

3996-30/301 et al
169

004740

Kurze Übersicht über den Stand der Untersuchungen über die
Bereitung von Propanperoxyd.

1) Einleitung

Im Mai 1940 waren die Laboratoriumsarbeiten über die Herstellung von Propanperoxyden soweit gefördert, dass ein Schema entworfen wurde, für den Bau einer semitechnischen Anlage aus Propan und Sauerstoff und weiter eine semitechnische Anlage zur Herstellung von Natriumperborat aus Propanperoxyden und Natriummetaborat. Infolge des Arbeitsmangels und des Mangels an Grund- und Baustoffen (insbesondere Propan und V₂A-Stahl) wurde der Entwurf nicht weiter bearbeitet, sondern es wurden lediglich Laboratoriumsuntersuchungen durchgeführt, um die günstigsten Reaktionsbedingungen zur Bereitung von p.p.o. aus Propan, Äthan, Methan und Butanen auszuarbeiten und ferner Anwendungsmöglichkeiten für p.p.o. in Richtung der Herstellung von Natriumperborat, freiem Wasserstoffsperoxyd und wertvollen Nebenprodukten, vornehmlich Aldehyden und Säuren.

Die Arbeiten wurden im Juni 1942 gestoppt, infolge dringenderer Arbeiten, die durch den Chemiker ausgeführt werden sollen, die der p.p.o. bearbeitet hatte (Dr. Kooijman).

Die Berichte über die von Mai 1940 durchgeführten Arbeiten wurden durch Kriegsumstände fast ganz vernichtet, nur die beiden nachträglich für die semitechnische Anlage (Zeichnung 17003-A₁ und 17087-A₁) blieben erhalten. Eine kurze Übersicht über den Stand der Arbeiten im Mai 1940 enthält der Rapport vom 28. Mai 40 von Herrn Dr. Kooijman über

"Untersuchungen über die günstigsten Arbeitsbedingungen für p.p.o."

und der Bericht KC-2 vom 28. Mai 1940 von Ghijsen über

"Untersuchungen für die Herstellung von Natriumperborat und anderen organischen Perverbindungen mittelst p.p.o."

2) Herstellung von Propanperoxyd

Durch Oxydation von Propan mit Sauerstoff unter geeigneten Bedingungen können flüssige Reaktionsprodukte erhalten werden, die

man als Propanperoxyd bezeichnet und die in der Hauptsache aus einem Gemisch von Wasser, Wasserstoffsperoxyd und Oxyalkylperoxyden bestehen. Der Gehalt an aktivem Sauerstoff, ausgedrückt in Milligramm-Äquivalenten per Gramm Flüssigkeit, ist ungefähr so hoch wie bei einem 30%igen Wasserstoffsperoxyd. Der Kostpreis dürfte jedoch wesentlich billiger sein als der von elektrochemisch hergestelltem H_2O_2 .

Die grösste Laboratoriumsapparatur, in der die Herstellung von p.p.o. ausgeführt wurde, bestand aus einem ölerhitzten Pyrex-Reaktionsgefäss mit 7 lt Inhalt. Für die semitechnische Anlage ist ein eiförmiges Reaktionsgefäss geplant aus V_2A -Stahl mit einem Inhalt von 200 lt. Um Zersetzungen des Peroxyds zu vermeiden, muss die V_2A -Wand aussen auf ca. 150° gekühlt werden. Die Geschwindigkeit, die Mengenverhältnisse und die Vorwärmung des eingeführten Propansauerstoff-Gemisches müssen so geregelt werden, dass innerhalb des Reaktionsgefässes durch Reaktionswärme eine Temperatur von $465^\circ C$ (die günstigste Temperatur für eine normale p.p.o.-Produktion) erhalten wird. Die Frage, ob diese Erfordernisse tatsächlich realisiert werden können, kann nur durch den Bau einer semitechnischen Anlage beantwortet werden.

