

Otto Roelen als Wegbereiter der industriellen homogenen Katalyse

Boy Cornils*, Wolfgang A. Herrmann und Manfred Rasch

Professor Wolfgang Hilger zum 65. Geburtstag gewidmet

Otto Roelen hat 1938 die Oxosynthese (Hydroformylierung) entdeckt, noch während schwieriger Kriegsjahre die Grundzüge des Anwendungsbereiches bis hin zu einer ersten großtechnischen Anlage erarbeitet und damit das Tor zur Nutzung metallorganischer, homogen wirkender Katalysatoren geöffnet. Der gleichaltrige Walter Hieber erforschte fast zeitgleich die chemischen Grundlagen der verwendeten Katalysatoren,

ohne von deren Anwendung zu wissen. Die Hydroformylierung zählt heute zu den bedeutendsten homogenkatalytischen Prozessen der Industrie. Die einmalige Chance einer zielgerichteten Zusammenarbeit von Industrie- und Hochschulkemikern am gleichen Problem einer wichtigen, neuen Synthese wurde damals nicht genutzt, wofür weniger die Zeitumstände als vielmehr Mentalitätsunterschiede zweier schwieriger Charak-

tere verantwortlich gemacht werden müssen: das alte Problem nicht planbarer Individuen in nicht planbarer Zeit. Eine Reihe von hier erstmals veröffentlichten Zeitdokumenten, vermehrt um die Berichte der Alliierten über „verborgene Reparationen“, gibt interessante Einblicke in die Art der Entdeckung und den späteren Ablauf der Entwicklung.

1. Der Forscher und Mensch in Hochschule, Forschungsinstitut und Industrie

„...daß Herr dipl. Ing. Roelen theoretisch und praktisch sicher soweit vorgebildet ist, daß er kein Hindernis für den Fortgang der dortigen Arbeiten darstellt. R. hat seine Diplomarbeit so gut wie ganz selbständig durchgeführt und zwar mit großer Zuverlässigkeit und ebensolchem Fleiße. Das Einzige, was ich ihm vorhalten mußte, war sein Hang zum Theoretisieren, der seinen Ursprung wohl aber nur darin hatte, daß R. unglaublich viel arbeitete und las. Im Bezug auf seine Kenntnisse steht R. weit über dem Durchschnitt anderer Doktoranden.“

Mit diesem kurzen Text, der bestimmende Eigenheiten Otto Roelens zutreffend benannte, vermittelte Prof. Alexander Gutbier vom Laboratorium für Anorganische Chemie und Anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule (TH) Stuttgart am 26. Juni 1922 Otto Roelen (OR) an das Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung (KWI) in Mülheim an der Ruhr, an dem er unter Leitung des Institutsdirektors Prof. Franz Fischer und dessen Abteilungsvorstehers

Dr. Hans Tropsch auf dem Gebiet der Kohlenwasserstoffsynthese arbeiten sollte^[1].

Obwohl OR am 22. März 1897 in Mülheim geboren wurde und als Schüler sogar als Zaungast an der feierlichen Eröffnung des KWI am 27. Juli 1914 teilnahm, war sein Lebensweg keineswegs derart folgerichtig vorgezeichnet, wie es aus der Retrospektive erscheinen mag. OR besuchte das Königliche Realgymnasium seiner Heimatstadt und erwarb dort am 4. August 1914 das Kriegs-Reifezeugnis. Er meldete sich nicht als Kriegsfreiwilliger, sondern absolvierte zunächst auf dem nahegelegenen Hochofen- und Hüttenbetrieb der Friedrich-Wilhelms-Hütte ein halbjähriges Praktikum, bevor er an der Technischen Hochschule München zum Sommersemester 1915 sein Chemiestudium aufnahm. Hier war er einer der nur 21 Studenten der Jahrgänge 1914–1918 und muß die Grundvorlesung bei Wilhelm Manchot gehört haben (vgl. Abschnitt 3.1). Im Juli 1915 wurde er schließlich eingezogen und nahm als Artillerist an den Kämpfen in Flandern teil, bei denen er 1917 verwundet wurde. Zu dieser Zeit war er Artillerie-Maat bei der II. Marine-Art.-Abteilung des II. Schw.-Korps-Art.-Regiments^[2]. Nach seiner Verwundung als nicht mehr kriegsverwendungsfähig eingestuft, arbeitete er als „chemischer Praktikant“ auf der kaiserlichen U-Bootwerft in Wilhelmshaven. Hier erlebte er das Kriegsende, nach eigenem Bekunden als Mitglied eines Arbeiter- und Soldatenrates^[3]. Seine Beweggründe für eine quellenmäßig sonst nicht nachweisbare Teilnahme an der Rätebewegung (die seiner späteren Denkweise deutlich entgegenstand) sind nicht bekannt; politisch hat er sich nie wieder exponiert. Seine Mitgliedschaft im Wilhelmshavener Arbeiter- und Soldatenrat nimmt sich eher wie eine Schutzbehauptung für das britische Entnazifi-

[*] Prof. Dr. B. Cornils
Hoechst AG, D-65926 Frankfurt am Main
Telefax: Int. + 69 305-301954

Prof. Dr. W. A. Herrmann
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching

Dr. M. Rasch
Thyssen AG, Archiv
D-47161 Duisburg

zierungsverfahren aus, das OR übrigens als „unbelastet“ einstufte, und wurde von ihm später auch nicht wieder erwähnt.

Schon im WS 1918/19 setzte OR sein Chemiestudium an der TH Stuttgart fort und erwarb nach sechs Semestern im März 1922 das Diplomzeugnis^[4]. Danach folgte wieder ein Praktikum in der Eisen- und Stahlindustrie, und zwar im Forschungslaboratorium des Montankonzerns Hoesch, Dortmund. Dort muß er jedoch kein ansprechendes Thema für die Doktorarbeit gefunden haben, weshalb er dieses Praktikum in allen seinen späteren Lebensläufen unterschlug. Hoesch dagegen erinnerte sich seiner anlässlich des 50jährigen Bestehens dieser Forschungsabteilung^[5]. Offensichtlich während des Dortmunder Praktikums fragte er den Direktor des KWI nach einer Doktorarbeit. Nach dem oben zitierten positiven Urteil von Gutbier teilte Franz Fischer OR umgehend mit^[6]:

„Herr Professor Gutbier hat mir geschrieben und der Meinung Ausdruck gegeben, daß Sie in der Lage wären, auch auf unserem Arbeitsgebiete eine wissenschaftlich wertvolle Doktorarbeit auszuführen. Ich bin deshalb bereit, Sie als Doktorand anzunehmen, und bitte Sie, mich aufzusuchen, damit ich mit Ihnen über das Thema und die zur Vorbereitung Ihrer Arbeit notwendige Literatur sprechen kann.“

Seit 1921 forschte das KWI verstärkt auf dem Gebiet der Gassynthesen mit dem Ziel, flüssige Kohlenwasserstoffe zu gewinnen. Ein Grund dafür war, daß die das Institut finanziell unterstützende rheinisch-westfälische Schwerindustrie nach Verwendungsmöglichkeiten für ihr überschüssiges Kokereigas suchte^[7b]. Fischer und Tropsch untersuchten als Ausgangspunkt unter anderem die in Vorkriegspatenten der BASF beschriebene katalytische Erzeugung von „Synthol“, flüssigen, kohlenwasserstoff- und sauerstoffhaltigen Ölen^[8], unter hohem Druck aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff, wobei zunächst mechanistischen Aspekten („Formiattheorie“) breiter Raum eingeräumt wurde. Eine wissenschaftliche Aufklärung der Synthese gelang Fischer und seinen Mitarbeitern jedoch nicht, vielmehr bemerkten sie in ihrer ersten Veröffentlichung: „Wir möchten deshalb diesen Abschnitt über die Theorie der Syntholbildung damit schließen, daß wir einstweilen dem Aufbau durch Kohlenoxydanlagerung an die Alkohole den Vorzug unter den möglichen Erklärungsweisen geben, ohne zu behaupten, daß wir ihn schon endgültig bewiesen haben“^[9]. Zur Deutung des Reaktionsverlaufes der Syntholbildung nahmen Fischer und Tropsch an, daß Methan und Formaldehyd als Zwischenprodukte gebildet werden, weshalb sich Fischer et al. – darunter der junge Doktorand OR (Abb. 1) – in umfangreichen Versuchsreihen mit der Verbrennung von Methan und der Bildung und Zersetzung von

Boy Cornils, geboren 1938 in Bremen, schloß das Studium der Chemie an der Technischen Hochschule Hannover 1964 mit der Promotion in Technischer Chemie bei G. Schieman ab. Er ging dann zunächst zur Ruhrchemie AG nach Oberhausen (dort Leiter der Entwicklung der technischen Hydroformylierung mit wasserlöslichen Katalysatoren) und wechselte 1984 zur Hoechst AG nach Frankfurt. Dort hatte er mehrere Funktionen, von der Forschung bis zum operativen Geschäft, inne. Er ist Autor einiger Publikationen, unter anderem über homogene und heterogene Katalyse, Fluorchemie, Synthesen mit Kohlenmonoxid, Organometallverbindungen und Kohlevergasung, sowie Mitautor einer Reihe von Patenten.



B. Cornils



W. A. Herrmann



M. Rasch

Wolfgang A. Herrmann wurde 1948 in Kelheim/Donau geboren. Nach Chemiestudium und Diplomarbeit an der Technischen Universität München bei E. O. Fischer (1971) promovierte er über ein Thema aus der metallorganischen Stereochemie an der Universität Regensburg bei H. Brunner (1973). Nach einem USA-Forschungsaufenthalt (1975/1976) an der Penn State University bei P. S. Skell und der Habilitation über „Metallorganische Synthesen mit Diazoalkanen“ (1978) wurde er an die Universität Regensburg (1979), die Universität Frankfurt (1982) und die Technische Universität München (1985, Nachfolge E. O. Fischer) berufen. Seine synthese- und katalysechemisch ausgerichteten Arbeitsgebiete sind auf dem Gebiet der Metallorganischen Chemie angesiedelt. Er ist Autor von 350 Originalpublikationen und Inhaber von 30 Patenten. Seine Arbeiten wurden vielfach ausgezeichnet, unter anderem durch den deutsch-französischen Alexander-von-Humboldt-Preis (1988), den Otto-Bayer-Preis (1990) und den Max-Planck-Forschungspreis (1991). Er ist korrespondierendes Mitglied der Akademie der Wissenschaften und der Literatur zu Mainz (1990) und Ehrendoktor der Universität Lyon (1990).

Manfred Rasch, geboren 1955 in Dortmund, studierte an der Ruhr-Universität Bochum Geschichte und Mathematik fürs Lehramt. Nach dem Referendariat 1984–1986 war er bis 1992 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim, um im Auftrag von Prof. Wilke die Institutsgeschichte zu erforschen. 1989 promovierte er in Bochum, 1990 erhielt er dort einen Lehrauftrag, und seit April 1992 ist er Leiter des Archivs der Thyssen AG in Duisburg. Neben vier Monographien stammen von ihm fünfzig weitere Veröffentlichungen zu chemie-, wissenschafts- und technikgeschichtlichen Themen sowie zum EDV-Einsatz im Archiv.



Abb. 1. Otto Roelen (3. von links) an der TH Stuttgart, Anorganisches Labor, 1922.

Formaldehyd beschäftigten^[10]. Es gelang Fischer und seinen Mitarbeitern jedoch nicht, die angenommenen Zwischenprodukte – außer in Spuren – nachzuweisen^[7].

Vor den Sommerferien des Instituts hatte OR den experimentellen Teil seiner Arbeit abgeschlossen und wechselte noch vor der Promotion im August 1923 als wissenschaftlicher Mitarbeiter zu Prof. Hans T. Bucherer, TH Berlin-Charlottenburg. OR, der bis März 1924 in Berlin blieb und in dieser Zeit seine Dissertation „I: Über die katalytische Zersetzung des Formaldehyds bei höheren Temperaturen. II: Über die teilweise Verbrennung von Methan zu Formaldehyd mit Luft“ niederschrieb, wurde von Bucherer äußerst positiv beurteilt^[11]:

„Besondere Anerkennung verdient das Streben des Herrn Dr. Roelen, durch eigenes Nachdenken und sorgfältige Beobachtung möglichst großen wissenschaftlichen Gewinn aus den von ihm angestellten Untersuchungen zu ziehen. Ich zweifle nicht, daß er sich zu einem erfolgreichen und hervorragend tüchtigen Fachgenossen entwickeln wird und wünsche ihm für seine fernere Zukunft von Herzen alles Gute.“

Nicht nur Bucherer schätzte OR als „hervorragend tüchtigen“ Chemiker ein, sondern auch die Chemische Abteilung der TH Stuttgart, die ihm aufgrund seiner Arbeit und vor allem der Leistung in der mündlichen Prüfung die Note „sehr gut“ gab. Prof. W. Küster, ORs „Doktorvater“ in Stuttgart, ging damit über Franz Fischers Vorschlag hinaus, der OR attestiert hatte, daß er seine Arbeit „mit Fleiß, Sorgfalt und Verständnis ausgeführt und sich auch in den theoretischen Teil vollständig hineingedacht (habe), wobei er auch eigene Ansichten entwickelte. Auf Grund der Ergebnisse, die einen erheblichen Fortschritt gegenüber vorher bedeuten, und der Art, wie Herr Roelen die aufgetretenen Schwierigkeiten gemeistert hat“, schlug er jedoch nur die Note „gut“ vor^[12]. Dies mag für OR ein Grund gewesen sein, sich nach der Promotion nicht sofort beim KWI um eine Mitarbeiterstelle zu bewerben, obwohl sein Dankschreiben an Fischer auf keine Verstimmung zwischen beiden hindeutet. Ein anderer Grund könnte gewesen sein, daß OR zunächst an eine selbständige Verwertung seiner Forschungsergebnisse dachte. In seiner Dissertation hatte er nämlich recht selbstbewußt an

den Quellennachweis seiner Arbeiten den folgenden Absatz angefügt^[13]:

„Die teilweise Verbrennung des Methans zu Formaldehyd stellt einen Sonderfall aus dem großen Gebiete der Reaktionen im Gasraum dar, welche sowohl in wissenschaftlicher als auch in technischer Hinsicht noch eine weite Entwicklung und reiche Ausbeute versprechen. Ich gedenke, mich mit diesem Gegenstande, besonders auch mit der Methanverbrennung, noch weiter zu befassen.“

Offenbar dachte OR schon während seiner Doktorarbeit nicht nur als Wissenschaftler, sondern auch als Kaufmann. Am 10. Juni 1924 meldete er deshalb ein „Verfahren zur Durchführung der teilweisen Verbrennung von Methan zu Formaldehyd“ zum Patent an^[14]. Gegen das Verfahren wurde gesprochen und deshalb das Patent erst am 2. April 1930 erteilt. Da es OR keinen finanziellen Erfolg brachte, ließ er noch im gleichen Jahr seine Patentrechte fallen^[15]. Am 15. Oktober 1924 begann er erneut am KWI für Kohlenforschung als wissenschaftlicher Mitarbeiter.

Obwohl OR ein mehrfach attestierter „Hang zum Theoretisieren“ auszeichnete, fehlte ihm der für Wissenschaftler auch damals bereits notwendige Publikationsdrang. So veröffentlichte Tropsch mit OR als Coautor 1924/25 drei Publikationen aus dessen Dissertation, während OR selbständig nur die Literaturzusammenstellung „Über die Verbrennung von Methan zu Formaldehyd“ veröffentlichen durfte^[16]. Das Fehlen von Publikationen ist nicht nur auf die hierarchische Struktur des Instituts zurückzuführen, die dem Institutsdirektor Publikationsvorrechte einräumte. Denn auch als OR nach 1927 Leiter der institutseigenen Versuchsanlage im Range eines Abteilungsvorstehers war, veröffentlichte er weiterhin im Vergleich zu anderen Abteilungsvorstehern wenig und zudem fast ausschließlich Vorträge. OR war vielmehr an technischen Fragen interessiert, von denen es viele gab, da sich der Institutsdirektor vorgenommen hatte, die im KWI entdeckte Fischer-Tropsch (FT)-Synthese selbständig zur technischen Reife zu entwickeln. Auch später und während seiner Zeit als Industriechemiker wies ORs Publikationsliste bedeutend mehr Patente als sonstige Veröffentlichungen auf.

Zunächst war OR an der Entdeckung der FT-Synthese beteiligt. Er selbst schätzte seinen Anteil zeitlebens als bedeutend ein, während die chemische Fachwelt seine wichtigen Beiträge eher auf technischem Gebiet sah^[17]. Einer seiner Beiträge war nach eigenem Bekunden die Herstellung des versuchsrelevanten Katalysators, dies allerdings nach Anweisung. So wird OR auch in der zweiten Mitteilung von Fischer und Tropsch über das FT-Verfahren – neben anderen – nur gedankt^[18].

