Zur Geschichte der Methanolsynthese[1]).

von I. G. Farbenindustrie A.-G. Ludwigshafen a. Rh.

(Eingeg. 27. Dez. 1926.)

Bezugnehmend auf Seite 164 in der Abhandlung von Herrn F. Fischer stellen wir zur Aufklärung über die Geschichte der Methanolsynthese folgendes fest:

Unsere ersten Arbeiten auf diesem Gebiet behandelten ganz allgemein die Reduktion von Kohlenoxyden mit Wasserstoff unter Druck. Wir fanden in Versuchen, die auf Anfang des Jahres 1913 zurückgehen, daß an Stelle des bis dahin allein erhaltenen Methans flüssige Reduktionsprodukte, Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, Säuren usw. entstehen. Unsere Versuche führten zu einem generell gehaltenen Patent, dem DRP. 293 787 und den Zusätzen DRP. 295 202 und 295 203. Bereits damals wurde durch eine umfassende wissenschaftliche, nicht veröffentlichte Untersuchung das Vorkommen folgender Verbindungen in dem Reaktionsgemisch festgestellt: Gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, cyclische Olefine, Naphthene, Benzolderivate, aliphatische Säuren, Methylalkohol und höhere Alkohole, Ketone und Aldehyde.

Die Arbeiten auf diesem Gebiet wurden durch den Krieg und seine Aufgaben, namentlich die großtechnische Durchführung der Ammoniaksynthese, beeinträchtigt, aber bald nach dem Krieg wieder energisch aufgenommen, um durch die Oppauer Explosion und durch andere Umstände neue Störungen zu erleiden. Ganz geruht haben sie nie. Daß wir auf diesem Wege zu dem für uns als Rohstoff so wichtigen Methanol zu gelangen suchten, versteht sich von selbst, ebenso wie wir natürlich auch alle anderen einigermaßen aussichtsreichen Wege zur Gewinnung des Methanols studierten, z. B. die pyrogene Zersetzung verschiedener Formiate unter den verschiedensten Bedingungen und das Verfahren von Christiansen (Reduktion von Methylformiat mit Wasserstoff unter Druck).

Vorbereitungen zu neuen Hochdruckversuchsreihen auf dem Gebiet der Methanolgewinnung wurden an zwei verschiedenen Stellen unseres Werkes unabhängig voneinander im Sommer 1922 getroffen, und es wurde mit den Versuchen im Herbst 1922 begonnen. Besonders erfolgversprechende Versuche, bei denen hochprozentiges Methanol aus Kohlenoxyd und überschüssigem Wasserstoff erhalten wurde, gelangen im Ammoniaklaboratorium Oppau nach Versuchen im Oktober und November[2]), welche Öle ergeben hatten, am 16. und 27. Januar 1923, im Hauptlaboratorium Ludwigshafen am 13. November 1922[2]) und 17. Januar 1923.

Diese Versuche zeitigten sehr rasch weitere Arbeiten, die zu umfassenden Patentanmeldungen und weiterhin zur technischen Durchführung des Methanolverfahrens in Leuna führten. Gleichzeitig wurden die besonderen Bedingungen der Herstellung der höheren Alkohole studiert. Eine diesbezügliche Patentanmeldung ist im Mai 1923 eingereicht worden.

Die Äußerungen und Veröffentlichungen von Herrn F. Fischer haben keinerlei Einfluß auf unsere Arbeiten gehabt.

[1]) Vgl. unsere Bemerkung über das Verfahren Patart in der Chemiker-Zeitung „Zur Geschichte der industriellen Synthese des Methylalkohols". Chem.-Ztg., Bd. 49, S. 463 (1925).

[2]) Diese Versuche liegen vor dem von Herrn F. Fischer erwähnten Gespräch; sie waren zur Zeit dieses Gespräches von den Laboratoriumsleitern noch nicht an die Werksleitung weitergegeben worden.

Zur Frage der Verwertung unserer Synthese für die Gewinnung flüssiger Motorenbetriebsstoffe bemerken wir folgendes:

Schon in unserem DRP. 293 787 ist beschrieben, daß man auf dem Wege der Druckhydrierung von Kohlenoxyden zu Kohlenwasserstoffgemischen vom Siedepunkt 20—200° kommen kann, und es ist auf den Erdölcharakter dieser Produkte ausdrücklich hingewiesen. Darin ist somit der Weg zur Erzeugung von Motorenbetriebsstoff aus Kohle auf dem Umweg über das Wassergas klar vorgezeichnet. Wir sind aber diesen Weg, der uns auch heute nicht der wirtschaftliche Weg zur Verflüssigung der Kohle zu sein scheint, großtechnisch nicht weitergegangen, sondern haben ihn zugunsten eines besseren und wirtschaftlicheren Weges verlassen.

Ludwigshafen a. Rh., 23. Dezember 1926.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft.

Nachschrift

von A. Mittasch.

Aus vorstehenden Darlegungen geht hervor, daß wir schon wesentlich früher als F. Fischer, und zwar überhaupt erstmalig aus Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen auf katalytischem Wege die Körperklassen erhalten haben, die er in seinen Veröffentlichungen von 1923 beschreibt. Im übrigen habe ich in meinem Vortrage Ber. 59 (1926) auf Seite 19 und 29 in Fußnoten auf die Arbeiten von Fischer hingewiesen. Im Text ausführlicher auf diese wertvollen Arbeiten von Herrn Fischer auf dem durch unser Patent 293 787 erschlossenen Gebiete einzugehen, würde ich nicht unterlassen haben, wenn das Thema meines Vortrages beispielsweise „die Methanolsynthese" oder auch „die katalytischen Arbeiten der B. A. S. F." gelautet hätte. Bei der Art und Anlage meines Vortrages (s. Einleitung!) schien mir diese Notwendigkeit nicht gegeben.

Bemerkung zu vorstehender Mitteilung

von F. Fischer.

Hinsichtlich der einzelnen historischen Daten auf dem Gebiete der Hochdruckhydrierung des Kohlenoxyds bestehen zwischen den beiderseitigen Angaben keine Differenzen. Ich kann mich darauf beschränken, den Leser, den die wissenschaftliche Priorität interessiert, zu bitten, den Inhalt der drei Patentschriften aus dem Jahre 1913 mit dem Inhalt der ersten Publikation auf dem in Frage stehenden Gebiete, nämlich mit unserer Veröffentlichung aus dem Jahre 1923, selbst zu vergleichen.

Mülheim-Ruhr, den 19. Januar 1927.

[A. 367.]

Über die katalytische Ammoniakoxydation. III

von Leonid Andrussow, Berlin.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Berlin.

(Eingeg. 20. Okt. 1926.)

In früheren Arbeiten[1]) wurde als Ergebnis einer systematischen Untersuchung eine Theorie der katalytischen Oxydation von Ammoniak aufgestellt. Zur weiteren Entwicklung dieser Theorie werden in folgendem neu ausgeführte Versuche beschrieben und die aus der Literatur schon bekannten Tatsachen herangezogen.

[1]) Ztschr. angew. Chem. 39, 321; B. 59, 458 [1926]; weiter Abhandlung I u. II genannt. Es sind folgende Fehler in Abhandlung I zu berichtigen: S. 321 [17]) Partington, statt Adam; S. 322 die Formel 8) soll lauten:

$$2\,NH_3 + 5\,NO_2 = 7\,NO + 3\,H_2O,$$

S. 326, linke Spalte, oben: Kontaktfläche, statt Kontaktflasche.