Das günstigste Mengenverhältnis für das eingeführte Propansauerstoffgemisch liegt ungefähr bei $C_3H_8 : O_2 = 10 : 1$. Bei einer Temperatur von 465° und einer Reaktionszeit von 4 Sek. wird der eingeführte Sauerstoff dann grösstenteils verbraucht, während das eingeführte Propan zu ~~wenig~~ 85 bis 90% unangegriffen bleibt. Bei 100 mol. verbrauchtem Propan werden ca. 85 mol. Propan und 15 mol. Peroxyd gebildet. Bei 100 mol. eingeführtem Propan beträgt die Peroxydproduktion 1,5 bis 2 mol. Bei Untersuchungen in der 7 lt Laboratoriumsapparatur ergab sich, die Möglichkeit, dass die p.p.o.-Ausbeute, bezogen auf eingeführtes Propan, wesentlich zu erhöhen ist, durch Rezirkulation der Reaktionsgase, nachdem die Peroxyde herauskondensiert waren. Der Gehalt der Abgase an

anderen Stoffen als Propan (hauptsächlich Propen, Kohlenmonoxyde und Aldehyde) ist jedoch nicht die Ursache, dass man mit dieser Rezirkulation nicht sehr weit gehen kann, ohne dass die Qualität der erhaltenen Peroxyde zurückgeht. Als Maßstab für die Qualität der Propanperoxyde wird die sogen. "Perborat-Aktivität" genommen, die ungefähr repräsentativ ist für den Teil am totalen Gehalt an aktivem Sauerstoff, der als "freies H_2O_2 " angesehen werden kann. Unter günstigsten Bedingungen wurde hierfür ein Wert von 60% gefunden.

Für den Aufbau der semitechnischen Apparatur ist in erster Linie an folgende Stoffmengen gedacht:

Gaszirkulation im Reaktionsgefäß u. Kühler	ca. 65 m ³ /h
Gas : Propan	20 bis 25 "
Sauerstoff	5 bis 10 "
Abgase: Propan + Propen + CO usw.	ca. 25 "
p.p.o.-Produktion	8 bis 10 kg/h
(totaler, aktiver Sauerstoffgehalt	ca. 1 kg 30%-ig H_2O_2
Gehalt an freiem H_2O_2	ca. 5 kg 30%-ig H_2O_2

Alle Laboratoriumsuntersuchungen wurden bisher ausgeführt mit einem Druck von 1 Atmosphäre. Da jedoch ein wenig erhöhter Druck (5 bis 10 atm.) bei der technischen Ausführung gewisse Vorteile haben könnte (u.a. Zurückgewinnung von unverbrauchtem Propan in flüssigem Zustand) wurde ein Laboratoriumsgerät konstruiert, womit Prüfungen bei diesen erhöhten Drücken vorgenommen werden können. Dieser Apparat war bei dem Stand der Versuche im Juni 1942 annähernd fertiggestellt. Versuche wurden noch nicht durchgeführt.

3) Aufarbeitung der Abgase der p.p.o.-Herstellung

Die Abgase der p.p.o.-Herstellung bestehen vornehmlich aus Propan, beträchtlichen Mengen Propen, kleineren Anteilen Sauerstoff, Kohlenmonoxyde, Kohlensäure, Wasserstoff und Aldehyden (Formaldehyd und Azetaldehyd).

Was die semitechnische Anlage anbetrifft, dürfte es am wirtschaftlichsten sein, die Abgase, evtl. nach Aldehydwaschungen, zu Propangas zu kondensieren. Auf die p.p.o.-Herstellung kämen dann lediglich die Kosten an verbrauchtem Kohlenwasser-

stoff und die geringe ~~XX~~ Verbrennungswärme des Propagases vor und nach der p.p.o.-Herstellung. Wenn man das angewandte Propan möglichst weitgehend in p.p.o. umwandeln will, besteht die Möglichkeit, aus den Abgasen das Propan durch Chlorierung herauszunehmen, (wobei Dichlorpropan entsteht, das sich leicht in das wertvolle Allylchlorid umsetzen lässt) und die von Propan und Aldehyden befreiten Abgase dann in die p.p.o.-Anlage zurück^{zu}führen. Laboratoriumsversuche haben die Möglichkeit dieser Arbeitsweise bestätigt, das dabei gewonnene Propanperoxyd war etwas schlechter, vermutlich infolge Anwesenheit von Chlorierungsprodukten. In dieser Richtung sind noch Untersuchungen nötig. Die Aldehyde sind bequem aus den Abgasen mit Wasser auswaschbar, die gewinnbaren Mengen sind jedoch so gering, dass die Aufarbeitung des Waschwassers auf Formalin oder auf Acedaldehydlösung wohl nicht lohnend ist.