Zweifelloos hat OR bedeutend an der technischen Ausgestaltung der FT-Synthese mitgewirkt. 1927 übernahm er die Leitung der Versuchsanlage, was seinen Interessen in besonderer Weise entgegenkam, da er nicht nur gern theoretisierte, sondern zeitlebens als technisch denkender Chemiker auch an praktischen und technischen Fragen interessiert war. Viele für die technische Durchführung der FT-Synthese wichtige Innovationen gehen auf ihn zurück, so sein „selbständiger Temperaturregler für gasbeheizte Öfen“ und eine zusammen mit seinem Assistenten Walter Feißt entwickelte „Schwefelbestimmungs-Apparatur“, die von einem Essener Glasbläser in Lizenz nachgebaut wurde^[19]. Nach dem Ausscheiden von Tropsch im Sommer

1928 wurden 1929 die FT-Arbeiten der halbertechnischen Anlage und des Laboratoriums unter ORs Leitung zusammengefaßt. Er war damit am Institut neben Fischer für die Weiterentwicklung der FT-Synthese maßgebend. Äußerlich wertete ihn Franz Fischer am 10. März 1931 auf^[20]:

„Infolge Ausscheidens des Herrn Dr. Fuchs übernimmt von heute ab als ältester und dienstältester unserer Chemiker der Vorsteher der Versuchsabteilung, Herr Dr. Roelen, die Vertretung des Direktors hinsichtlich der allgemeinen Institutsverwaltung.“

In der bereits erwähnten, 1926 errichteten FT-Versuchsanlage beschäftigten sich OR und seine Mitarbeiter mit Fragen der Gasreinigung (ein während der gesamten FT-Entwicklung immer virulent gebliebenes Problem), mit der Auslegung der FT-Reaktoren („Kontaktöfen“, bis 1934 wurden insgesamt 38 Konstruktionen getestet), ihrer Kühlung, der Temperaturmessung etc. Über diese Versuche sind wir sehr gut unterrichtet, da alle wissenschaftlichen Mitarbeiter Wochenberichte für den Institutsdirektor anfertigen mußten. Diese – häufig handschriftlichen – Berichte sind nur in seltenen Fällen erhalten geblieben. Auch ORs Originale sind verloren gegangen, er aber war vorsichtig gewesen. Er hatte seine Berichte mit der Schreibmaschine geschrieben, um einen Durchschlag zu seinen Handakten nehmen zu können. Diese Unterlagen, mittlerweile im Archiv des MPI für Kohlenforschung, sind eine interessante Quelle über die technische Weiterentwicklung der FT-Synthese^[21].

Obwohl in der Versuchsanlage in erster Linie die technische Durchführung der FT-Synthese erarbeitet wurde, erzielten die Mitarbeiter auch wissenschaftlich interessante Ergebnisse. So erkannte OR im Juli 1930 das stöchiometrische Verhältnis von 1:2 für CO:H₂ als optimal^[22]. Im November 1930 wurde in der Anlage die FT-Synthese erstmals in flüssiger Phase versucht, um das Problem ausreichender Kühlung elegant zu lösen. Zwar gelang die Temperaturbeherrschung, die Reaktionsgeschwindigkeit war mit den damals üblichen Katalysatoren aber zu gering^[23].

Erst nach der Machtübernahme durch die NSDAP rückte die industrielle Verwertung der FT-Synthese in greifbare Nähe. Die Ruhrchemie AG, Oberhausen-Holtten, erwarb am 27. Oktober 1934 die Generallizenz auf das FT-Verfahren. Unabhängig vom Ausgang der Lizenzverhandlungen mit Franz Fischer hatte die Ruhrchemie (RCH) mit dem Bau einer eigenen Versuchsanlage begonnen und zu deren Betreuung OR vom KWI abgeworben. OR verließ offensichtlich gern das Institut, das ihm keine Lebensstellung bieten konnte und in dem er häufiger mit dem autoritären Institutsdirektor wegen seiner eigenen, unorthodoxen Dienstauffassung zur Präsenzpflcht – die übrigens auch bei der RCH zu einem Ärgernis werden sollte – zusammengestoßen war. Die Ruhrchemie vereinbarte mit OR am 23. Oktober 1934^[24]:

„Sie übernehmen verantwortlich in der von uns gebauten Versuchsanlage zur Herstellung von Benzin nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren die Betriebsführung der Feinreinigung und der eigentlichen Synthese einschl. der Herstellung der Reinigungsmasse und der Katalysatoren sowie des Laboratoriums. [...] Sie haben ferner das Recht und die Pflcht, sich auch die übrigen Teile der Versuchsanlage und ihre Arbeitsweise anzusehen und gegebenenfalls entsprechende Vorschläge im Interesse der rationalen Gestaltung zu machen.“

Zur Überführung des FT-Verfahrens in die industrielle Praxis beschäftigte sich OR mit Fragen der Gasentschwefelung, der Katalysatorherstellung und -zusammensetzung sowie mit der volks- und betriebswirtschaftlich gleichermaßen wichtigen Frage der Katalysatorregenerierung. Ohne die Erfindungen von OR und seinen Mitarbeitern Feißt und Heckel hätten die in schneller Folge errichteten FT-Werke Mitte der dreißiger Jahre stillgelegt werden müssen, denn es gelang zunächst nicht, die eingesetzten Cobaltkatalysatoren zu regenerieren. OR und Walter Feißt entwickelten ein Verfahren zur Herstellung von Kontakten unter Vorfällung der störenden Begleitverunreinigungen. Dieses Verfahren^[25] und ORs Grundpatent für den magnesiumhaltigen Standard-FT-Katalysator^[26] wurden bis 1945 in allen FT-Werken – und nach 1945 bei den Chemischen Werken Bergkamen – eingesetzt. Eine Reihe weiterer Erfindungen ORs wurde nach dem Krieg auch in der Lurgi/Ruhrchemie-Lizenzanlage der Sasol, Südafrika, angewendet.

Obwohl OR als „Chefchemiker“ des Generallizenzgebers und wegen des vertraglich vereinbarten Erfahrungsaustausches zwischen den FT-Werken zu den bestinformatierten Fachleuten auf diesem Gebiet gehörte, wurde weder er noch Helmut Pichler, sein Nachfolger in der Mülheimer Arbeitsgruppe, damit beauftragt, die „Reichsamtsversuche“, d.h. eine vergleichende Prüfung unterschiedlich hergestellter FT-Katalysatoren im FT-Werk Schwarzheide, durchzuführen. Die Leitung übernahm vielmehr Herbert Kölbel vom FT-Betreiber Gewerkschaft Rheinpreußen. OR war offensichtlich mit Arbeit überlastet und als Katalysatorentwickler Partei. Außerdem hatte er seit 1941 ein Verfahren zur Methanisierung von Kohlenmonoxid entwickelt, nach dem 1942 eine erste „Gastankstelle“ in Essen errichtet und weitere Anlagen bei Opel in Rüsselsheim sowie nach dem Krieg auf der Zeche Carolinenglück in Bochum, in Düsseldorf und bei Röhm & Haas in Darmstadt gebaut wurden^[27].

Das Kriegsende erlebte OR in Gebhardshagen bei Salzgitter und entzog sich zunächst der Befragung durch westalliierte Spezialisten (vgl. Abschnitt 2.2), indem er sich zu Freunden absetzte und auf deren Bauernhof eine Erkrankung auskurierte. Erst Anfang Oktober 1945 kehrte er nach Oberhausen zurück. Dort hatte inzwischen die britische Militärregierung die Bedeutung ORs und seiner Kenntnisse erkannt und am 4. November 1945 auf Anweisung des Ministry of Fuel and Power seine Internierung in Wimbledon angeordnet^[28]:

„From the Investigations of the Field Teams in Germany and from examinations of captured documents it seemed probable that Dr. Otto Roelen had a more complete knowledge of the research side of the Fischer-Tropsch process than any other person in Germany. [...] Among his own achievements were the development of the fine-purification process and the discovery of the ‚Oxo‘ reaction.“

Nach seiner Rückkehr aus England übernahm OR zunächst nur literarische und keine chemischen Forschungsarbeiten für die Ruhrchemie AG und die Militärregierung. Im ersten Nachkriegs-Ullmann stellte er die FT-Synthese historisch dar und legte sich dabei mit seinem ehemaligen Kollegen am KWI, Helmut Pichler, an, weil er nur von der „Mitteldruck-Festbett-Synthese“ als einer Variante des FT-Verfahrens sprach und nicht den auch von Franz Fischer gelegentlich genutzten Begriff „Fischer-Pichlersche Mitteldrucksynthese“ verwendete, was

letzterer wünschte^[31]. Ab 1949 war OR Direktionsassistent und ab 1. Oktober 1955 wieder Leiter der Forschungslaboratorien und Prokurist. Am 31. März 1962 trat er in den Ruhestand^[29].

Die Jahre nach seiner Pensionierung haben OR außer der Anerkennung der Fachwelt auch eine Reihe von äußeren Ehrungen gebracht, so 1963 die Adolf-von-Baeyer-Denkmünze der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) und die Normann-Medaille der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft (DGF) (Abb. 2)^[29]. 1983 wurde ihm aus Anlaß der Vollendung seines 85. Lebensjahres und in Anerkennung seiner Verdienste um Basisverfahren der Kohle- und Petrochemie die Ehrendoktorwürde der Technischen Hochschule Aachen verliehen. Bereits Ende 1944 hatte ihn die Ruhrchemie AG für den Dr.-Fritz-Todt-Preis vorgeschlagen. Da die Oxosynthese noch keine industrielle Bedeutung gewonnen hatte, lehnte die Geschäftsstelle eine Ehrung ab, was OR nach Kriegsende sicherlich angenehm war^[30].



Abb. 2. OR (links) 1963 bei der Verleihung der Normann-Medaille der DGF.

OR verfolgte im Ruhestand mehrere Liebhabereien, die wenn man seine Publikationen und seine Personalakten beim KWI und bei der Ruhrchemie AG aufmerksam liest – bereits vorher angelegt waren. So fand er die Muße, in zusammenfassenden Artikeln über seine Beiträge zur Oxo-^[32] und zur Fischer-Tropsch-Synthese^[17, 22] zu berichten, wobei er chemiehistorischen Gesichtspunkten besondere Bedeutung zumaß. Alle drei Artikel sind deshalb so informativ, weil ein unmittelbar Beteiligter aus dem Abstand von vier Jahrzehnten ein Resümee ziehen konnte, ähnlich wie es G. Schieman auf seinem Gebiet der Fluorchemie vermochte (Abb. 3).

Ein anderer Schwerpunkt seiner Interessen war seine Gesundheit, mit der er konsequent experimentierte. Aus dieser Experimentalzeit stammt die Publikation „Behandlung der Luftwege mit angereicherten Meersalz-Aerosolen“^[33], mit der er seine offenbar sehr positiven Erfahrungen experimentell belegte und sich sogar zur Frage der Werkstoffe der Inhalationsgeräte äußerte. Mit dem Zusammenhang zwischen Ernährung und Gesundheit beschäftigte sich OR besonders intensiv, zeitweise missionarisch. Neben einer Reihe von kleineren Arbeiten^[34, 35] gehören hierzu auch seine Arbeiten und Selbstversuche zu Allergenen^[36].



Abb. 3. Namensgeber von Namensreaktionen unter sich: G. Schieman (1899–1967, Schieman-Reaktion zur Kernfluorierung von Arenen) und O. Roelen (1897–1993) diskutieren auf der Kegelbahn der Ruhrchemie AG (Bild vom 23. Juli 1964).

Mit dem großen Chemiker William Crookes (1832–1919), dem Erfinder der Crookeschen Röhre zur Erforschung der Kathodenstrahlen, teilte er eine Schwäche für Fragestellungen, die eher im Bereich der Parapsychologie angesiedelt waren^[37]. Während Crookes allerdings – vielleicht angeregt durch seine strahlenchemischen Entdeckungen – dem Okkultismus anhing und „vertrauten Umgang mit ‚Materialisationspersönlichkeiten‘ pflegte“, war OR im „Schattenreich zwischen Bekanntem und Unbekanntem“^[37] auf der Suche nach einer meßtechnischen Verifizierung von Pendelphänomenen, deren „Objektivierung“ er als unmittelbar bevorstehend ansah, als er 1981 durch seinen Schlaganfall an weiteren Experimentalarbeiten und weiterer Anwendung seines umfangreichen Wissens über Elektronik und Halbleiterphysik, im Ruhestand erworben, gehindert wurde. Seine Typskripte über relevante Fragen des Pendelns^[38] beschreiben detailliert seine Experimente, belegen photographisch die Versuchsanordnungen und deren Ergebnisse im Bereich der 3.18 cm-Wellen, schließen aber salvatorisch auch ORs Behauptung ein, daß nur eine Minderheit von sensibilisierten Personen „pendeltüchtig“ sei, so wie auch nur eine Minderheit farbenblind ist. Ganz unähnlich seiner sonstigen Attitüde schloß er 1980 sein Typskript über das Pendeln mit der doch resignierenden Feststellung „Manches neu Beobachtete bleibt nach wie vor unverständlich ...“.

Die große fachliche Obsession seines Ruhestandes jedoch war das lebhafteste Interesse an forschungsgeschichtlichen und -didaktischen Problemen, wohl auch angeregt durch seine exzellente, „autospirituelle“ Durchdringung der eigenen Geschichte der Entdeckung der Oxosynthese und den Stachel, der in ihm verblieb, weil er die Art der Katalyse bei der Oxosynthese nicht erkannt hatte (Abschnitt 3.2). Bereits aus dem Jahre 1968 datiert eine Studie „Emotik – Von den Überzeugungen und ihren heimlichen Herrschern“^[39], in der er sich mit Meinungen und Überzeugungen, ihrem rationalen und emotionalen Gehalt sowie mit ihrer Behandlung durch Naturwissenschaftler in der Folge des methodischen Zweifels von Descartes auseinandersetzte. Auch das Motiv des „semantischen Betrügers“ durch Nicht-Naturwissenschaftler tauchte sehr früh auf; kein Wunder, daß er seinen Freundeskreis mit den Ansichten von C. P. Snow^[40] missionierte, der ab 1959 bekanntlich auf die grundsätzliche Nichtvereinbarkeit der Aussagen und Lebenswelten

von Natur- und Geisteswissenschaftlern (damals noch euphemistisch „literarisch gebildete [sic!] Kreise“ genannt) hinwies („The two Cultures“^[41]). OR schloß 1968, daß

„dieser von Snow [...] aufgedeckte kulturelle Zwiespalt deswegen so alarmierend (sei), weil die geisteswissenschaftlich Gebildeten in Ablehnung, Unkenntnis und Unverständnis der naturwissenschaftlichen Errungenschaften verharren und gleichzeitig an den Schalthebeln der Macht sitzen.“

Die Symptome und Auswirkungen dieser kulturellen Zweiteilung kann man ernsthaft^[42,43], satirisch^[44] oder kämpferisch formulieren, so wie OR dies 1983 in seiner Antwort auf die Frage, wie naturwissenschaftliche Entdeckungen zustande kommen, tat^[45]:

„Ein weiteres Beispiel für Behinderung der Forschung durch den Zeitgeist bieten die Angriffe auf Wissenschaft und Technik [...]. Da wird gefordert, der naturwissenschaftlichen Forschung [...] moralische Verpflichtungen aufzuerlegen und sie gesellschaftspolitischer Planung zu unterwerfen. Deutlich ausgesprochen wurde dies zum Beispiel durch die im ehemaligen Max-Planck-Institut in Starnberg entwickelten Vorstellungen zur Finalisierung der Naturwissenschaften.“

Derartige Forderungen werden vorgebracht von Leuten, welche niemals experimentelle Forschung betrieben haben und ihre Auffassung nur mittels semantischer Unschärfen und sachlicher Fehler aufrechterhalten können [...].“

2. Sein Lebenswerk: die Oxosynthese

2.1. Zur Entdeckungsgeschichte

Das Jahr 1934, das Jahr seines Wechsels zur Ruhrchemie AG (RCH), war für OR ein Wendepunkt in seinem Leben. Das „Dritte Reich“ Adolf Hitlers steuerte sehr konsequent und sichtbar auf kriegsrische Auseinandersetzungen mit seinen Nachbarn zu. Die Kriegsvorbereitungen erfaßten rasch die chemische Industrie und auch die RCH, deren Düngemittelgeschäft nach dem Scheitern internationaler Kartellverhandlungen wegen der Zwangskartell- und Schutzzollregelung des deutschen Stickstoff-Syndikats und der aggressiven Quotenpolitik der I.G. Farbenindustrie (I.G.)^[46], die auch die RCH betraf, immer unbefriedigender wurde.

Als Ausweg aus dieser desolaten wirtschaftlichen Lage bot sich an, die Zahl der Standbeine zu erhöhen, was außer zu einer Reihe kohlechemischer Aktivitäten (Methanisierung, Cracken von Methan zu Benzol oder Acetylen) auch zur Verstärkung der Aktivitäten der bereits 1929 gegründeten Chemischen Fabrik Holten GmbH (CFH) führte. Diese Gesellschaft, eine zunächst gemeinsame Tochter der RCH und der Th. Goldschmidt AG in Essen, setzte Ethylen, das aus dem angelieferten Koksofengas isoliert wurde, zu Glycol um. Bereits während der Bauarbeiten bestand der Marktführer, die I.G., darauf, gegen entsprechende finanzielle Beteiligung an der CFH und am Verkauf des Glycols beteiligt zu werden, und setzte dies auch durch. Nach den Düngemitteln war dies ein weiteres Mal, daß sich die I.G. in die Pläne eines fremden Chemiewerkes einmischte. Dies wurde über Jahre hinweg eine der Konstanten, die das spannungsreiche Verhältnis der RCH und auch ORs zur I.G. und ihren Chemikern

kennzeichneten. Die in dieser Beziehung beschönigende Geschichtsschreibung von I.G.-Epigonen versucht noch heute, das Bild des dominierenden, hart entscheidenden Monopolisten zu färben^[46].

