	<u>550 000 "</u>
	4 180 000 RM.

Das Gesamt-Spesenvolum beträgt dann 4,18 Millionen Mark. Zur Zeit ist das Spesenvolum ca. 1,2 Millionen Mark, sodass ein Zuwachs von 3 Millionen Mark zu erwarten ist.

Bei der letzten Kreditgewährung anlässlich des Ausbaues auf 12 000 jato wurde darauf hingewiesen, dass nach Durchführung des Ausbaues auf 15 000 jato Methanchlorierungsprodukte die Frage, in welchem Werk der weitere Ausbau erfolgen soll, erneut aufgeworfen werden soll. Da die Erweiterungen, die in diesem Bericht aufgezeigt sind, im engsten Zusammenhang mit den jetzigen Produktionsaufgaben stehen und die erhöhte Erzeugung an Methylenchlorid auf Grund einer neuen Höchster Erfindung durchgeführt werden soll, die neue Chlormethylherzeugung auf Arbeiten von Höchst und Oppau zurückgeht und nur in Verbindung mit unseren hier festgelegten Verfahren

auszuführen ist, stellen wir den berechtigten Anspruch, die Ausweitung der Chlorierungsprodukte-Erzeugung in Höchst zu belassen. Da ausserdem sowohl die Rohstofffrage als auch der Absatz der Produkte, insbesondere des Chlormethyls, hier günstig liegt und der Bedarf an Methylenechlorid für Mittelddeutschland auf dem Wasserweg dorthin gebracht werden kann, halten wir die Festlegung der Produktionsstätte in Höchst auch für wirtschaftlich richtig. Sie bedeutet für Höchst einen beachtlichen Zuwachs an Fabrikationen.

Inhaltsangabe

Durch Ausbau der bestehenden Anlage und Einführung neuer Verfahren kann die Produktion von Chlorierungsprodukten von 10 000 auf 40 000 tato gebracht werden.

Die Rohstofffrage wird behandelt, wobei auf den Ausgleich zwischen Chlorbedarf von 32 000 tato und den Zwanganfall von nur 33 000 tato Salzsäure 30%ig besonders hingewiesen ist.

Der Bedarf an den verschiedenen Chlorierungsprodukten wird erörtert.

Es werden Angaben über die neu aufzuwendende Kapitalsumme von 5-6 Millionen Mark gemacht und Vorschläge für die Raumaufteilung und Aufgliederung der neuen Fabrikationen unterbreitet.

Der Gesamt-Umsatzwert, in Gestehungspreisen gerechnet, beträgt nach Ausbau der Chlorierungsprodukte 12,6 Millionen Mark, das Spesenvolum beläuft sich auf ca. 4,2 Millionen Mark.

Hilken

BAG Target

3413 22/19

Jato

10000

9000

8000

7000

6000

5000

4000

3000

2000

000

☐ = Chlormethyl

▨ = Methylenchlorid

▤ = Chloroform

☐ = "-Tetra-Rückstände



BAU
1486
8418
22/19