4) Direkte Verwertungsmöglichkeiten für p.p.o.

Da die p.p.o. einen hohen Gehalt an aktiven Substanzen besitzen, sind sie brauchbar für viele Reaktionen, die bisher nur mit kostbarem freiem Wasserstoffsperoxyd durchgeführt werden konnten.

Auf dem Gebiet der organisch-chemischen Industrie werden durch Dr. Overhoff eine Anzahl der gleichen Reaktionen orientierend überprüft, wovon die Oxydation von Allylchlorid zu Chlorhydrin bisher am aussichtsreichsten erscheint. Diese Untersuchungen laufen noch. Die Anwendungsmöglichkeiten von p.p.o. auf anorganisch-chemischem Gebiet wurden durch Dr. Kooijman studiert und werden nachstehend besprochen.

5) Bereitung von Natriumperborat mit Hilfe von Propanperoxyden

Dieses ist noch die aussichtsreichste Verwendungsweise, Propanperoxyd ~~wird~~ hierbei mit einer Natriummetaborat-Auflösung geeigneter Konzentration, worauf wir das Natriumperborat (mit einem Gehalt von 10% aktivem Sauerstoff und einer guten Stabilität) auskristallisierten. Ausbeuten, bezogen auf die Gesamtmenge an aktivem Sauerstoff: 50%, bezogen auf das im p.p.o. vorhandene freie H_2O_2 : 85%, bezogen auf Bor: 80%.

gemischt

Nach Abzentrifugieren des Natriumperborats werden die zurückbleibenden Oxyalkylperoxyde bei 80° in Ameisen- und Essigsäure überführt, welche abdestilliert, rektifiziert oder konzentriert werden können. Der Destillationsrückstand, hauptsächlich aus Borsäure und Natriumformiat bestehend, wird mit Natriumlauge umgesetzt in Natriummetaborat und aufs neue zur Perboratherstellung verwendet, wodurch die Borverluste auf ein Minimum heruntergehen.

Zur Ausführung der Perboratherstellung ist ein Schema für eine semitechnische Apparatur entworfen, zur Regenerierung der Mutterlauge auf Natriummetaborat und für die Gewinnung von Ameisensäure und Essigsäure sind noch Laboratoriumsuntersuchungen nötig. Diese können jedoch erst ausgeführt werden, wenn die semitechnische p.p.o.-Apparatur in Betrieb ist.

6) Gewinnung von reinem Wasserstoffsperoxyd aus Propanperoxyden
Ausführliche Untersuchungen wurden durchgeführt, um das im p.p.o. vorhandene freie Wasserstoffsperoxyd zu isolieren.

Rektifizierende Destillation ist ohne weiteres nicht ausführbar, wegen der grossen Explosionsgefahr.

Es erscheint aber im Prinzip möglich, die Oxyalkylperoxyde durch eine Vorwärmung der p.p.o. auf ca. 80° grösstenteils in Ameisen und Essigsäure überzuführen, ohne allzugrosse Verluste an freiem Wasserstoffsperoxyd. Das freie H_2O_2 kann dann durch Rektifikation von den Säuren getrennt werden. Der Prozess scheiterte jedoch an der Tatsache, dass es erforderlich ist, die Oxyalkylperoxyde vollständig zu entfernen, wodurch die H_2O_2 -Verluste viel zu hoch werden. Die vollständige Entfernung der Oxyalkylperoxyde erscheint wohl möglich bei Gegenwart von Kalilauge, jedoch macht die dabei nötige Neutralisation der Kalilauge mit Schwefelsäure auch diesen Prozess sehr unwirtschaftlich.