Als weiteres Standbein bot sich die Fischer-Tropsch (FT)-Synthese an (vgl. Abschnitt 1.1). Nach frühen Vorgesprächen und wiederum Versuchen der I.G., eine Konkurrenz zu ihrer eigenen Treibstoffproduktion via Kohlehydrierung durch das FT-Verfahren zu verhindern, übernahm die RCH 1934 das FT-Verfahren als Generallizenznehmer, was die Verpflichtung zur Weiterentwicklung des Verfahrens sowie zum Bau einer 5000-jato-Versuchsanlage und einer Demonstrationsanlage einschloß^[47].

OR wußte deshalb, was auf ihn zukam, als er 1934 zusammen mit seinem Kollegen Dr. Feißt und seinem Cheflaboranten Harnisch vom KWI in Mülheim zur RCH ins nahe Holten, einen Stadtteil von Oberhausen, wechselte. Er war aber gut gerüstet: Als Leiter der halbertechnischen FT-Versuchsanlage des KWI war er prädestiniert für seinen Wechsel und als Leiter der FT-Entwicklung der RCH. Im BIOS-Report 447^[28] wiedergegebene Organisationspläne der RCH von 1934 bis 1945 zeigen den Wechsel seiner FT-Forschung von der RCH zur Schwesterfirma Ruhrbenzin^[47] und zurück. Daneben belegen die Schemata die aus Geheimhaltungsgründen bewußte gegenseitige Abschottung aller Forschungsabteilungen; eine Abgeschlossenheit, die zwar ORs Naturell entsprach, dem erkenntnisfördernden Gedankenaustausch aber nicht entgegenkam. Auch der BIOS-Report 447 kommentierte diese Organisationsstruktur abfällig^[28].

Der Schwerpunkt seiner Tätigkeit bei der RCH lag auch 1938 noch auf Arbeiten zur Weiterentwicklung der FT-Synthese, obwohl da bereits sieben FT-Anlagen in Betrieb waren oder gerade genommen wurden. Der Generallizenznehmer war während des Baus und der Inbetriebnahme neuer Werke mit sehr vielen Fragen befaßt, die – zum Teil ungefiltert und ungewichtet – von ORs Abteilung bearbeitet werden mußten. Hinzu kamen die Freigabe aller FT-Katalysatorchargen sowie die mühselige und wegen der Langzeittests langwierige Suche nach einem Ersatz für das strategisch wichtige und devisenverschlingende FT-Katalysatorbasismetall Cobalt. Ein besonders drängendes Teilthema der FT-Arbeiten in diesen Jahren war, die „Gasol“-Kohlenwasserstoffe – nach der damaligen Nomenklatur C₂ bis C₄-Kohlenwasserstoffe incl. deren Olefinanteil, besonders Ethylen^[48] – in die Synthese zurückzuführen und damit am Aufbau höherer Kohlenwasserstoffe zu beteiligen. Ganz anders als bei späteren Zielsetzungen einer „selektiven FT-Synthese“^[49] war für die damals angestrebte Benzinsynthese speziell das Ethylen unnütz. Es sollte durch Erfahrungsaustausch und nach Vereinbarungen mit den Lizenznehmern erneut untersucht werden, ob und inwieweit ein Aufbau der niederen Olefine bei ihrer Rückführung sinnvoll und ob auch NH₃ zum Einbau in eine „wachsende FT-Kette“ geeignet sei.

Bei diesen Versuchen entdeckte OR Ende 1937 die später nach ihm benannte Aldehydsynthese (Roelen-Reaktion, Hydroformylierung, Oxosynthese): Als in zwei FT-Normaldrucköfen, bei denen sowohl Ammoniak als auch Ethylen zugespeist und über ein gemeinsames Abgasrohr entsorgt wurden (eingehende Beschreibung in Lit.^[32]) eine Störung auftrat, bildeten sich in der Rohrleitung weiße Ablagerungen, über deren Geruch nach Aldehydammoniak (Aldimine aus Ammoniak und Propionaldehyd, dieser wiederum aus Ethylen und Synthesegas gebildet) OR

auf die Spur der Oxosynthese kam. Gezielte Versuche zu den optimalen Reaktionsbedingungen und zur Abschätzung des Potentials der Umsetzung wurden nach Beschaffung geeigneter Druckvorrichtungen ab dem 26. Juli 1938 fortgesetzt. Nach intensiven Versuchen wurde bereits am 20. September 1938 das erste Oxoschutzrecht angemeldet und als Nummer 849548^[50] – allerdings erst vom 17. Juni 1952 an (Abb. 4) – mit folgendem Anspruch patentiert:

„Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß ungesättigte Kohlenstoffverbindungen, wie z.B. Olefinkohlenwasserstoffe, in Gegenwart von Katalysatoren bei erhöhtem Druck und bei Temperaturen bis etwa 200 °C mit Wassergas oder anderen Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen behandelt werden.“



Abb. 4. Faksimile des ersten Oxopatents von 1938/1952 [50].

In seiner 1977 retrospektiv verfaßten Abhandlung über die Geschichte der Entdeckung der Oxosynthese, die er als „Beitrag zur Psychologie der naturwissenschaftlichen Forschung“ betrachtete, hat OR ausführlich über die mentale Vorgeschichte dieses Sonderkapitels „aus dem großen Kreis der katalytischen Reduktion des Kohlenoxids“ berichtet^[32] (im übrigen war seine Darstellung im BIOS-Report 447^[28] 1946 bereits inhaltlich gleich). Zu dieser Vorgeschichte zählte er Versuche der BASF, bei denen 1913 aus CO und H₂ bei erhöhtem Druck katalytisch erstmals höhere Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige Ver-

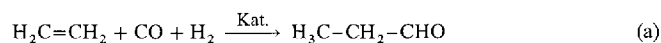
bindungen erhalten wurden^[81]. Fischer und Tropsch (später auch O. Roelen) knüpften an diese Versuche an, als sie ab 1922 im damaligen KWI (heute Max-Planck-Institut) in Mülheim an alkalisierten Eisenkontakten ein Gemisch sauerstoffhaltiger Verbindungen („Synthol“) erhielten. Diese Versuche wurden bei recht hohen Drücken durchgeführt. In dem Maß, in dem die Katalysatoren aktiver wurden, konnte der Synthesedruck gesenkt werden, wobei sich die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte in Richtung auf Kohlenwasserstoffe hin änderte, was 1925 letztlich zur Entdeckung der Fischer-Tropsch-Normaldrucksynthese führte (vgl. Abschnitt 1.1)^[51, 52].

Ganz unabhängig von Fischer hatten Smith, Hawk und Golden^[53] im Bureau of Mines (USA) versucht, den Reaktanten der FT-Synthese unter FT-Normaldruckbedingungen und am Cobaltkatalysator Ethylen zuzumischen. Bis auf den hohen Druck waren damit die Bedingungen geschaffen, unter denen später die Oxosynthese entdeckt wurde. (Im FIAT-Report No. 1000 wurde die Veröffentlichung von Smith et al. – auch sachlich falsch – als „first publication of the basic Oxo reaction“ apostrophiert^[54]; dies wohl eine Reaktion auf Erfolgsansprüche des „Dritten Reiches“). Smith, Hawk und Golden erhielten damals zwar auch Aldehyde und Alkohole, betrachteten sie jedoch ausdrücklich als Intermediate des FT-Reaktionsverlaufes. OR formulierte folgerichtig^[32], daß

„die genannten Amerikaner im Jahre 1930 die Aldehyd-Synthese zwar schon ausgeführt, aber nicht entdeckt haben. Ihr Vorurteil über den Reaktionsmechanismus hinderte sie zu erkennen, daß hier eine weitere, selbständige Reaktion beteiligt war. Diese geistige Hemmung wurde dem Autor bei einem späteren Besuch mündlich bestätigt.“

Geistige Hemmungen und Vorurteile über die Natur der Katalyse spielten auch später in der Geschichte der Oxosynthese eine Rolle (vgl. Abschnitt 3.2). So führte die „allgemeine Auffassung der Fachwelt, daß sauerstoffhaltige Nebenprodukte der FT-Synthese in allen Fällen untrennbar mit dem Mechanismus der Kohlenwasserstoffsynthese verbunden seien“^[32] dazu, daß die Möglichkeit einer eigenständigen Synthese sauerstoffhaltiger Produkte nicht in Betracht gezogen wurde. Auch die Synol-(I.G.^[55]) und die Oxylsynthese (RCH^[48, 56, 57]) als Varianten der FT-Synthese bestätigten dies.

ORs intellektuelle Leistung bestand deswegen 1937/38 darin, sich bei der Untersuchung der erwähnten Versuchsstörungen von der Vorstellung zu lösen, sauerstoffhaltige Produkte seien zwangsläufig Zwischenstufen der Kohlenwasserstoffbildung. Vor allem das Fehlen der charakteristischen Reihe aufeinanderfolgender Molekülgrößen brachte ihn zu der Vermutung einer eigenständigen Bildung von Propionaldehyd [Gl. (a)] und Di-



ethylketon aus dem zugespeisten Ethylen^[32]. Eine solche Bildung mußte druckabhängig und die Bildung von Propionaldehyd bei erhöhtem Druck begünstigt sein. Der erste Oxo-Druckversuch am 26. Juli 1938 brachte bei 243 °C/100 atü (= bar) eine Bestätigung dieser Überlegungen, so daß in einer zweiten bewußten Abweichung vom Druck-/Temperaturniveau der FT-Synthese das optimale Parameterfeld der Oxosynthese, relativ tiefe Temperaturen und hoher CO/H₂-Druck, ermittelt werden

konnte. In rascher Folge wurde daraufhin der Anwendungsreich der neuen Synthese abgesteckt und das bereits erwähnte Patent angemeldet.

Abgesehen vom Begriff „Oxo“ (eine Wortschöpfung der RCH-Patentabteilung, mit der die allgemeine Bildung von Aldehyden und Ketonen – also Oxoverbindungen – angedeutet werden sollte; später zeigte sich, daß diese Reaktion nur bei Ethylen von Bedeutung ist) ist bei dieser Erfindung noch etwas bemerkenswert: Das deutsche Patent wurde wegen des Patentüberleitungsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland erst im Juli 1952 erteilt (während die französischen, italienischen und amerikanischen Fassungen noch während des Krieges erschienen^[58, 59], allerdings kaum Beachtung fanden). Der Kriegsausgang brachte OR in pekuniärer Hinsicht um die weltweiten Früchte seiner Entdeckung: Alle Patentrechte von Deutschen waren im Ausland nach dem Kriege enteignet worden, so daß OR und die RCH nur Zahlungen von deutschen Oxoanlagen der BASF und von Hüls erhielten, nicht dagegen von den damals bedeutenderen ausländischen Anlagen.

Es sei angemerkt, daß diese Entdeckungsgeschichte nicht unumstritten ist, und die Erfahrung bestätigt, daß erfolgreiche Kinder viele Väter zu haben pflegen. OR hat im Gespräch stets hervorgehoben und in seiner retrospektiven Schilderung der Entdeckung der Oxosynthese auch betont, daß die entscheidenden Versuche auf eigenes Risiko und gegen den Wunsch der Werksleitung fortgesetzt wurden^[32]:

„Daraufhin wurden die Versuche über die Wirkung von Zusätzen zum Synthesegas auf Anordnung der Werksleitung eingestellt.“

Das war im Dezember 1937; von Januar bis Juli 1938 hat OR dann nach den beschriebenen Überlegungen die Versuchsreihen so modifiziert, daß am 26. Juli 1938 der erste erfolgreiche Hochdruckversuch stattfinden konnte.

Ein Vorstand sieht – wie immer – die Dinge natürlich anders: In der „Niederschrift über die Präsidial- und Vorstandssitzung der Ruhrchemie und Ruhrbenzin Aktiengesellschaft am 6. Februar 1940“^[60] gab F. Martin, damaliger Vorstandsvorsitzender der Ruhrchemie und der Ruhrbenzin^[61], zum Thema Fettalkohole zu Protokoll:

„Martin skizziert die Entwicklungsgeschichte des Verfahrens zur Herstellung von Aldehyden bzw. Fettalkoholen. Die Sorge um die Verwertung der bei der Treibstoffsynthese in relativ großer Menge anfallenden und damals nur beschränkt verwertbaren Gasole habe ihn veranlaßt, Dr. Roelen mit dem Versuche zu beauftragen, diese Gase auf ihre Weiterreaktion mit Wassergas zu untersuchen. Dabei habe sich ergeben, daß sich die Olefine in Normal- und Iso-Aldehyde verwandeln lassen [...]“

Ähnlich ließ Martin es bei seiner ersten Befragung durch C. C. Halls CIOs-Team formulieren: „In the gasol fraction, they had large amounts of propene and butene for which they had no use, so Martin instructed his chemists to find some more use for these compounds“^[124].

Vor Tische (und im Aufsichtsrat) las man's also anders, zumindest was die Kausalität der Entdeckungsgeschichte angeht. Es ist davon auszugehen, daß OR diese während des Krieges als

„geheim“ deklarierten Protokolle nicht kannte (und nach dem Krieg als Nichtvorstand keine Gelegenheit bekam, sie einzusehen), weshalb sein Bestehen auf erfolgreicher Insubordination – übrigens nicht die letzte in der Ruhrchemie-Geschichte der Oxosynthese! – besonders bemerkenswert ist.

2.2. Die technische Oxosynthese der frühen Jahre

Die Oxosynthese paßte überzeugend zur Rohstoffsituation der RCH (Wassergasgeneratoren, FT-Anlage als Olefinquelle, Abb. 5 bzw. 6, und Katalysatorherstellung^[124]) und derart

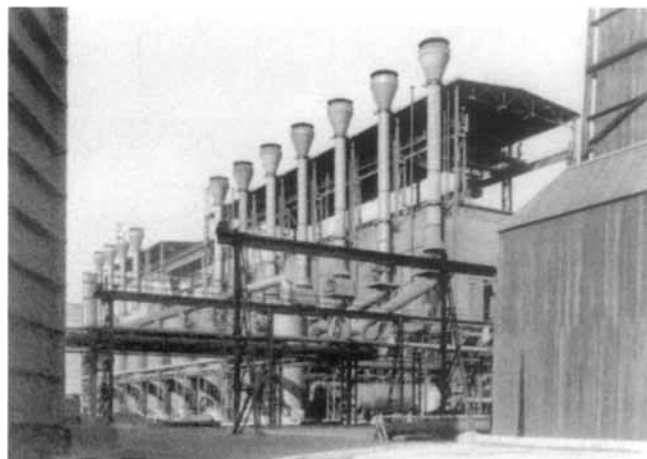


Abb. 5. Die elf Wassergasgeneratoren zur Versorgung der FT-Anlage der RCH (1941).



Abb. 6. FT-Normaldruckreaktoren der RCH-Anlage (links) mit Katalysatorein-füllbehälter (1942).

stimmig zu der auf den Krieg ausgerichteten Wirtschaftspolitik der Nationalsozialisten, daß sehr bald auch Begehrlichkeiten an anderer Stelle geweckt wurden.

Der erste Niederschlag der Entdeckung ORs in den Aufsichtsrat(AR)-Protokollen der Ruhrchemie findet sich in der bereits

wiedergegebenen Deutung Martins zur Entdeckungsgeschichte^[60]. Die Niederschrift fährt fort:

„Auf Veranlassung der Reichsstellen sei nun in Aussicht genommen, zusammen mit der I.G. und Henkel in Oberschlesien eine Syntheseanlage mit einer Kapazität von ca. 120 000 jato zu errichten [...]. Weiter sei vorgesehen, daß die Ruhrchemie ihren Kapitalanteil irgendwie als Lizenzhergabe einbringen werde [...]. Martin bemerkt noch ergänzend, daß vor der Fühlungnahme mit Henkel und I.G. auch mit Goldschmidt Verhandlungen gepflogen worden seien [...].“

Nach Gründung einer Chemischen Verwertungsgesellschaft Oberhausen mbH durch die RCH und die I.G., in der die Oxo-rechte zusammengefaßt wurden und die ihrerseits Oxolizenzen vergeben sollte, präzierte die AR-Sitzung der RCH vom 4. Juli 1940^[62] das weitere Vorgehen mit Henkel und der I.G. Eine weitere Gesellschaft, die Oxogesellschaft mbH, zu je einem Drittel im Besitz von RCH, Henkel und I.G.^[63], sollte eine 15 000-jato-Anlage zur Herstellung von synthetischen Fettalkoholen errichten, wobei

„eine Verarbeitung der Rohprodukte auf Fertigerzeugnisse bei der Gesellschaft selbst (d. h. der Ruhrchemie, Anm. der Autoren) nicht in Frage (komme), da hierfür auf Wunsch der Reichsstellen die Anlagen von Henkel und I.G. vorgesehen sind.“

Inwieweit hinter dem „Wunsch der Reichsstellen“ der ergebnissteuernde Einfluß der I.G. vermutet werden muß, kann heutzutage nur noch spekuliert werden. Interessanterweise wurde dieses Zusammengehen der RCH mit der I.G. später als Eingeständnis der RCH interpretiert, daß die Oxosynthese parallel durch die I.G. entdeckt worden sei^[64]:

„Comme, d'autre part, l'I.G. Farbenindustrie de Ludwigshafen avait elle aussi trouvé indépendamment cette réaction, un accord est intervenu entre la Ruhr-Chemie et l'I.G.“^[*]

Diese tatsachenwidrige Deutung, die vermutlich auf eine entsprechende Falschmeldung der US Naval Technical Mission in Europa zurück geht^[138], ist allerdings ohne Beweis und ohne Proselyten geblieben, obwohl es nicht an Versuchen gefehlt hat. So ist beispielsweise die Definition der Oxosynthese als ein Spezialfall der von ihm bearbeiteten und beanspruchten „...general group of reactions between olefins, carbon monoxide and additional compounds such as [...] and H₂...“^[54] verständlicherweise Reppe zugeschrieben und von ihm und seinen Epigonen^[65] kolportiert worden. Interessanterweise ist in den beiden eher Reppe gewidmeten BIOS-Reports 273 und 355 die Oxosynthese erwähnt (sogar mit [Ni(CO)₄] als Katalysator!), und zwar ohne Nennung von OR^[119].

Der RCH-Aufsichtsrat Kost (Generaldirektor des Ruhrchemie-Aktionärs Gewerkschaft Rheinpreußen) merkte folgerichtig an, daß das geplante Vorgehen „nicht mit den Gedankengängen in Einklang zu bringen sei, die für die Gründung der Ruhrchemie und Ruhrbenzin maßgebend seien“ – die von der I.G. unabhängige Produktion von Chemikalien^[47] –, doch er setzte sich

nicht durch, obwohl er sehr deutlich seinen Einspruch zu Protokoll gab^[62]:

„Es zeigt sich auch heute wieder das Bestreben der I.G., die Primärprodukte der Fischer-Synthese aufzukaufen und dadurch die Werke (z. B. die Ruhrchemie, Anmerkung der Autoren) vom Veredelungsgewinn auszuschließen.“

Einmal mehr wurde der RCH auf diese Weise der unmittelbare Zugang zum Markt verwehrt.

Am 13. November 1940 beschloß der Ruhrchemie-Aufsichtsrat den Bau einer Anlage für 7000 jato Fettalkohole, wobei Henkel für den RCH-Teil der Baukosten in Vorlage trat^[66]. Ein Jahr später war die Oxoanlage im Bau^[67], nachdem die Oxogesellschaft mbH^[63] für ihre drei Gesellschafter (RCH, BASF und Henkel) am 28. Februar 1941 den Bauauftrag für eine „Anlage, in welcher ca. 10 000 jato Olefine der Kettenlänge C₁₁–C₁₇ nach dem Oxo-Verfahren auf Fettalkohole bzw. Fettsäuren verarbeitet werden sollen“^[68] und damit zu Detergentien – an die RCH vergeben hatte. Wegen des wohl kriegsbedingten Fehlens der AR-Protokolle ist die Chronologie dieser ersten technischen Realisierung der Oxosynthese (Abb. 7 und 8) nicht mehr lückenlos nachzuvollziehen. Es steht aber fest, daß die Oxoanlage – von den Tests einiger Anlagenteile abgesehen – im Krieg nicht mehr in Betrieb genommen wurde^[124], möglicherweise auch,

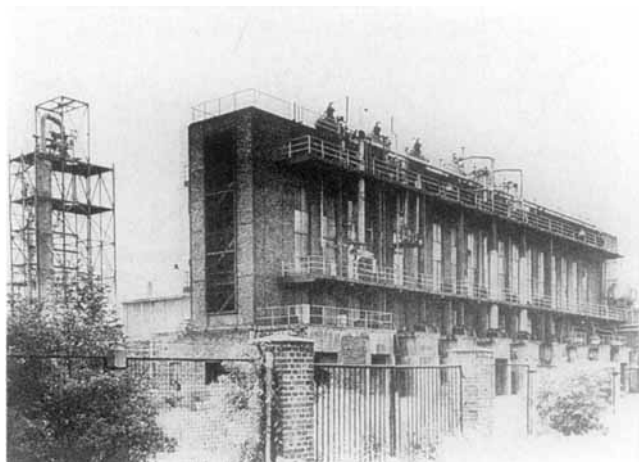


Abb. 7. Oxoanlage der RCH im Bau (1943).

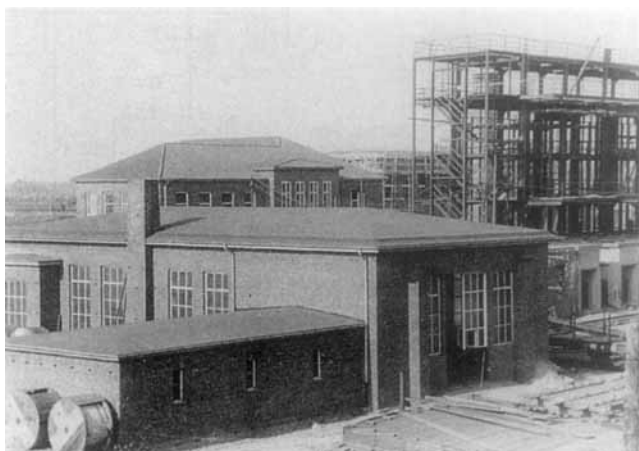


Abb. 8. Destillationsteil der Oxoanlage und Verwaltungsgebäude der Oxo-GmbH.

[*] Da andererseits die I.G. Farbenindustrie in Ludwigshafen diese Reaktion ebenfalls unabhängig entdeckt hatte, wurde eine Vereinbarung zwischen der Ruhrchemie und der I.G. getroffen.

weil die I.G. inzwischen das ihr zugängliche RCH-Know-how (gegen Lizenzzahlung) in eigenen Versuchsanlagen testete, bis zu 100 t eigene Oxoalkohole pro Monat (100 moto) herstellte und deshalb an einer nicht der I.G. gehörenden Anlage weniger Interesse hatte^[54]. Die Chemische Verwertungsgesellschaft Oberhausen mbH, verantwortlich für „die Verwertung von chemischen Verfahren, die Projektierung von Anlagen für Lizenznehmer [...]“^[69], ist übrigens erst 1973 erloschen^[70], nachdem sie bis in die fünfziger Jahre hinein die gemeinsam anmeldende Gesellschaft für Erfindungen der RCH und der BASF auf dem Oxogebiet war.

Der FIAT-Report 1000^[54] enthält eine Fülle hochinteressanter Informationen über die Entwicklung der Oxosynthese während des Krieges, die sonst verlorengegangen wären. OR konzentrierte sich in Oberhausen-Holten auf die Herstellung höherer Fettalkohole, die zu Detergentien und Seifen umgearbeitet werden sollten^[124]. Die I.G. verfügte nicht über FT-Olefine und beschäftigte sich deshalb folgerichtig mit dem Einsatz niederer Olefine (C_5 – C_{10}) und der Produktion von Weichmachern des Palatinol-Typs sowie mit der Weiterverwendung niederer Aldehyde (z.B. in Parfums, siehe bei Reppe in Lit.^[128]).

Die erste Oxoanlage der RCH umfaßte eine „Vordestillation“ der eingesetzten Olefine, die Oxo- und Hydrierstufe, eine Filtra-

tion und die Enddestillation (siehe auch Lit.^[54, 71]). Im FIAT-Report findet sich übrigens auch die erste Erwähnung des englischen Begriffes „to oxonate“, der ein Äquivalent für das deutsche „oxieren“^[72] ist; eine unglückliche Sprachschöpfung der RCH-Patentabteilung, die erst später durch das korrektere „Hydroformylierung“^[73] (oder nach einem Vorschlag von Hall 1946 durch „Roelen-Synthesis“^[74] sowie von Adkins 1948 durch „Roelen-Reaction“^[75]) ersetzt wurde. Gleichwohl hält sich der Ausdruck „oxieren“ noch heute im Sprachschatz der Oxoanlagen-Betreiber BASF und RCH – auch semiotische Irrlehren sind hartnäckig!

Das Faksimile des Verfahrensschemas in Abbildung 9 gibt Details der in Holten bei der RCH gebauten ersten Oxoanlage wieder. Die Oxoreaktion sollte bei Temperaturen von ca. 135 °C und Drücken von 200 bar im Batchbetrieb ablaufen. Als Katalysator war der Standard-FT-Katalysator 100:5:8:200 (Cobalt:Thoriumoxid:Magnesiumoxid:Kieselgur) vorgesehen, der als Suspensions(Slurry)-Katalysator eingesetzt und mit dem Olefin gemeinsam vermahlen werden sollte. Nach Gas- und Reaktorwechsel wurde das Oxorohprodukt in einer Phase mit demselben Katalysator zu den gewünschten Fettalkoholen hydriert. Nach den Vorversuchen war mit einem Katalysatorverbrauch von etwa 300 kg pro Tag gerechnet worden; dies haupt-

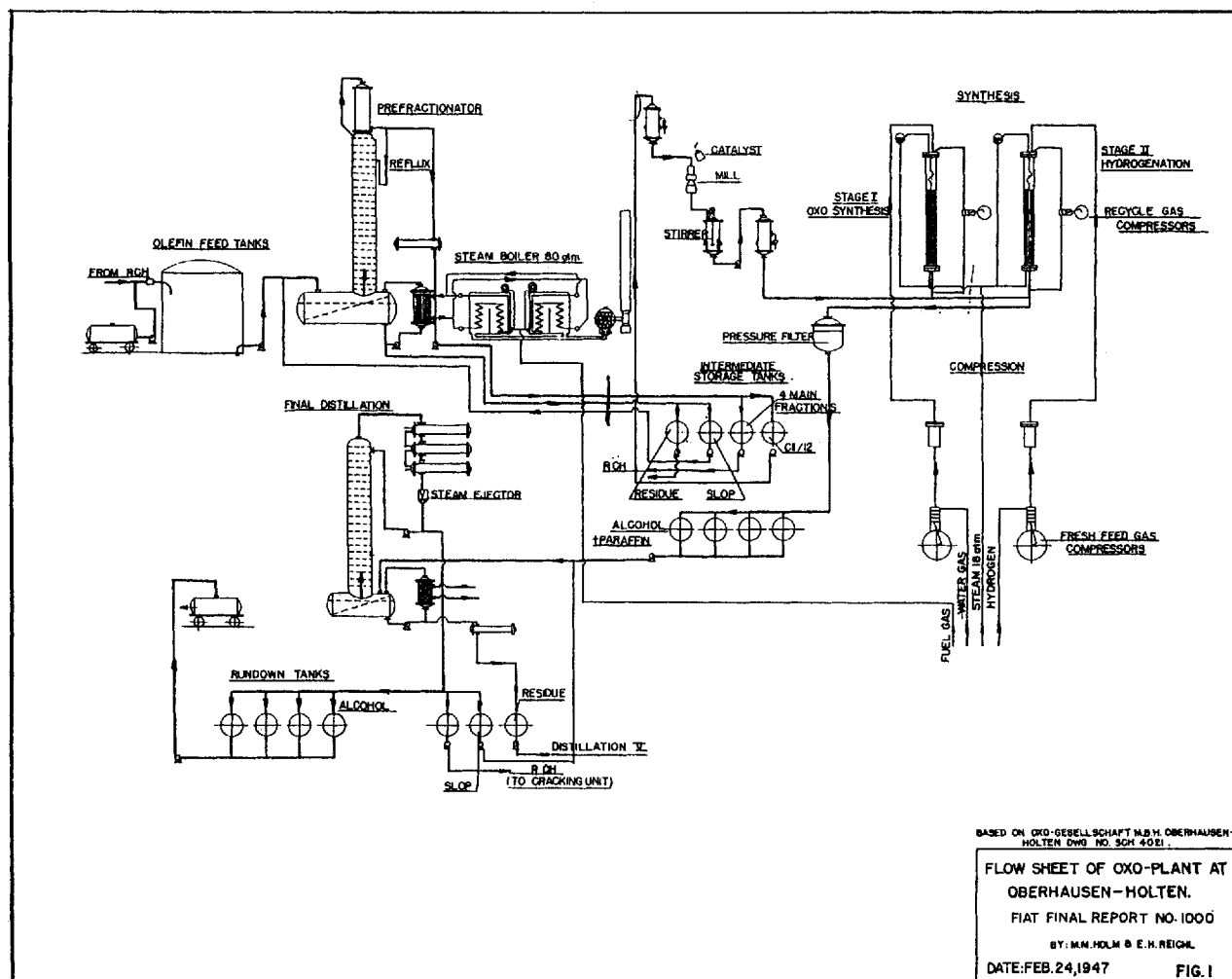


Abb. 9. Schema der Oxoanlage in Holten (Abb. 1 in Lit. [54]).

sächlich wegen des starken Katalysatoraustrages, dem nach der Hydrierung mit einer Abtrennung über keramische Filter begegnet werden sollte. Eingehende Materialtests schrieben zur damaligen Zeit schwierig zu beschaffende 3/0.5% Cr-Mo-Stähle vor. Das dann cobaltfreie Reaktionsprodukt wurde abschließend fraktionierend destilliert. Als durchschnittliche Ausbeute wurden 80% der theoretisch möglichen erwartet; 20% des eingesetzten Olefins reagierten zu „Dickölen“ (Höhsiedern; vom CIOS-Team wortgetreu mit „thick oil“ übersetzt^[124]), hauptsächlich Aldolen, die dann ebenfalls weitgehend zu den entsprechenden Alkoholen (darunter 2-Ethylhexanol^[124]) hydriert werden sollten.

Entsprechend einer „Oxovereinbarung“ mit der RCH wurden auch in den I.G.-Werken Leuna, Ludwigshafen und Oppau halbertechnische Oxoversuchsanlagen betrieben. Dort wurden kontinuierliche Festbett- und Slurry-Verfahren statt ORs Batch-Prozess getestet, später auch trägerfreie Cobaltkatalysatoren (z.B. Co-Naphtenat oder -Acetat) zum Ersatz des ausgetragenen Cobalts eingesetzt (für apparative und versuchstechnische Einzelheiten siehe Lit.^[54]). Mit den apparativen und verfahrenstechnischen Details der Anlagen sowohl in Oberhausen als auch in den Werken der I.G. sind bemerkenswert viele Einzelheiten späterer industrieller Oxolanlagen vorbeschrieben worden, so Kühlsysteme (Flüssig- oder Gaskühlung), Gaskreisläufe, Vermahlung und Einsatz suspendierter Katalysatoren, Druckfiltration pyrophorer Kontakte, Förderung von suspendierten Katalysatoren mit Pumpen und Carbonylgeneratoren.

Die erste Oxolizenzanlage war für den Sprengstoffhersteller Bombrini-Parodi-Delfino in Colleferro/Rom vorgesehen. Dort sollten 25–30 moto Propionaldehyd aus Ethylen hergestellt und dann mit Formaldehyd zu Trimethyloläthan (TME, 2-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-propandiol) als Ersatz des Sprengstoffrohstoffes Pentaerythrit umgesetzt werden. Von der Anlage, die im kontinuierlichen Betrieb einen Suspensionskatalysator (FT-Kontakt, angemaischt mit Dieselöl) nutzen sollte, wurde während des Krieges lediglich der Reaktor von Holten nach Italien geliefert^[54]. Mit den Versuchen zur Umsetzung des Propionaldehyds zu TME war unter anderen G. Natta betraut^[76], was dessen frühe Vertrautheit mit der Oxosynthese (und mit dem Vorstandsvorsitzenden der RCH, F. Martin^[77]) erklärt.

Die Arbeiten in Holten und in den I.G.-Werken haben neben den verfahrenstechnischen Resultaten eine Fülle chemischer Grundlagen geliefert^[28, 48, 54, 57, 71], die zum Teil später von Epigonen „nachentdeckt“ wurden. So ist der als Keulemans-Regel^[78] bekannte Befund, daß Isobuten bei der Hydroformylierung aus sterischen/elektronischen Gründen fast ausschließlich 3-Methylbutanal ergibt, bereits von der I.G. bzw. der BASF^[79] und auch von OR^[80, 81] vorbeschrieben und im FIAT-Report^[54] mitgeteilt worden (siehe auch Lit.^[64]).

Überhaupt ist es von seltener Faszination, heute wieder die Berichte der alliierten Befragungskommissionen (z.B. BIOS-, CIOS- oder FIAT-Reports) zu lesen^[82]. Diese Spezialeinheiten, die den alliierten Kampftruppen auf dem Fuße folgten, waren mit hervorragenden Spezialisten aus Wissenschaft und Industrie besetzt und sollten im Auftrag ihres Staates und, weniger deutlich ausgesprochen, auch im Auftrag ihrer jeweiligen Firma über die Fortschritte der deutschen Wissenschaft und Technik in den Kriegsjahren und über deren Know-how berichten. Dabei ist wichtig zu wissen, daß zumindest die amerikanischen FIAT-

Teams – allein 6000 Experten zum Ausforschen der chemischen Industrie – mit umfassenden Vollmachten ausgestattet waren, und zwar, ähnlich James Bond selig, mit einer Lizenz „to remove, arrest, and intern individual Germans“^[82, 122, 123].