Die beste Methode zur Gewinnung von H_2O_2 aus Propanperoxyden ist der chemische Weg über Calciumperoxyde. ^{Durch} ~~der~~ Reaktion der Propanperoxyde mit einer Calciumhydroxydsuspension erscheint es möglich, ca. 95% des totalen aktiven Sauerstoffgehaltes in Calciumperoxyde überzuführen.

Durch Reaktion der Calciumperoxyde, in Wasser suspendiert, mit Kohlensäure unter erhöhtem Druck (16 atm.) können mehr als 90% des aktiven Sauerstoffs in Wasserstoffsperoxydlösung, von einer Konzentration von 5^l Gew.%, übergeführt werden. Es muss bei dieser Umsetzung mit Rücksicht auf die technische Führung darauf geachtet werden, dass das angewandte Calciumhydroxyd aussergewöhnlich rein sein muss und insbesondere keine Spuren von Eisen und Manganverbindungen enthalten darf. Insbesondere bei der Zurückgewinnung des Calciumhydroxyds aus dem bei der H₂O₂ Freimachung gebildeten Calciumkarbonat dürfte eine Verunreinigung des Kalkes technisch wohl nicht zu vermeiden sein. Dies macht die technische Überführung des im Laboratorium so einfachen Prozesses vermutlich unökonomisch.

7) Herstellung von Natriumpercarbonat aus Wasserstoffperoxyden

Direkte Gewinnung von Natriumpercarbonat aus Propanperoxyden ist mit guter Ausbeute nicht möglich. Ausserdem ist die Stabilität des erhaltenen Percarbonats sehr unbefriedigend.

Wohl wurde in derselben Zeit, in der die unter § 6 beschriebenen Untersuchungen liefen, die Herstellung von Natriumpercarbonat aus reinem Natriumperoxyd und Soda studiert. Diese Arbeitsweise lieferte keine besonderen Schwierigkeiten. In einer V A-Stahl Mischtrommel wird aus anhydrischem Soda ^{und} ~~ein~~ 30 Gew.-%² igem Wasserstoffperoxyd ^{ein} ~~ein~~ Natriumpercarbonat erhalten, mit einem Gehalt von 6,3% aktivem Sauerstoff und einer ausreichenden Stabilität in einer Menge von 150 kg pro Charge. Die vorgenommene semitechnische Produktion dieses Produktes für die niederländische Industrie konnte nicht durchgeführt werden wegen dem Verbot, Soda zu verarbeiten.

8) Herstellung von Peroxyden durch Oxydation von Methan, Athan und Butan.

Unter den gasförmigen Kohlenwasserstoffen ist für die Herstellung von p.p.o. Propan am geeignetsten.

Methan ist praktisch unbrauchbar für diesen Zweck, die günstigste Peroxydproduktion liegt bei ca. 700°, die Ausbeute beträgt jedoch nur 0,01 mol.%, bezogen auf angewandtes Methan.

Athan lieferte Resultate, die näher bei denen des Propans liegen. Bei Anwendung einer Athan-Sauerstoff-Mischung mit 10% Sauerstoff,

wurde eine Peroxydausbeute von 1,2 mol.% (bezogen auf eingeführtes Äthan) bei 455°C und 9 Sek. Kontaktzeit, erzielt. Die Qualität dieses Peroxyds war etwas schlechter. (Perborataktivität: 30%). Ein Zusatz von sehr geringen Mengen Acetaldehyddampf zu dem Äthan scheint die Peroxydausbeute auf 1,5 mol.% und die Perborat-Aktivität um 50% zu verbessern, so dass auch Äthan als Grundstoff für die p.p.o.-Herstellung in Betracht gezogen werden kann.

n-Butan lieferte unter geeigneten Bedingungen zwar eine Peroxydausbeute, die Perborat-Aktivität war jedoch praktisch gleich 0.

Aus Iso-Butan werden Peroxyde erhalten mit einer Perborat-Aktivität von 24%. Iso-Butan ist jedoch ein viel zu wertvoller Grundstoff, um technisch für die p.p.o.-Herstellung angewendet zu werden. Deshalb wurden hiermit keine Versuche gemacht.