Der Widerspruch zwischen dem offiziellen Auftrag der Regierung für den Befrager und seiner privaten Verpflichtung gegenüber der eigenen Firma machte es übrigens manchem Befragten leichter, die Auskunftsfreudigkeit zu beschränken oder sich gar in gezielter Obstruktion zu üben. Bezeichnend ist hier ORs Verhalten gegenüber dem Farragher-Report über die Fischer-Tropsch-Forschung bei der RCH, den Warren F. Farragher (der bereits Coautor des CIOS-Reports über das Gesamtwerk in Oberhausen^[57] gewesen war) von der Houdry Process Corp., Philadelphia, 1947 von mehreren deutschen Experten vorgeblich für die US-Regierung schreiben ließ^[122]. OR, der sich während seiner Befragung von November 1945 bis September 1946 in Wimbledon als Zivilinternierter angemessen auskunftsfreudig gab (obwohl er diese Zeit immer als im Grunde ehrenrührige „Verhaftung“ empfand, Abb. 10)^[48], zeigte sich gegenüber dem Ansinnen Farraghers renitent. Die Vorgeschichte des Berichtes schilderte OR^[83] wie folgt:

„Mit der Abfassung des RCH-Berichtes wurde ich als Leiter des damaligen Forschungslaboratoriums [...] beauftragt. Durch meine Inhaftierung in London war ich bei der diesbezüglichen britischen Dienststelle in Düsseldorf gut bekannt. Von dort erfuhr ich, daß es sich bei der Farragher-Aktion keineswegs um eine Auflage der Besatzungsmacht handelte, sondern um private Bemühungen der amerikanischen Industrie. In Kenntnis dieses Umstandes habe ich den RCH-Bericht zwar verfaßt und fertiggestellt, ihn aber trotz der erwarteten und erhaltenen Schelte nicht rechtzeitig abgegeben. Infolgedessen kehrte Mr. Farragher zwar mit acht Fischer-Tropsch-Berichten nach den USA zurück [...], aber ohne den RCH-Bericht. [...] So kommt es, daß der Inhalt dieses RCH-Berichtes weitgehend unbekannt geblieben ist.“

Im übrigen verweigerte die RCH auch später die *kostenlose* Herausgabe ihres Berichtes und schaltete nach der Währungsreform sogar das Nordrhein-Westfälische Wirtschaftsministerium



Abb. 10. OR als Zivilinternierter in der Beltane School, Wimbledon, 1945/1946.

ein, um ihren Standpunkt gegenüber Farragher zu untermauern, als dieser 1950/51 erneut Europa bereiste^[47]. Erst mit dem zitierten Vorwort von OR (Abb. 11) wird der auch von Gimbel^[82] mit entlarvender Offenheit geschilderte Vorgang verständlicher.



Abb. 11. OR 1947 in Oberhausen, zur Zeit des Farragher-Reports, mit seiner legendären Aktentasche.

Die Attitude in den Berichten der Alliierten gegenüber neuen und den Verbündeten unbekannten Entwicklungen wie der Oxosynthese war gespalten. Die Reports sind auch heute noch eine sachlich korrekte (wenn auch wegen Mißverständnissen nicht immer eindeutige) Quelle für den Stand der Technik im Jahre 1945. Die Qualität der Information hängt naturgemäß von der Kompetenz der Befrager ab: So sind die Reports über die Oxosynthese sehr unterschiedlich, je nachdem, ob die Zweierteams Hasche/Boudry^[71], Withers/West^[48] oder die Gruppen um Farragher^[57], Hall^[28] oder Holm^[54] aktiv wurden (Abb. 12). Einige Befrager haben später die Ergebnisse ihrer Befragungen sehr freizügig in eigenen Publikationen verwendet und dabei auch kritische Stimmen zur Entwicklung der Oxoreaktion, z.B. aus britischer Sicht, zu Wort kommen lassen und sind vor Wertungen nicht zurückgeschreckt (z.B. Hall^[74, 124], der eine angereicherte Fassung seines CIOS-Reports^[57] veröffentlichte).

Über allen Reports schwebt ein Hauch von Industriespionage, was nach der Vorgeschichte des Dritten Reiches verständlich



Abb. 12. Besprechung über FIAT-Reports im Gartenhaus der Familie Martin in Mülheim-Uhlenhorst, April 1947 [von links: Rosendahl, Weinrotter (KWI Mülheim), Gehrke, Martin, Roelen (alle drei RCH), Koch (KWI)]. Photo von Mr. Atwell, FIAT.

ist und zum Beispiel auch von englischer Seite durchaus als „hidden reparation“ und Kompensation „...not only in direct damage, but in loss of time for research and re-equipment...“ verstanden wurde^[123]. Die für die Betroffenen (so auch OR) sehr schmerzliche und auch pekuniär nachteilige Enteignung sämtlicher ausländischer Patentrechte hat die Erfinder und Firmen um die Früchte ihrer Arbeit gebracht. Geradezu rührend besorgt wirkt deshalb die Vorbemerkung der Reports^[71].

„This report is issued with the warning that, if the subject matter should be protected by British Patents or Patent applications, this publication cannot be held to give any protection against action for infringement“,

die nur selten auf „and/or US Patents“^[84] und nie auf Schutzrechte anderer Siegermächte ausgedehnt wurde, ein deutlicher Hinweis darauf, wem allein die Ergebnisse dieser Befragungen zugedacht waren. Es ist deshalb auch nicht verwunderlich, daß die derart Begünstigten die ersten technischen Oxoanlagen in den USA realisierten^[85], wobei in den Pressemitteilungen über die Inbetriebnahme technischer Oxoanlagen häufig das Herkunftsland des Verfahrens und fast immer der Namen Roelen fehlt. Eine Ausnahme macht Frankreich. Die dortigen Oxoentwicklungen wurden sehr wesentlich vom ehemaligen RCH-Mitarbeiter Lemke mitbestimmt, der von 1941 bis 1945 in Oberhausen tätig gewesen war^[86].

Interessant sind auch die wirtschaftlichen Angaben der alliierten Reports. OR äußerte sich bei seiner Befragung noch sehr zweifelnd^[87]:

„Finally Roelen said that he did not know if the OXO-process would be an economic proposition in peace time, but it was possible that it would, since Germany had to import large quantities of natural oils for production of soap and detergents.“

Die wohl nach den vereinigten Kalkulationsgrundsätzen der nationalsozialistischen Kriegs- und Autarkiewirtschaft und des OKW (Oberkommandos der Wehrmacht) erstellten (und damit nicht sehr vertrauenswürdigen) Berechnungen ergaben für die Herstellung von 100 kg Fettalkoholen Kosten von rund 78 Reichsmark (RM) (Basis Oberhausen, 12000-jato-Anlage^[57, 124]), wobei die Kosten im kontinuierlichen Betrieb auf rund 60 RM pro 100 kg – bei Olefineinstandskosten von 45 RM pro 100 kg – sinken sollten. Zum Vergleich wurden die Kosten für das FT-Primärprodukt mit rund 24 RM pro 100 kg angegeben (Anlage Bergkamen 1944^[74]).

Einige Angaben noch zur weiteren Geschichte der ersten Oxoanlage: In ihr wurden während des Krieges nur Funktionstests mit einigen Anlagenteilen durchgeführt; es kam nicht mehr zu einer geordneten Produktion. Die Anlage wurde in den letzten Kriegsmonaten beschädigt, wenn auch nicht so schwer, daß eine Wiederinbetriebnahme nicht oder nur mit indiskutablen Aufwand möglich gewesen wäre^[124]. So war – neben dem Versuch, die weitgehend zerstörte FT-Anlage vor der Demontage zu retten – für die Ruhrchemie AG in den ersten Nachkriegsjahren auch der Kampf um die Oxoanlage lebensnotwendig. Dabei wurde zum einen mit der Sorge um die Hygiene und Gesundheit der unterernährten, seuchengefährdeten Bevölkerung und damit der Notwendigkeit einer regelmäßigen Seifen- und Waschmittelversorgung mit synthetischen Fettalkoholen aus der Oxoanlage argumentiert und zum anderen versucht, die Demontage durch die Aufnahme eines ausländischen Partners in die Oxo-GmbH (Firma Sunlight der Unilever) zu verhindern. Auch durch einen Vertrag mit der englischen Firma Balduin, die gegen die Lieferung von Waschmittelalkoholen aus der Oxoanlage ebenfalls ihre schützende, weil alliierte Hand über die Anlage halten sollte^[47], wurde versucht, das Schlimmste zu verhindern.

Es half alles nichts: Bis zum Jahre 1950 wurde eine der beiden Produktionsstraßen der Oxoanlage demontiert (Abb. 13) und dann ab 1951 mit damals erheblichem Aufwand die Restanlage



Abb. 13. Demontage der Ruhrchemie-Anlagen unter dem Schutz der britischen Besatzungsmacht [120].

wiederhergestellt. Es zeigte sich jedoch bald, daß eine regelmäßige Versorgung mit Einsatzstoffen – Olefinen aus der Kogasin-Fraktion der FT-Synthese oder der Spaltung von FT-Gatsch wegen der unsicheren Zukunft der FT-Anlagen in Deutschland nicht sichergestellt werden konnte. So wurden zwischen 1953 und 1955 insgesamt nur etwa 3000 t C₁₀–C₁₈-Oxoprodukte hergestellt.

Hinzu kam, daß die Anlage inzwischen technisch veraltet war und auch alle wissenschaftlichen Erkenntnisse und technischen Erfahrungen der mittlerweile lizenzfrei produzierenden amerikanischen Anlagen darauf hindeuteten, daß einem Oxoverfahren mit den technischen Merkmalen der ersten RCH-Anlage kein Erfolg beschieden sein würde. Qualitativ konnten zur damaligen Zeit die synthetischen Waschmittelalkohole auch nicht voll mit ihren nativen Alternativen konkurrieren. Hinzu kamen eine hervorragende Versorgungsanlage bei kurzketigen und mittellangen Olefinen (aus petrochemischen Crackanlagen oder als Polymerolefine) und ein zunehmendes Interesse an einer Gewinnung der in der ersten Stufe der Oxosynthese entstehenden Aldehyde (während in der ersten Oxoanlage in einem Zuge die höheren Waschmittelalkohole hergestellt wurden). Insbesondere war inzwischen soviel über den Mechanismus der Oxoreaktion bekannt, daß dem RCH-Verfahren mit diskontinuierlichem Slurry-Betrieb und dem FT-Katalysator kein aussichtsreiches Entwicklungspotential mehr eingeräumt werden konnte (vgl. Abschnitt 3.2). Nach dem Erlöschen des Henkel-Interesses zog auch die BASF (die in den ersten Nachkriegsjahren noch wie die RCH ihre Oxopatente über die Chemische Wertungsgesellschaft mbH anmeldete) daraus die Konsequenzen, verließ die gemeinsamen Gesellschaften mit der RCH^[88] und ging – unter Zahlung von Lizenzen – eigene Wege. Folgerichtig kam es ab 1958 zur Entwicklung eines (zweiten) „Ruhrchemie-Oxoverfahrens“, das mit Kapazitäten von rund 335 000 jato kulminierte, vielfach lizenziert wurde und nach dem zeitweise über 20% aller Oxoanlagen weltweit errichtet und betrieben wurden. Neben den RCH-Ingenieurabteilungen war hieran auch ORs Forschungsabteilung wesentlich beteiligt^[89].

Eine Reihe von Beobachtungen legte den Bearbeitern bereits während des Krieges die Natur der Katalyse (homogen), die aktive Katalysatorspezies (Tetracarbonylhydridocobalt) und Teile des Reaktionsmechanismus nahe. Der zunächst unerklärliche und lästige Cobaltaustrag durch lösliche Co-Verbindungen^[28], die pyrophore Natur des Kontaktes^[54] und die elegante Nutzung von Cobaltcarbonyl als Katalysator^[28, 54] hätten zu Ansatzpunkten für frühe Erkenntnisse über einen möglichen Reaktionsmechanismus werden können, wenn nicht spezielle „Hemmungen“ dies verhindert hätten (vgl. dazu Abschnitt 3.2).

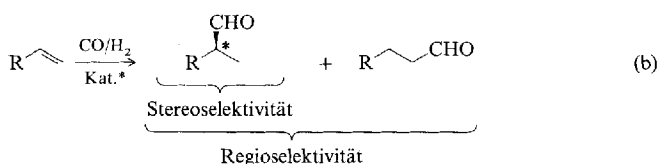
2.3. Bedeutung und Stand der Oxosynthese heute

Die Oxosynthese ist heute und seit langem eine großtechnisch wichtige Synthese; nach dem Ziegler-Verfahren zur Herstellung von Polyethylen und -propylen ist sie der mengenmäßig bedeutendste Prozeß, bei dem metallorganische Katalysatoren eingesetzt werden. Die Weltkapazität beträgt etwa 6×10^6 Tonnen pro Jahr. Ohne auf den Stand der Entwicklung bei den großen Oxoproduzenten einzugehen, sei hier prognostiziert, daß drei

Entwicklungen die künftige Bedeutung der Oxosynthese bestimmen werden:

- Wie ein Literaturstudium zeigt, werden Forschung und Entwicklung bei der Hydroformylierung nach wie vor intensiv betrieben, und zwar sowohl in Richtung neuer Anwendungen des homogenkatalytischen Prozesses als auch zur regio- und stereoselektiven Führung der Umsetzung geeigneter Einsatzverbindungen.
- Diese „highly sophisticated“ Anwendungen regio- und künftig auch stereoselektiver Hydroformylierungen mit ihren Produkten (speziellen Zwischenprodukten, z.B. enantioselektiv gebildeten) werden, zusammen mit maßgeschneiderten Katalysatoren, das künftige Bild der Oxoanlagen in den *hochindustrialisierten* Ländern kennzeichnen.
- Der Bedarf der Welt an „klassischen“ Oxoprodukten (Weichmacher- und Waschmittelalkoholen) wird zunehmend von Oxoanlagen in *weniger entwickelten* Ländern mit geeigneten Ressourcen (Rohstoffen und Arbeitskräften) gedeckt werden. Diese Auswirkung jahrelanger, unkritischer Lizenzpolitik, verstärkt durch den hohen Automatisierungsstand, der auch den Einsatz von geringer ausgebildetem Personal ermöglicht, läßt, „nur“ dank der billigen Rohstoffe, Länder der Dritten Welt – ganz biblisch – die Früchte von Entwicklungen ernten, die sie nicht gesät haben. In diesen Ländern wächst mit zunehmendem Lebensstandard zudem die Nachfrage nach derartigen Oxoprodukten, die in Ländern mit höherem „Ökobewußtsein“ inkriminiert werden (z.B. Phthalatweichmacher).

Die Oxosynthese wird also dem allgemeinen Trend der Chemie folgen: In den hochindustrialisierten Ländern werden mit der Roelen-Reaktion hochspezialisierte, ökologisch akzeptable Oxoverbindungen wie Pharma- oder Pflanzenschutzwirkstoffe produziert werden und mit der zugehörigen Folgechemie die Oxoanlagen füllen. Wie sich andeutet und wie es diesem klassischen Szenario entspricht, werden Forschung und Entwicklung den Weg dazu durch verbesserte Katalysatoren ebnen. Diese Verbesserungen werden grundsätzlicher Art sein und sowohl die regioselektive als auch die stereoselektive Reaktionslenkung umfassen [Gl. (b)].



3. Verpaßte Chancen

3.1. Hiebers Pionierarbeiten auf dem Gebiet der Metallcarbonyle – ohne Bezug zu ORs Oxosynthese

Aus heutiger Sicht wäre bereits im Entdeckungsjahr der Oxosynthese die Zeit reif gewesen für einen Synergismus der kongenialen Arbeiten Otto Roelens und Walter Hiebers (1895–1976). Das mechanistische Verständnis und die industrielle Entwicklung der Hydroformylierung hätten dadurch schon damals außergewöhnlich befruchtet werden können.

Walter Hieber, geboren am 18. Dezember 1895 im württembergischen Waldhausen als Sohn des Pfarrers und späteren Kultusministers Johannes Hieber, wurde 1919 an der Universität Tübingen beim Komplexchemiker Rudolf F. Weinland promoviert. Er habilitierte sich im Juli 1924 an der Universität Würzburg, wobei die erste Habilitationsthese „Es ist nicht angängig, die Nebenvalenz lediglich als eine Restvalenz oder zersplitterte Hauptvalenz zu betrachten“ wegweisend für seine späteren Arbeiten über die Komplexchemie von Kohlenmonoxid war. Nach einem kurzen Gastspiel in Jena wirkte Hieber als Professor an den Universitäten Heidelberg (bis 1932) und Stuttgart, bevor er 1935 im Alter von 39 Jahren an der Technischen Hochschule München die Nachfolge von Geheimrat Wilhelm Manchot (1869–1945) antrat. In München wirkte er als Ordinarius und Direktor des Anorganisch-chemischen Instituts bis zu seiner Emeritierung im Jahre 1964. Manchot, selbst auf dem damals noch recht jungen Gebiet der Metallcarbonyle erfolgreich tätig (z.B. $[\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}]$, $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]$), war auf den jungen Hieber wegen dessen brillanter Arbeiten speziell über Reaktionen dieser Stoffklasse aufmerksam geworden^[125, 126]. Seit 1927 war Hieber der Frage nachgegangen, inwieweit Kohlenmonoxid in seinen Metallkomplexen durch Amine substituierbar ist, um auf diesem Wege Metallcarbonyle $[\text{M}(\text{CO})_x]$ als „Elementkomplexe“ charakterisieren zu können. Bei Versuchen mit Pentacarbonylisen, zu denen ihn Alwin Mittasch von der BASF angeregt hatte^[103, 125, 127], erkannte Hieber rasch das Prinzip der Valenzdisproportionierung^[128]. Die so zugänglichen Carbonylmetallate – Anionen der Formel $[\text{M}(\text{CO})_n]^{m-}$ mit Metallen in negativen (!) Oxidationsstufen – ergaben durch Protonierung mit nichtoxidierenden Säuren vom Typ her völlig neuartige „Carbonylhydride“ der Übergangsmetalle. Das erste, spektakuläre Beispiel war der „Eisencarbonylwasserstoff“ der Formel $[\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$, eine wasserklare, luft- und temperaturempfindliche, flüchtige Substanz, deren Isolierung und Handhabung experimenteller Meisterschaft bedurfte^[129]. Während die Entdecker auf Anhieb die korrekte Strukturformel mit metallgebundenen H-Atomen angaben, sinnierten andere Autoren noch Jahre später über isomere „Hydrocarbonyle“, in deren Struktur man sich die Liganden COH vorstellte^[154].

Auf der Suche nach tragfähigen Bindungskonzepten formulierte Hieber die H_2Fe -Gruppe von $[\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$ als Pseudonickel-Atom (im Prinzip ein isoelektronischer Ersatz) und folgerte dann, daß auch ein „Cobaltcarbonylwasserstoff“ $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ zugänglich sein sollte. Dieser würde nämlich die Reihe aus $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$, $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ und $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ vervollständigen. Tatsächlich gelang ihm noch in der Heidelberger Zeit (1932) bei der Zersetzung von aminhaltigen Cobaltcarbonylen mit Säure der Nachweis dieses hochflüchtigen Komplexhydrids^[130]. Es sollte sich als noch viel instabiler und reaktiver als die analoge Eisenverbindung erweisen. Plötzlich sah sich Hieber mit amerikanischer Konkurrenz konfrontiert: Coleman und Blanchard vom Massachusetts Institute of Technology berichteten in einer am 28. Juli 1935 in Unkenntnis der Hieberschen (stets deutschsprachigen) Publikationen eingegangenen Arbeit über die Reaktion von $\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit HCl, aus der sie „a light yellow crystalline solid“ isoliert hatten, „which melts at -33°C to a sulfur yellow liquid“^[131]. Obwohl sie den Säurecharakter von $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ klar erkannt hatten, waren „im übrigen [...] die Versuche über Kobaltcarbonylwasserstoff von den

genannten Autoren reichlich unexakt durchgeführt und die Ergebnisse so ungenau, daß auf ihre weitere Diskussion verzichtet werden kann, zumal sie auch durch unsere eigenen Untersuchungen seit geraumer Zeit wesentlich überholt sind^[132]. Gleichwohl ließ sich Hieber von den Autoren „brieflich unsere Priorität der Entdeckung der Metallcarbonylwasserstoffe ausdrücklich“ anerkennen^[132]. Prioritätsbegründend sind tatsächlich die am 27. Mai 1932^[130] und am 9. Februar 1934^[99] bei den Zeitschriften eingegangenen Veröffentlichungen Hiebers. In

Über Metallcarbonyle. XXV.¹⁾

Darstellung und Eigenschaften des freien Kobaltcarbonylwasserstoffs

Von W. HIEBER und H. SCHULTEN

Mit 2 Abbildungen im Text

Die bisherigen Ergebnisse waren eine starke Anregung, nun auch den Versuch zur Darstellung des Kobaltcarbonylwasserstoffs in reiner Form zu unternehmen und diese Verbindung auf ihre Eigenschaften und ihr Verhalten zu untersuchen; besonders erwünscht erschien namentlich der Vergleich mit dem freien Eisen-carbonylwasserstoff ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$).

Der Isolierung des freien Kobaltcarbonylwasserstoffs stellten sich anfänglich infolge seiner enormen Zersetzlichkeit erhebliche Schwierigkeiten in den Weg. Sie gelang schließlich durch Säure-zersetzung der alkalischen Hydridlösung und anschließende Hoch-vakuumdestillation. Zur Darstellung der alkalischen Lösung wurde reines kristallisiertes Kobaltcarbonyl und Barytlauge verwendet. Die Barytlauge hatte den Vorteil, daß das bei der Basenreaktion entstehende Carbonat sofort als Bariumcarbonat ausgefällt wurde. Bei der Zersetzung mit Phosphorsäure entstand daher lediglich Carbonylwasserstoff neben geringen Mengen Wasserdampf. Das Gas wurde durch 2 auf -20° gekühlte Stroosche Fallen geleitet, um den größten Teil des Wassers zurückzuhalten; die Entfernung des letzten Restes Wasser gelang schließlich durch unmittelbare Destillation über Phosphorpenoxyd, ohne daß sich hierbei das Hydrid zersetzte. Der Kobaltcarbonylwasserstoff konnte zuletzt in einer auf -180° gekühlten Vorlage völlig rein kondensiert werden; er bildet gut ausgeprägte hellgelbe Kristalle, die mit $[\text{Ni}(\text{Phthal})_2]\text{Cl}_2$ sofort unter Bildung des beschriebenen*) orangegelben Niederschlags

¹⁾ XXIV. Mitteilung, vgl. die vorstehende Abhandlung.

²⁾ W. Hieber u. H. Venzke, Z. anorg. u. allg. Chem. 212 (1933), 145.

³⁾ Vorstehende Mitteilung S. 21.

Abb. 14. Faksimile der Titelseite der ersten Arbeit von Hieber und Schulten über $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ [132].

zwei meisterhaften Experimentalarbeiten mit H. Schulten wurden Synthese und Eigenschaften von $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ präzise beschrieben^[132, 133] (Abb. 14). Hergestellt wurde es über die zwischenzeitlich entdeckte „Basenreaktion“ (heute als Hiebersche Basenreaktion Lehrbuchwissen) aus dem Cobaltcarbonyl $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ und Barytlauge in einer Hochvakuumapparatur^[132]. Der Schmelzpunkt wurde „mit einem von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt, Berlin, geeichten Pentanthermometer“ bestimmt und zu $-26,2^\circ\text{C}$ angegeben^[132]; schwäbische Genauigkeit in jedem Detail!

Obwohl Walter Hieber noch weitere 200 Experimentalarbeiten über Metallcarbonyle publiziert hat, sind jene über die Carbonylhydride doch wohl die originellsten. Sie sind auch die wichtigsten, wenn man die anhand dieser Stoffklasse entwickelten Hochdruck-Direktsynthesen von Metallcarbonylen einschließt: Mit H. Schulten und R. Marin gelang 1938 die Totalsynthese von $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ aus Cobaltpulver und Synthesegas^[101, 102]. Je nach Reaktionsdruck und -temperatur erhält man überwiegend $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ oder $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$. Die auch für die Hydroformylierung grundsätzlich wichtige Arbeit wurde am 24. November 1938 – also nur unwesentlich später als ORs erstes Oxopent^[50] – zur Veröffentlichung eingereicht^[101]. Damit ist der Bezug der Hieberschen Pionierarbeiten zum Reaktionsmecha-

nismus der Hydroformylierung offenkundig: Wie zuerst in einer amerikanischen Zeitschrift vermutet („We suggest that a hydride is the reagent effective in the synthesis“^[75]), spricht auch der FIAT-Report 1000 vom „hydrocarbonyl $\text{Co}(\text{CO})_x(\text{H})_y$ “ als der reaktiven Spezies^[54] und beruft sich dabei auf Angaben von OR und Kurt Schuster (BASF) (vgl. Abschnitt 3.2).

Es bleibt eine Ironie der Wissenschaftsgeschichte, daß Walter Hieber (Abb. 15) dem nahezu gleichaltrigen OR nie begegnet ist

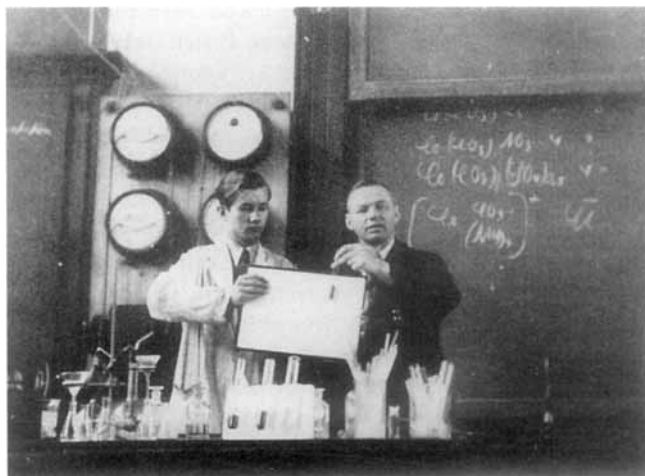


Abb. 15. Walter Hieber während der Anorganischen Experimentalvorlesung (links sein Praktikumsassistent H. Behrens).

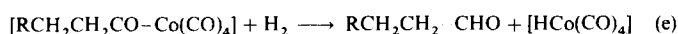
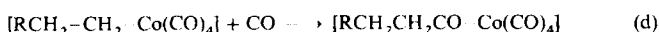
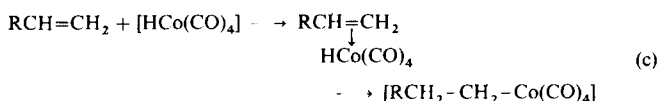
und nach Aussagen seiner Schüler auch keinen Kontakt zu ihm gesucht hat. Ferner findet man den Namen Roelen in keiner einzigen Publikation von Hieber erwähnt, obwohl die von ihm ebenfalls stark beeinflusste „Reppe-Chemie“ vielfach Erwähnung findet. OR hielt sich demgegenüber gut informiert über die Ergebnisse des Münchener Laboratoriums, und bald nach Kriegsende hat er Exkursionen aus München in Oberhausen freundlich und interessiert betreut. Helmut Behrens, damals junger Dozent bei Hieber^[134] und später Ordinarius in Erlangen, erinnert sich: „Bei einer Exkursion nach Oberhausen Anfang der fünfziger Jahre bat mich Dr. Roelen, doch einen halben Tag länger zu bleiben, um mit ihm über die aktuellen Fortschritte in der Münchener Chemie der Metallcarbonyle zu sprechen. Sein Interesse war so lebhaft, daß er mir anbot, mich mit dem Werksauto meiner Exkursionsgruppe hinterher zu schicken“^[135].

Wir wissen nicht, warum sich Hieber nie mit Fragen zum Mechanismus der Hydroformylierung befaßt hat. Hierzu wäre er dank seiner Kenntnisse über den in Substanz isolierten Katalysator $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ prädestiniert gewesen. Wer er zu sehr der präparative Komplexchemiker Weinlandscher Prägung? Trieb ihn das Interesse an neuen Komplexen und deren bindungstheoretischem Verständnis mehr als ihre Wirkung auf organische Verbindungen und industrielle Anwendungen? War er zu stark auf die Metallcarbonyle als Stoffklasse per se fixiert? Jedenfalls sieht die Nachwelt eine geradezu einmalige Chance verpaßt, die im Zusammenwirken von Hochschul- und Industrielaboratorien mit einander ergänzenden Expertisen hätte bestehen können. Man kann darüber spekulieren, ob aus solcher Symbiose

nicht auch der technisch wichtige Schritt von cobalt- zu rhodium-organischen Katalysatoren bei der Hydroformylierung^[89] deutlich früher vollziehbar gewesen wäre, als dies etwa seit 1976 tatsächlich der Fall war^[89].

Die Metallcarbonylchemie in Deutschland hatte durch die großen Erfolge der Schule Walter Hiebers eine internationale Spitzenstellung. Als „Vierjahresplan-Institut“ des Reichswirtschaftsministeriums konnte sich Hieber auch für die Kriegsjahre 1939–1945 die erforderliche Kontinuität seiner Forschung sichern. Will man vor diesem Hintergrund verstehen, warum sich die Lebenskreise von Roelen und Hieber nie berührt haben, so kommen drei Umstände in Betracht. Erstens war naturwissenschaftliche Forschung damals stärker kompartimentiert als heute. Forschungsgebiete wurden individuell abgesteckt, gesetzte „claims“ (meist als Schlußsätze der einschlägigen Publikationen) von anderen Forschungsgruppen in der Regel akzeptiert. Hieber hat sein Arbeitsgebiet in besonders dezidierte Weise gegen Mitbewerber verteidigt und war um so erboter, als E. O. Brimm et al. von der Ethyl Corp. 1954 über die Synthese des jahrzehntelang gesuchten $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ berichteten^[139], und er hat immer die von anderen besetzten Arbeitsgebiete respektiert; die einzige uns bekannte Ausnahme sind die Isocyanid-Komplexe, für die erwiesenermaßen Friedrich Klages die Priorität beanspruchen konnte^[140]. Zweitens widmete sich die metallorganische Chemie bis zu den bahnbrechenden Entdeckungen von Ziegler und Natta keinen praktischen Anwendungen, sondern ausschließlich der präparativen Erschließung sowie dem Verständnis der Reaktivität dieser Stoffklassen. Katalyse galt der akademischen Welt als erratisches Feld der Empirie ohne besonderen intellektuellen Anspruch.

Drittens waren zu Zeiten von Hieber und Roelen reaktionsmechanistische Ansätze in der Metallkomplexchemie nicht etabliert, und beide schätzten die spekulativen Exkurse nicht, deren es bedurft hätte, um die an sich simplen Reaktionsschritte der Roelen-Reaktion zu formulieren [Olefin-Metall-Komplexierung – bereits von OR vermutet, Umwandlung der Alkyl- in eine Acylgruppe, Hydridtransfer, Gl. (c) bis (e)]^[89, 114]. Tatsächlich mußten diese drei in homogener Phase ablaufenden Reaktionstypen gut genug bekannt und verstanden sein, bis Heck und Breslow 1960 hieraus den kompletten Mechanismus ableiten konnten^[114]. Man darf mit einiger Zurückhaltung mutmaßen, daß im international vernetzten Wissenschaftsbetrieb von heute die Querbezüge zwischen scheinbar eigenständigen Gebieten viel rascher hergestellt werden. Doch auch heute verlangt noch jedes innovative Gebiet nach der Muße des Heranreifens, und es ist zu berücksichtigen, daß 1938, im Entdeckungsjahr der Hydroformylierung, die Metallcarbonylchemie kaum älter als zehn Jahre war.



3.2. Der lange Weg zum Verständnis der Oxosynthese als homogen katalysierter Reaktion

Es mag verwundern, daß O. Roelen, dem reflektierenden und scharfsinnigen Beobachter, die Natur der Katalyse der Hydroformylierung so lange, d. h. bis in die Nachkriegszeit hinein, verborgen blieb. In Kenntnis der Umstände jener Zeit und der Denkstruktur ORs wird dies jedoch verständlich: Zum einen waren die Arbeits- und Lebensbedingungen während des Dritten Reiches trotz aller scheinbaren Ordnung und der vom Regime brutal gepflegten „Law-and-order“-Attitude nichts weniger als geregelt. Forscher jener Zeit, befaßt mit einer Überfülle kriegswichtiger Entwicklungsarbeiten, waren privilegiert, aber, da an den Ort gebunden, allen Beschränkungen und Bedrohungen einer absoluten Kriegswirtschaft wie andere Staatsbürger auch ausgesetzt. Das Gelände der RCH erlebte während des Krieges insgesamt 1020 Alarmer mit 27 Bombenangriffen^[147], die OR, der in unmittelbarer Nähe des Werkes wohnte, ähnlich mitgenommen haben wie andere Zeitgenossen auch. Das ständige Gefühl des Nichtausgeschlafenseins und die ständige kreatürliche Bedrohung haben das Bedürfnis, über mechanistische Aspekte der Oxosynthese und Fragen zur Natur der Katalyse der neuen Reaktion nachzudenken, nicht gefördert. Im FIAT-Report 1000^[54] drückten Holm et al. es ähnlich nüchtern aus:

„This deficiency stems from the wartime necessity of placing the emphasis upon industrial application and development rather than on fundamental studies“.

Auch ständigen Ermahnungen und Bedrohungen der „Volks-genossen“ durch das Regime werden den Einzelgänger OR, wie er später berichtete, nur von der Arbeit abgehalten und ihm nicht gerade die nötige Muße für Literaturrecherchen gegeben haben. Beispielhaft für derartige Pressionen ist die RCH-Werkzeitung während des Krieges: Belehrungen vom „Betriebsobmann“ bis zu Drohungen des „Werkscharstoßtruppführers“ und, als Gipfel, das „Stricken für den Endsieg“^[190].

„Unsere Beteiligung an der Wollsammlung für die Wehrmacht im Osten. Besonders muß hier das Forschungslabor von Herrn Dr. Roelen hervorgehoben werden. Durch seine Initiative ist die erstaunliche Leistung von 167 Einzelteilen, darunter viele gefütterte Westen [...], für unsere Wehrmacht erreicht worden“.