Äthan und Propan lieferten auch Peroxyde, jedoch mit einer Perborat-Aktivität von 0%.

9) Programm für weitere Untersuchungen

Eine endgültige Antwort auf die Frage, ob in dem Propanperoxyd-Prozess technische Möglichkeiten liegen, kann nur durch Versuche mit einer semitechnischen Untersuchungsanlage gegeben werden. Dieses ist zweifellos der wichtigste Punkt für die späteren Untersuchungen.

Unabhängig von dem Bau dieser Anlage muss im Laboratorium noch der Einfluss von erhöhtem Druck auf die p.p.o.-Ausbeute studiert werden, evtl. soll auch die Chlorierung der Abgase der p.p.o.-Produktion und eine gründliche Reinigung dieser Chlorierungsprodukte noch untersucht werden.

Die Verarbeitung von Propanperoxyd auf Natriumperborat ist die 2. Phase, die für semitechnische Versuche infrage kommt. Die Hauptteile dieses Prozesses sind im Laboratorium vollkommen überprüft, nur für die Regeneration der Mutterlauge auf Natriummetaborat und die Gewinnung der Nebenprodukte, wie Ameisen- und Essigsäure, bedarf noch laboratoriumsmässiger Nachprüfungen. Diese können aber erst durchgeführt werden, wenn die semitechnische Propanperoxyd-Anlage in Betrieb ist.

Laboratorium

N.V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ

Amsterdam, 28.6.43

J. Smittenberg

Untersuchungen der günstigsten Herstellungsbedingungen für
Propanperoxyd

Autor: P.L. Kooijman

Zielsetzung:

Der Zweck der Untersuchungen kann wie folgt formuliert werden: Herstellung einer Peroxyd enthaltenden wässrigen Flüssigkeit (p.p.o.) durch Oxydation von Propan mit Sauerstoff. Die Peroxyde sollen für verschiedene Oxydationsreaktionen gebraucht werden, z.B. zur Umsetzung von NaBO_2 zu NaBO_3 . Die Umsetzung von Benzolchlorid zu Benzolperoxyd und zur Herstellung anderer Peroxyden und Sauerstoff-enthaltenden Produkte.

Die p.p.o.-Lösung, welche aus einem Gemisch von H_2O , H_2O_2 und Aldehyden besteht, kann für verschiedene Reaktionen anstelle von elektrolytisch hergestelltem H_2O_2 gebraucht werden, selbst auch als Ersatz für teurere Oxydationsmittel.

Da das p.p.o. aus technischem Propan und 80%igem Sauerstoff hergestellt werden kann, ist der Grundstoffpreis wesentlich niedriger als der Energiepreis für die elektrische Herstellung von H_2O_2 .

Stand der Untersuchungen

a) Untersuchung mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen.

Mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen werden Untersuchungen ausgeführt, um p.p.o. herzustellen. (Apparaturbeschreibung siehe Anlage 1). Im allgemeinen wurden jedoch Peroxyde mit schlechter Qualität (pba=0, siehe hierfür Anlage 2) erhalten, insbesondere wenn man Olefine als Ausgangsmaterial verwendete. Diese Peroxyde sind jedoch nicht ganz ohne Wert, denn es können damit noch verschiedene Untersuchungen ausgeführt werden. Nur Propan, Isobutan und Äthan lieferten Peroxyde, in denen freies H_2O_2 enthalten ist. Von diesen Grundstoffen ist Propan der beste. Deshalb wurde auch der grösste Teil der Untersuchungen mit Propan ausgeführt.

x) pba = Peroxyd-Aktivität - 2 -

b) Untersuchungen mit Propan

Anfangs wurde immer mit einem Propan-Sauerstoffgemisch 70:30 gearbeitet, weil einerseits mit diesem Gemisch eine grosse absolute Peroxydausbeute erhalten wurde (siehe Beilage 2) und andererseits, weil dieses Gemisch ausserhalb der Explosionsgrenze lag (Oberste Explosionsgrenze 50% Propan und 50% Sauerstoff). Mit einem 60:40 Gemisch bekamen wir sogen. Kälte-Flammern-Explosionen, die nicht gefährlich, aber doch sehr hinderlich waren.

Mit dem Gemisch 70/30 C_3H_8/O_2 , Kontaktzeit 7 Sek., Temperatur $380^\circ C$, wurden per 100 moleingeführtes Propan max. 7 mol. Peroxyd erhalten, wobei die Mol.-Ausbeute, bezogen auf Kohlenwasserstoff ca. 35 % und verbrauchte O_2 ca. 15 % betrug. Die Perborataktivität (Beilage 2) betrug unter den günstigsten Bedingungen ca. 35%.

Mit dem 70:30 Gemisch wurden sowohl im kleinen, als auch im grossen Umfange in der grossen Laboratoriumsapparatur (Beilage 1) gearbeitet. Bei der grossen Apparatur trat die Erscheinung auf, dass, nachdem die Reaktion einmal angelaufen ist, die elektrische Vorwärmung ausgeschaltet werden konnte, und dass es sogar noch nötig ist, die Isolation von dem Reaktionsgefäss zu entfernen, da sonst die Temperatur zu hoch steigt. Dies ist allein möglich durch intensive Turbulenz der eingeführten Gase in der Reaktionskammer. Aufgrund dieser Erscheinungen kamen wir zu dem Schluss, dass ~~man~~ in einer sehr grossen Reaktionskammer die Temperatur bei Gebrauch von einem 70:30-Gemisch viel zu hoch wird. Aufgrund der ausgeführten Berechnungen soll hierzu ein 90:10 Propan/ O_2 -Gemisch in Betracht kommen. Zu diesem Zweck haben wir in unseren beiden Apparaten auch mit einem 90/10 Propan O_2 -Gemisch Untersuchungen durchgeführt. Diese ergaben, dass man mit diesem Gemisch als Funktion der Temperatur bei einer günstigen Kontaktzeit von ca. 4 Sek. 2 Peroxyde maximal ^{erhalten} benötigt, ~~man~~ bei 400 und $470^\circ C$. Der pba betrug als Funktion der Temperatur im Maximum bei 470° ca. 60%. Unter diesen Bedingungen konnten wir aus 100 mol verbrauchtem Kohlenwasserstoff 75 mol Peroxyde bereiten, davon 45% mol H_2O_2 , die mit Perborat umgesetzt werden konnten. Kleine Mengen Propan oder

Stickstoff in dem Gemisch hatten nur einen geringen Einfluss. Diese Versuche zeigten, dass es möglich war, die bei der Reaktion entstandene Aldehyde nicht kondensieren zu lassen (durch Gebrauch von warmen Kühlwasser), wodurch die Peroxyaktivität noch stieg. Die nicht kondensierten Aldehyde konnten mit einer Serie Waschflaschen mit Wasser aus den Verbrennungsgasen gewaschen werden. Aufgrund einer analytischen Rektifikation dieses Waschwassers nahmen wir an, dass die Aldehyde zur Hälfte aus Formaldehyd und Acetaldehyd bestehen.

Es ist möglich, die organischen Peroxyde, die bei der p.p.o.-Bereitung unumgesetzt bleiben, umzusetzen in Ameisensäure und Essigsäure, die durch Destillation von der Mutterlauge getrennt werden können.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass, wenn man mit der oben beschriebenen Sauerstoffmenge arbeitet, aus 100 g Propan bei 4 Sek. Kontaktzeit und 470°C herstellen kann:

- ca. 35 g H_2O_2 (umzusetzen in $NaBO_3$)
- ca. 13 g Acetaldehyd
- ca. 9 g Formaldehyd (polymerisiert)
- ca. 50 g Ameisensäure/Essigsäure 70/30