Hinzu kam die trotz aller scheinbaren Effizienz der Nazis im Grunde doch erschreckende Desorganisation vieler Arbeits- und Forschungsaufgaben, die – abseits der eigentlichen Oxosynthese – seine Kapazität erschöpften (vgl. hierzu den Bericht über ORs Befragung im Dezember 1945 in Wimbledon^[28, 48]). Auch das Studium der Fachliteratur, soweit sie in den späteren Kriegsjahren überhaupt noch zugänglich war (viele chemische Fachzeitschriften stellten in der zweiten Hälfte des Krieges ihr Erscheinen ein, z. B. *Chemische Berichte*, *Chemische Industrie*, *Öl und Kohle*), wurde unter dem äußeren Druck schwierig. Die Organisation der Forschung im allgemeinen, die der RCH Forschung im besonderen (siehe oben^[28]) und die Geheimhaltungsmanie der Nazis ermöglichten darüber hinaus keinen fruchtbaren Gedankenaustausch mit Fachkollegen. In der Frühphase seiner Entdeckung wird OR auch daran gelegen gewesen sein, mög-

lichst viele der Basisentwicklungen und -verbesserungen selbst und allein zu Papier und zum Patent zu bringen.

Entscheidend dürfte aber gewesen sein, wie er später beklagte und in vielen Gesprächen und mehreren Vorträgen über die „Psychologie der Forschung“ ausführte^[39, 45, 92], daß ihn eine ausgeprägte und wohl von der Gewöhnung herrührende gedankliche Sperre während der Kriegszeit von der Erkenntnis einer *neuen* Art von Katalyse abhielt. OR war, wie viele seiner Zeitgenossen, von der Katalyse als einer spektakulären, modernen, wenngleich empirischen Wissenschaft fasziniert, setzte sie jedoch als die „Chemie an Kontakten“ mit der heterogenen Spielart gleich. Der Begriff der homogenen Katalyse war zwar nicht unbekannt (Mittasch und Sabatier^[93] hatten ihn flüchtig und ohne Nachdruck erwähnt), er war aber gedanklich auf einfachere und technisch unspektakuläre Reaktionen beschränkt und umfaßte nicht die heute übliche Definition einer Umsetzung als^[94]

„einer molekularen Verteilung der katalytisch aktiven Spezies, die damit einen hohen Dispersitätsgrad erreicht und als Folge davon in sehr niedrigen Konzentrationen (bis zum ppm-Bereich) vorliegen kann“.

Zum anderen wirkte die Anschauung von Mittasch nach, der bei der homogenen Katalyse ein Schwergewicht auf Katalysen als einer „stofflichen ‚Erfindung der Natur‘“ und den „Stoff als ‚Substrat‘ allen Naturgeschehens“ (also Biokatalysen nach heutiger Definition) legte. Hierin ist noch Berzelius zu erkennen, bei dem, worauf Mittasch in seiner verdienstvollen Arbeit hinwies, „der Katalysbegriff im Grund für die Zwecke der Physiologie“ nützlich war^[95].

Für die Chemiker von ORs Epoche hieß Katalyse umgangssprachlich dagegen *heterogen* katalysierte Umsetzungen voller empirischer Reihenversuche: Ammoniaksynthese, Kohlehydrierung, Fetthärtung, Fischer-Tropsch-Synthese und andere großtechnische und zukunftsweisende Verfahren. Metallorganische Katalysatoren und Reaktanten waren, außer bei speziellen (z.B. Grignard-Reaktion, Mond-Prozeß) und exotischen Anwendungen, unbekannt.

Hinzu kam als zusätzliche Sperre, daß unter der festen Prämisse, es handele sich auch bei der Oxosynthese um eine heterogen katalysierte Reaktion, allen Beobachtungen, die etwas anderes aussagten, zunächst keine Bedeutung beigemessen wurde. So ist der Befund, daß alle Reaktionsprodukte viel Cobalt enthielten, zunächst nicht als Hinweis auf eine *nicht heterogene* Umsetzung verstanden worden. Ostwalds Definition des Katalysators als „Stoff, der, ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert“^[96] impliziert, daß ein Stoff im Endprodukt einer Reaktion alles mögliche, nur nicht der Katalysator sein könne. In dieser Beziehung war Berzelius' einfachere Definition von Katalysatoren als „Körpern, die durch ihre bloße Gegenwart chemische Tätigkeiten hervorrufen, die ohne sie nicht stattfinden“^[95] hilfreicher und weniger irreführend.

Die Versuchsbefunde hätten OR und seine Zeitgenossen eigentlich früh stutzig machen müssen, denn die Annahme eines unverändert bleibenden Katalysators war mit ihnen unvereinbar und auch nicht mit der Hilfhypothese zu verstehen, die Reaktionsbedingungen führten zu einem lediglich physikalischen Lösen der Katalysatorbestandteile. Auch die schon wäh-

rend des Krieges begonnenen Versuche, die Oxosynthese vom Suspensions- auf andere Verfahren umzustellen, waren weniger von einem mechanistischen Verständnis initiiert als von dem Wunsch, die Katalysatornutzung zu erhöhen. Selbst Entwicklungen wie die Leuna-Variante, die BASF-Methode der kontinuierlichen Reaktion am Festbettkatalysator^[54], oder die Einführung der „Diaden“-Fahrweise (wechselnde Nutzung des Oxo- und des Hydriervolumens)^[117] gingen nicht auf die Erkenntnis einer homogen katalysierten Umsetzung zurück, sondern hatten, soweit heute noch feststellbar, optimale Reaktions- oder Temperaturführung und eine höhere Produktivität zum Ziel (z.B. Lit.^[28]).

Dabei waren von Hieber zu jener Zeit bereits die entscheidenden Arbeiten publiziert und die wichtigen Beobachtungen der frühen Oxoforscher gemacht worden. Zunächst wurde die kommerzielle (großtechnische) Oxosynthese zwar wie selbstverständlich mit dem Standardkatalysator des heterogenen FT-Verfahrens begonnen; der massive Austrag von Cobalt führte jedoch schon bald dazu, additiv *lösliche* Cobaltverbindungen zuzuspeisen^[28, 54]. Diese konnten nur homogen und nicht heterogen wirken, vermochten darüber hinaus natürlich nicht die anderen Bestandteile des FT-Katalysators zu ersetzen und wurden deshalb für die Forminstabilität des FT-Katalysators verantwortlich gemacht. Besonders erhellend waren in dieser Beziehung die von Reppe in Ludwigshafen durchgeführten Versuche mit einem kontinuierlichen Verfahren im Festbett, das bereits eine Cobaltentfernung und eine getrennte Hydrierung der Oxoaldehyde mit Cu-Chromit-Katalysatoren vorsah^[54, 79]. Die wundersame Hydroformylierung mit Hilfe von Metallen wie Ca, Mg oder Zn, die keine Carbonylkomplexe bilden – Ingredienzien also, die unter anderem Bestandteile des klassischen FT-Katalysators mitbestimmten –, sei der Kuriosität halber besonders erwähnt^[97]. Der Dichter dieser Patentanmeldung mit dem honorigen amerikanischen Poetennamen Whitman weist im allgemeinen Teil seiner Anmeldung besonders sinnfällig und überzeugend darauf hin, daß gerade die Verwendung flüchtiger Carbonylkomplexe nun wirklich nur Schwierigkeiten mache und sie deshalb vorteilhafterweise durch Elemente der Atomnummern 12–30, die keine Carbonylkomplexe bilden, ersetzt würden. ORs Patent^[59] wird immerhin korrekt zitiert, was von anderen Autoren nicht immer behauptet werden kann^[98].

Wegen der Allgegenwart von Cobaltcarbonylen in allen Teilströmen der Oxoreaktion (Reaktanten, Abgas, Gas- und Flüssigkeitskreisläufe, aber auch Endprodukte) wurde von OR sehr frühzeitig postuliert, daß flüchtige „Co-Hydrocarbonyle“, 1934 von Hieber beschrieben^[99], der eigentlich aktive Oxokatalysator seien. Hierfür spielte sowohl die Beobachtung eine Rolle, daß ein aktiver Oxokatalysator aus den verschiedensten Cobaltverbindungen generiert werden konnte^[28], als auch der experimentelle Befund, daß wohl Cobalt^[99–102], nicht aber das oxoinaktive Nickel^[54] ein Hydridocarbonyl bildet (Hydridverschiebungssatz^[103]). Sehr früh wurde speziell auch die Ethylenhydroformylierung mit gelösten Cobaltcarbonylen ausgeführt. Wie uneinheitlich die Vorstellungen auch ORs zu Art und Mechanismus der Oxosynthese waren, zeigt seine noch 1945 geäußerte Ansicht, daß die notwendige Carbonylbildungstemperatur unterhalb der Cobaltcarbonylbildungstemperatur liegen müsse^[54]. Auch die Möglichkeit der stöchiometrischen Hydroformylierung^[180] mag zur Verwirrung beigetragen haben.

Interessanterweise wurde die Oxosynthese in der Folge zwar unter der Beteiligung gelöster Carbonyl-/Hydridocarbonyle diskutiert^[64, 80, 81, 104, 105], doch haben erst Adkins und Krsek^[75] die Oxoreaktion als „nicht heterogen“ und Storch et al.^[121], Berty und Markó^[106] sowie Natta^[107] sie expressis verbis als „homogen“ beschrieben. In einer Patentanmeldung von Kuhlmann, welche die Verwendung von gasförmigem Carbonylhydridocobalt als Oxokatalysator beschreibt^[108], wird 1951 zwar der Begriff „lack of homogeneity“ bereits verwendet, aber mehr im Sinne fehlender versuchstechnischer Homogenität. Ein Rückzugsgefecht der Ansicht einer heterogenen Hydroformylierung („...eine Annahme, die auch heute noch vereinzelt Anhänger findet...“, wie Falbe 1967^[78] zurückhaltend formulierte) haben eigenartigerweise Aldridge et al.^[109] noch bis 1963 geführt (deutlich widersprochen von Macho et al.^[110]). Das Auftreten von Tetracarbonylhydridocobalt, zuerst von OR^[54] und dann von vielen Autoren früh vermutet^[65, 75, 81, 105, 111, 112], wurde von I. Wender et al.^[113] nachgewiesen.

Über den Mechanismus der Hydroformylierung herrscht seit den überzeugenden Publikationen von Heck und Breslow^[114] Einigkeit. Auf dem Wege dahin sind außer den frühen reaktionskinetischen Messungen von Natta et al.^[76] und ihren Schlüssen zur Reaktionsordnung^[77] sehr verschiedenartige Deutungen publiziert worden, so die Addition von $[HCo(CO)_4]$ an die C-C-Doppelbindung des eingesetzten Olefins und die Umsetzung zu einem CO-ärmeren, stabileren Hydridocarbonyl (so den späteren Dualismus Tri- und Tetracarbonylhydridocobalt vorwegnehmend) und eine Cyclopropyl- (genauer: eine Cycloprope-non-)Struktur^[124] mit bevorzugtem Anti-Markownikow-Angriff der Formylgruppe (nach Reppe und Asinger, Zusammenfassungen in Lit.^[54, 65, 115]). Der Begriff π -Komplex für das Produkt der Addition von $[HCo(CO)_4]$ an die Doppelbindung wurde von Klopfer eingeführt^[105] und dann von OR in Verbindung mit Krypto-Ionen diskutiert^[111], nachdem dieser noch bis 1947 auch der Möglichkeit einer intermediären Carbidbildung in der „genetischen Reihe“ vom CO zu den Aldehyden anhing^[104]. Asinger hat 1957 einen verdienstvollen Überblick über die damals diskutierten Ansichten zum Mechanismus der Oxoreaktion gegeben^[115].

3.3. Und doch Wegbereiter der industriellen homogenen Katalyse

Obwohl über die Art der Einbindung des „Cobalthydrocarbonyls“ seit 1949 und seit den Arbeiten von Adkins und Krsek Einigkeit bestand (z.B. Lit.^[73, 75, 105, 111], Mechanismen nach Martin^[112] und Natta et al.^[107, 118]), hat es noch vieler Jahre und einiger Fehden der Schulen um Reppe^[65] und Dupont et al.^[116] bedurft, bis die noch heute gültige Deutung des Oxoreaktionsmechanismus als gesichert gelten konnte, immerhin 22 Jahre nach der Entdeckung der Hydroformylierung und nicht durch den Entdecker oder die Protagonisten der Oxosynthese, sondern durch Heck und Breslow^[114]. Trotzdem kann OR mit Recht als der Wegbereiter der modernen industriellen homogenen Katalyse angesehen werden: Seine Entdeckung der Hydroformylierung sensibilisierte die Chemiker seiner Zeit für den technischen Einsatz metallorganischer Katalysatoren (zehn Jahre vor den ebenfalls Chemiegeschichte schreibenden Arbei-

ten von Ziegler und Natta) und ebnete den Weg für ein Verständnis der homogenen Spielart der Katalyse als einer eigenständigen, vielseitigen und technisch erfolgreichen Methode zur Herstellung wichtiger Grundchemikalien und Spezialitäten. Mehr noch: Durch das Wissen um die katalytische Einsetzbarkeit molekularer Komplexverbindungen erfuhr die metallorganische Chemie, nochmals beflügelt durch die Entdeckungen um Ferrocen^[136] und Dibenzolchrom^[137], in den fünfziger Jahren einen enormen Aufschwung. Insbesondere die Kohlenmonoxidchemie überstrahlt diesen Aufstieg seit den grundlegenden Arbeiten von Otto Roelen und Walter Hieber.

Es ist wohl so, wie OR später als Quintessenz eigener Erfahrungen und vor dem Hintergrund eigener Vorurteile formulierte^[45],

„daß Phantasie und Vorstellungsvermögen ihre Aufgabe als gedankliche ‚Rohstoffquelle‘ nur dann richtig erfüllen können, wenn sie sich vollständig ungehindert entfalten und die gedankliche Bearbeitung des Forschungsgebietes nach keiner Richtung hin behindert wird, weder durch Denkgewohnheiten, noch durch Vorurteile“.

Dem „methodischen Zweifel“ seines Lieblingsautors Descartes hat er somit auch mit der Erfahrung, daß er die Natur der homogenen Katalyse der Oxoreaktion nicht erkannt hatte, Tribut gezollt^[45]. Er ist zwar der Entdecker der Oxosynthese, nicht aber, wie gehofft, auch der Entschlüsseler ihres Mechanismus geworden. Otto Roelens besondere Bedeutung bis in die heutige Zeit ist darin zu sehen, daß er als Pionier der ersten großtechnisch wichtigen Synthese mit metallorganischen Katalysatoren das Bewußtsein für die technische Relevanz und die breite Anwendbarkeit der homogenen Katalyse schärfte – allen Angriffen aggressiver „Heterogeniker“ zum Trotz.

Eingegangen am 21. März 1994 [A 56]

- [1] Schreiben Gutbier an Fischer vom 26. Juni 1922; in: Max-Planck-Institut für Kohlenforschung (Archiv MPI), Personalakte (PA) Otto Roelen (OR).
- [2] Fragebogen des KWI bezüglich Ariernachweis vom 4. Mai 1933, Archiv MPI, PA OR.
- [3] Maschinenschriftlicher Lebenslauf ORs von ca. 1947; in: Privatnachlaß OR, Königswinter.
- [4] Handschriftlicher Lebenslauf ORs vom 8. Oktober 1924, Archiv MPI, PA OR.
- [5] F. Petzold, *Zum 50jährigen Bestehen des Hauptlaboratoriums der Hoesch-Köln Neuessen Aktiengesellschaft in Dortmund*, Düsseldorf, 1937, S. 18.
- [6] Schreiben Fischer an OR vom 28. Juni 1922, Archiv MPI, PA OR.
- [7] a) M. Rasch, *Geschichte des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Kohlenforschung 1913–1943*, VCH, Weinheim, 1989; b) in Lit. [7a], S. 159 ff.
- [8] BASF (ohne Erfinder, später nennt Schuster [65] Mittasch und Schmidt als Erfinder), DRP 293 787, 1913; DRP 295 202 und 295 203, 1914; A. Mittasch, M. Pier, K. Winkler (BASF), DRP 660 619, 1924.
- [9] F. Fischer, H. Tropsch, *Brennst. Chem.* **1923**, 4, 276, speziell S. 284.
- [10] H. Tropsch, O. Roelen, *Gesammelte Abh. Kennt. Kohle* **1925**, 7, 15.
- [11] Gutachten Prof. Bucherer vom 7. Oktober 1924, Archiv MPI, PA OR.
- [12] Beurteilung der Dissertation ORs vom 21. Februar 1924, Archiv MPI, PA OR.
- [13] Exemplare der Dissertation ORs von 1924, vorhanden in der Bibliothek des MPI.
- [14] O. Roelen, DRP 497 694, 1924/1930.
- [15] Bundespatentamt, Außenstelle Berlin, Eintragung in die Patentrolle.
- [16] H. Tropsch, O. Roelen, *Brennst. Chem.* **1924**, 5, 37; *Gesammelte Abh. Kennt. Kohle* **1925**, 7, 15, 175; O. Roelen, *ibid.* **1925**, 7, 111.
- [17] O. Roelen, *Erdöl Kohle Erdgas Petrochem.* **1978**, 31, 524.
- [18] F. Fischer, H. Tropsch, *Chem. Ber.* **1926**, 59, 836.
- [19] Informationen aus dem Archiv MPI, PA OR.
- [20] Schreiben Fischer an die Institutsverwaltung, Herrn Lindemann, vom 10. März 1931, Archiv MPI, Nr. 01-023.
- [21] Archiv MPI, 99.
- [22] O. Roelen, *Erdöl Kohle Erdgas Petrochem.* **1977**, 30, 456.
- [23] Siehe Lit. [7a], S. 233 f.

- [24] Hoechst AG, Werk Ruhrchemie, PA OR.
- [25] O. Roelen (Ruhrchemie AG), DRP 718 509, **1937/1942**; DRP 763 967, **1936/1952**; O. Roelen, W. Feißt (Ruhrchemie AG), DRP 767 888, **1938**.
- [26] H. Heckel, O. Roelen (Ruhrchemie AG), DRP 764 643, **1937/1952**.
- [27] Combined Intelligence Objectives Sub-Committee (CIOS), Report No. XXXIII-5, Item No. 30; British Intelligence Objectives Sub-Committee (BIOS), Final Report No. 1094, Item No. 30; *Ullmanns Encykl. Tech. Chem.* 3. Aufl. **1957**, 9, 744 f.
- [28] BIOS, Final Report No. 447, Item No. 30, **1946**.
- [29] B. Cornils, W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, 41, 544.
- [30] Schreiben Dr.-Fritz-Todt-Preis der Geschäftsstelle Essen an die Ruhrchemie AG vom 16. Januar 1945, in Hoechst AG, Werk Ruhrchemie, PA OR.
- [31] Schriftwechsel Archiv MPI, PA Helmut Pichler.
- [32] O. Roelen, *ChED Chem.: Exp. Didakt.* **1977**, 3, 119.
- [33] O. Roelen, *Zentralbl. Biol. Aerosol Forsch.* **1962**, 10, 532.
- [34] O. Roelen, unveröffentlichte Typskripte „Eiweißarme Kost gegen Eiweiß-Mast“ (1975), „Trinkwasser in Flaschen“ (1972), „Zuckerverzehr als Krankheitsursache“, „Über die sogenannte Butter- und Margarine-Frage“ (1965) und „Verunreinigungen in Rheinfiterfiltraten“ (1973).
- [35] O. Roelen, *Vitalst. Zivilisationskrankh.* **1963** (5).
- [36] O. Roelen, unveröffentlichte Typskripte „Über alimentäre Allergene“ (1974) und „Getreidekeime als Allergene“ (1976).
- [37] K. Przibram in *Das Buch der großen Chemiker, Bd. II* (Hrsg.: G. Bugge), Verlag Chemie, Berlin, **1929/1930**, S. 288 f., 297; G. Stein, *The Sorcerer of Kings: The Case of Daniel Dunglas Home and William Crookes*, Prometheus, **1993**.
- [38] O. Roelen, unveröffentlichte Typskripte „Schichtenbildung im luftelektrischen Raum“ (1969), „Wohnungsentstörung“ (1970), „Raumorientierte polarisierte Mikrowellen und ihre physiologische Bedeutung“ (1971/1972) und „Pendelkunde“ (1980).
- [39] O. Roelen, „Emotik“, unveröffentlichtes Typskript (1968).
- [40] C. P. Snow, *Die zwei Kulturen*, Klett, Stuttgart, **1959**.
- [41] H. Kreuzer, W. Klein, *Über Snows „Die zwei Kulturen“*, Klett-Cotta im Deutschen Taschenbuch-Verlag, München, **1987**.
- [42] K. Steinbuch, *Falsch programmiert*, Deutsche Verlags-Anstalt, Stuttgart, **1968**.
- [43] K. Reumann, *Frankfurter Allgemeine Zeitung* vom 15. August 1987.
- [44] E. Wolf, *Die Zeit* vom 13. März 1964.
- [45] O. Roelen, Ansprache zur Ehrenpromotion der Technischen Hochschule Aachen, 21. Januar 1983.
- [46] G. Plumpe, *Die I.G. Farbenindustrie AG*, Duncker & Humblot, Berlin, **1990**.
- [47] M. Rasch, *Geschichte der Ruhrchemie AG*, Privatdruck, unveröffentlichtes Typskript (1993).
- [48] BIOS, Final Report No. 511, Item No. 30.
- [49] C. D. Frohning, B. Cornils, *Hydrocarbon Process.* **1974** (11): 143; B. Büssemeier, C. D. Frohning, B. Cornils, *ibid.* **1976** (11), 105.
- [50] O. Roelen (Chemische Verwertungsgesellschaft mbH), DE 849 548, **1938/1952**.
- [51] Lit. [9], speziell S. 281 f.
- [52] F. Fischer, H. Tropsch, *Gesammelte Abh. Kennt. Kohle* **1929**, 8, 495; F. Fischer, H. Küster, *Brennst. Chem.* **1933**, 14, 3.
- [53] D. F. Smith, C. O. Hawk, P. L. Golden, *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, 52, 3221.
- [54] BIOS und Field Information Agency, Technical (FIAT), FIAT Final Report No. 1000, **1945**.
- [55] B. Cornils, W. Rottig in *Chemierohstoffe aus Kohle* (Hrsg.: J. Falbe), Thieme, Stuttgart, **1977**, S. 323 f.
- [56] W. Rottig, F. Duftschmid, *Ullmanns Encykl. Tech. Chem.* 3. Aufl. **1957**, 9, 742.
- [57] CIOS, File No. XXXII-96, Item No. 30.
- [58] Ruhrchemie AG, FR 860 289, **1939**; IT 376 283, **1939** und 382 427, **1940**.
- [59] Ruhrchemie AG, US 2327 066, **1943**.
- [60] Niederschrift über die Aufsichtsratsitzung der Ruhrchemie AG am 6. Februar 1940, VS-Akten Hoechst AG, Werk Ruhrchemie (Ablage Rechtsabteilung).
- [61] H. Tramm, *Chem. Ing. Tech.* **1952**, 24, 181.
- [62] Niederschrift über die Aufsichtsratsitzung der Ruhrchemie AG am 4. Juli 1940, VS-Akten Hoechst AG, Werk Ruhrchemie (Ablage Rechtsabteilung).
- [63] Notarielle Urkunde Nr. 220/1940 des Notars Dr. Karl Lohmar, Oberhausen (Ablage Rechtsabteilung, Hoechst AG, Werk Ruhrchemie).
- [64] A. Willemart, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1947**, 14(5), 152.
- [65] C. Schuster, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1951/1953**, 2(2), 311.
- [66] Analog Lit. [62], Sitzung vom 13. November 1940.
- [67] Analog Lit. [62], Sitzung vom 19. November 1941.
- [68] Schreiben der Oxoengesellschaft mbH an die RCH vom 28. Februar 1941 (Ablage Rechtsabteilung, Hoechst AG, Werk Ruhrchemie).
- [69] Gründungsvertrag der Chemischen Verwertungsgesellschaft Oberhausen GmbH, abgeschlossen durch die Ruhrchemie AG und die I.G. Farbenindustrie AG vom 11. Dezember 1940 (Ablage Rechtsabteilung Hoechst AG, Werk Ruhrchemie).
- [70] Amtsgericht Oberhausen-Rhld., Handelsregister Abt. B, Nr. 83 vom 10. Dezember 1973.
- [71] CIOS, Report No. XXVII-18, Item No. 22, **1945**.
- [72] P. Lino, L. Paleari, *Ullmanns Encykl. Tech. Chem.* 3. Aufl. **1962**, 13, 60–72.
- [73] H. Adkins, G. Krsek, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 3051.
- [74] C. C. Hall, *Chem. Ind. (London)* **1947** (2), 67.
- [75] H. Adkins, G. Krsek, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 383.
- [76] G. Natta, *Chim. Ind. (Milan)* **1942**, 24, 389; G. Natta, E. Beati, *ibid.* **1945**, 27, 84.
- [77] G. Natta, P. Pino, *Chim. Ind. (Milan)* **1949**, 31, 109, 111.
- [78] J. Falbe, *Synthesen mit Kohlenmonoxid*, Springer, Berlin, **1967**, S. 4.
- [79] Arbeiten von Nienburg (Werk Oppau der I.G., später BASF), ex pressis verbis erläutert in Lit. [54], S. 15; H. J. Nienburg, A. Gemassner (Chemische Verwertungsgesellschaft Oberhausen mbH), DE 888 687, **1953** (patentiert, und damit angemeldet, ab 19. September 1942).
- [80] O. Roelen, *Angew. Chem.* **1948**, 60, 62.
- [81] O. Roelen in *Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939–1946* (Für Deutschland bestimmte Ausgabe der FIAT Review of German Science), Bd. 36 (Präparative organische Chemie), Teil I (Hrsg.: K. Ziegler), Dieterichsche Verlagsbuchhandlung, Wiesbaden, **1948**, S. 155.
- [82] J. Gimbel, *Science, Technology and Reparations*, Stanford University Press, Stanford, **1990**.
- [83] O. Roelen, Die Entwicklung der Fischer-Tropsch-Synthese bei der Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Typskript, Oberhausen, **1948**.
- [84] BIOS, Final Report No. 1038, Item No. 30.
- [85] *Chem. Eng. (N.Y.)* **1948** (11), 328; *Chem. Eng. News* **1948**, 26, Part II, 3694; *ibid.* **1949**, 27, Part I, 245; *Pet. Refin.* **1952** (3), 149; *Chem. Eng. (N.Y.)* **1953**, 60 (8), 346; *Pet. Refin.* **1954** (12), 141; *Chem. Eng. News* **1955**, 33, Part I, 594; I. Wender, *Pet. Refin.* **1956** (12), 197; *Chem. Ind. (London)* **1948** (8), 211.
- [86] H. Lemke (Etablissm. Kuhlmann), FR 1089 983, **1953**, und Nachfolgepatente.
- [87] Siehe Lit. [28], S. 44.
- [88] Beispielsweise der Verkauf des BASF-Anteils an die Chemischen Verwertungsgesellschaft Oberhausen mbH an die Ruhrchemie AG, Urkundenrolle 424/1959 des Notars Dr. K. Lohmar, Oberhausen, und 5626/1959 des Notars Dr. K. Ackermann, Ludwigshafen (Ablage Rechtsabteilung Hoechst AG, Werk Ruhrchemie).
- [89] B. Cornils, „Hydroformylation“ in *New Syntheses with Carbon Monoxide* (Hrsg.: J. Falbe), Springer, Berlin, **1980**, S. 162.
- [90] Werkszeitung der Ruhrchemie AG, „Mitteilungen für die Betriebs- (Werks)gemeinschaft Ruhrchemie“, Hefte 1–9, **1941–1943**; hier: Nr. 2/Februar 1942.
- [91] K.-H. Ludwig, *Technik und Ingenieure im Dritten Reich*, Droste, Düsseldorf, **1974**.
- [92] O. Roelen, „Wissenschaftsgläubigkeit und Wissenschaftsfeindlichkeit“ in *Blinklichter*, Schulzeitung der Otto-Pankok-Schule, Mülheim, **1979**.
- [93] a) P. Sabatier, *Die Katalyse in der organischen Chemie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, **1927**; b) A. Mittasch, *Kurze Geschichte der Katalyse in Praxis und Theorie*, Springer, Berlin, **1939**; c) A. Mittasch, *Über Katalyse und Katalysatoren*, Springer, Berlin, **1936**.
- [94] J. Falbe, C. D. Frohning, „Homogene Katalyse“ in *Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive* (Hrsg.: J. Falbe, U. Hasseroth), Thieme, Stuttgart, **1978**, S. 5.
- [95] Zitiert in Lit. [93c].
- [96] W. Ostwald, *Über Katalyse*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, **1923**; *Grundriß der allgemeinen Chemie*, 4. Aufl., Steinkopff, Dresden, **1909**.
- [97] G. M. Whitman (E. I. du Pont de Nemours Co.), US 2462 448, **1946**.
- [98] W. F. Gresham, R. E. Brook (E. I. du Pont de Nemours Co.), US 2497 303, **1945/1950**.
- [99] W. Hieber, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1934**, 40, 158.
- [100] W. Hieber, *Angew. Chem.* **1936**, 49, 463.
- [101] W. Hieber, H. Schulten, R. Marin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1939**, 240, 261.
- [102] W. Hieber, *Angew. Chem.* **1942**, 55, 7.
- [103] W. Hieber, *Adv. Organomet. Chem.* **1970**, 8, 1.
- [104] O. Roelen, *Angew. Chem.* **1948**, 60, 62, 213.
- [105] O. Klopfer, *Angew. Chem.* **1949**, 61, 266.
- [106] J. Berty, L. Markó, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **1953**, 3, 177.
- [107] G. Natta, *Brennst. Chem.* **1955**, 36 (11/12), 176.
- [108] Etabl. Kuhlmann, GB 705 300, **1951**.
- [109] C. L. Aldridge, E. V. Fasce, H. B. Jonassen, *J. Phys. Chem.* **1958**, 62, 869; C. L. Aldridge, H. B. Jonassen, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 886; *Nature* **1960**, 188, 404.
- [110] V. Macho, E. J. Mistrik, M. Ciha, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1964**, 29, 826.
- [111] O. Roelen, *Angew. Chem.* **1951**, 63, 482.
- [112] A. R. Martin, *Chem. Ind. (London)* **1954**, 1536.
- [113] I. Wender, H. W. Sternberg, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 3041; *Catalysis, Vol. II* (Hrsg.: P. H. Emmet), Reinhold, New York, **1957**.
- [114] R. F. Heck, D. S. Breslow, *Chem. Ind. (London)* **1960**, 467; *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 4023.
- [115] F. Asinger, *Chemie und Technologie der Monoolefine*, Akademie-Verlag, Berlin, **1957**, S. 650.
- [116] G. Dupont, P. Piganiol, I. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1948**, 15, 529.

- [117] A. Elbel, A. Gemassmer, W. Wenzel (Chemische Verwertungsgesellschaft Oberhausen mbH), DE 896 341, **1943/1953**.
- [118] G. Natta, R. Ercoli, S. Castellano, *Chim. Ind. (Milan)* **1955**, 37, 6.
- [119] BIOS, FIAT Final Reports No. 273, **1945** und 355, **1946**.
- [120] M. Rasch, *Technikgeschichte* **1987**, 54(2), 101.
- [121] H. H. Storch, N. Golumbic, R. B. Anderson, *The Fischer-Tropsch and Related Syntheses*, Wiley, Chapman & Hall, New York, London, **1951**, S. 441.
- [122] W. F. Farragher, *Chem. Eng. News* **1948**, 26(51), 3816.
- [123] *Chem. Ind. (London)* **1947**, 587.
- [124] CIOS, Report No. XXVII-69, Item No. 30/5.01, **1945**.
- [125] Zusammenfassungen in: W. A. Herrmann, *Chem. Unserer Zeit* **1988**, 22, 113; *J. Organomet. Chem.* **1990**, 383, 21; *Kontakte (Darmstadt)* **1991** (1), 22; *Erzmetall* **1990**, 43, 69.
- [126] a) H. Werner, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1077; b) F. G. A. Stone, *Leaving no Stone Unturned, Pathways in Organometallic Chemistry*, American Chemical Society, **1993**.
- [127] Nekrolog: E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **1979**, 112, XXI.
- [128] Erste Arbeiten: W. Hieber, F. Sonneckalbe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1928**, 61, 558, 2421.
- [129] W. Hieber, F. Leutert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1932**, 204, 145; *Naturwissenschaften* **1931**, 19, 360; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, 64, 2832; W. Hieber, H. Vetter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1933**, 212, 145.
- [130] W. Hieber, F. Mühlbauer, E. A. Ehmman, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1932**, 65, 1090.
- [131] G. W. Coleman, A. A. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 2160.
- [132] W. Hieber, H. Schulten, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1937**, 232, 29.
- [133] W. Hieber, H. Schulten, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1937**, 232, 17.
- [134] Zusammenfassung: H. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 94, 139.
- [135] H. Behrens, persönliche Mitteilung an W. A. H. am 18. Januar 1994.
- [136] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, 168, 1039; S. A. Miller, J. A. Tebbboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632.
- [137] E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch.* **1955**, 10, 665.
- [138] BIOS, US Naval Technical Mission in Europe, BIOS Miscellaneous Report No. 60 (September 1945).
- [139] E. O. Brimm, M. A. Lynch, W. J. Sesny, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 3831.
- [140] F. Klages, K. Mönckemeyer, *Chem. Ber.* **1950**, 83, 501.

Danke !

Von Professor William E. Russey aus Huntingdon, PA, USA, erhielt die Redaktion am 21. September folgende Korrespondenz zwischen Ho Leung Ng, Harvard University, und Jonathan Houze, Stanford University, elektronisch übermittelt, die er in einem öffentlichen USENET Bulletin Board zufällig gesehen hatte:

In article <ng4.779670585@husc7>, Ho Leung Ng <ng4@husc7.harvard.edu> wrote:
> Hello - I am new graduate student, and I would like to solicit
> opinions on chemistry journals. I am looking for something that offers
> broad coverage of chemistry, with many reviews and news of exciting research.
> Something I can read for fun, but still technical and with references.
> Something analogous to Current Opinions in Biology series or Physics Today.
> Thank you.
>

Try *Angewandte Chemie International Edition* in English. (Or read it in German, if you know the language). It has Highlights (very short reviews of recent work), longer reviews, and plenty of research articles from various fields of chemistry. I think it's one of the best and most readable journals out there.

Jonathan Houze