Pläne für weitere Untersuchungen

Die Untersuchung der p.p.o.-Herstellung aus Propan ist in einem Stadium, das es erforderlich macht, eine semitechnische Pa Apparat zu entwickeln. Wir haben deshalb eine Reaktionskammer entworfen, deren Inhalt 200 l beträgt. Diese Reaktionskammer soll eiförmig sein und aus V₂A-Stahl hergestellt werden. Die Wände dieser Reaktionskammer sollen auf ca. 120°C gekühlt werden, um den Einfluss der Metallwand auf die Reaktion möglichst zu eliminieren. (Die Temperatur soll aber noch tiefer sein, weil sonst Kondensationen in der Reaktionskammer auftreten). Unsere orientierenden Versuche in dieser Richtung ergaben günstige Resultate. Der Kühler soll aus anodisch oxydiertem Aluminiumröhren hergestellt sein, da dieses Material guten Bestand gegen Angriffe von Peroxyden zeigt. Um den Propanverbrauch möglichst einzuschränken, sollen die Abgase zirkuliert werden. Mit Rücksicht auf die Zirkulation soll der Propanverbrauch in der beschriebenen Apparatur ca. 60 kg/h betragen und der

004750

- 4 -

O_2 -Verbrauch ca. 10 kg /h. Die Produktion an p.p.o. beträgt dann schätzungsweise 8 l p.p.o./ h. bei einer Konzentration von ca. 20 mg aeq p.o./cc.

Beilage 1Apparatura) Kleine LaborApparatur

Die Apparatur, die für die p.p.o.-Bereitung gebraucht wird, besteht aus einem Pyrex-Reaktionsgefäss von 40 cm Länge und 4 cm Durchmesser und ca. 400 cm Inhalt, mit einer Capillare für Zu- und Abfuhr. Hierdurch wird ein Propan/O₂-Gemisch geleitet bei einer Temperatur von 400-500°C. Die entstandenen Produkte werden kondensiert mit Hilfe einer hinter dem Reaktionsgefäss geschalteten Kühler. Im allgemeinen wird bei einem bestimmten Mengenverhältnis Propan / O₂ und bei einer bestimmten Reaktionszeit die Peroxyproduktion als Funktion der durchschnittlichen Reaktionstemperatur bestimmt. (Die Temperatur wird auf 4 Stellen in der Reaktionskammer gemessen.)

b) Grosse Labor-Apparatur

Wir verfügen auch über ein Pyrex-Reaktionsgefäss von 7 lt Inhalt, welches mit einer Vorwärmungswicklung versehen ist. Der Kühler ist aus anodisch oxydischem Aluminium, ein Material das gut beständig gegen p.p.o. ist. Diese Apparatur wurde speziell gebraucht um grössere Mengen p.p.o. herzustellen, für die Umsetzung von Metaborat zu Perborat usw.

Beilage 2

Analysenmethoden

Um die Gesamtmenge an Peroxyd zu bestimmen, wird von der Kingzett-Methode Gebrauch gemacht. Bei dieser Methode wird der p.p.o.-Lösung KJ und Schwefelsäure zugefügt. Nach 2 Stunden Stehen im Dunkeln wird das abgeschiedene Jod mit Thio titriert. Auf diese Weise bestimmt man die Totalmenge an aktivem Sauerstoff.

Die Propanperoxyde bestehen aus einer wässrigen Lösung von H_2O_2 und Aldehyden (wahrscheinlich vornehmlich Formaldehyd und Acetaldehyd). Die anwesenden Aldehyde reinigen sich mit H_2O_2 unter Bildung von Oxyalkylperoxyde. (2 mol Ald. + 1 mol H_2O_2). Wenn das Verhältnis $\frac{\text{Ald.}}{H_2O_2}$ in der Auflösung < 2 ist, ist freies H_2O_2 vorhanden.

Eine Analysenmethode zur Bestimmung dieses freien H_2O_2 -Gehaltes ist die Perboratanalyse.

Diese beruht darauf, dass man zu einer p.p.o.-Lösung bei 0° eine äquivalente Mengen $NaBO_2$ -Lösung zufügt. Nach einiger Zeit Stehen kristallisiert das $NaBO_3$ aus. Dieses wird abfiltriert und gewogen. Zum Schluss wird der aktive Sauerstoffgehalt hiervon nach Kingzett bestimmt. Die aktive Sauerstoffausbeute (die Perborataktivität oder pba) ist nun gleich der Percentage H_2O_2 des totalen Peroxydgehaltes der Auflösung.

Amsterdam, den 28. Mai 1940