REEL № 281-J

Start of Item

№ 104

A 391

Abteilung 51
Dr. Weldes / Low.
26.1.1938.
5 Ex.

Herrn Dir. Dr. Riehl/Dr. Reggelin
Dr. Lange
Dr. Jacobi
Dipl.Ing.Häckel
Dr. Weldes

2499

104

Tätigkeitsbericht.

Oktober - Dezember 1937.

I. Peroxyd.

1.) Perkarbonat

2.) Schmidt'sche Destillation

3.) Peroxyd-Gewinnung über Azo-Verbindungen.

II. Zucker - Reduktion.

2500

I. Peroxyd.

1.) Perkarbonat.

Da bei der Perkarbonat-Gewinnung durch Ausrühren von Lösungen aus Wasserstoff-Superoxyd und Soda unter Kühlung noch 10 - 12 % des akt. O_2 in den Mutterlaugen gelöst bleiben, wollten wir untersuchen, ob durch Eindampfen entsprechender Mischungen Perkarbonat als trockenes Pulver in guten Ausbeuten erhalten werden kann.

Es wurden versucht :

a) Das Eindampfen mit einem Vakuum-Walzentrockner.

b) Das Versprühen in einem Wolterturm (ohne Vakuum)

a) Eindampf-Versuche im Vakuum-Walzentrockner :

Der hierzu verwendete Apparat (von der Firma Deutsche Vakuum-Apparate G.m.b.H. in Erfurt) enthielt in einem Vakuum-Gehäuse 2 nebeneinander liegende drehbare und hohle Walzen aus Stahlguss, welche mit durchfliessendem heissen Öl beliebig geheizt werden können. Die zu trocknende Mischung wird durch einen Trichter und Vakuum-Hahn eingesaugt und läuft in den zwischen beiden Walzen befindlichen schmalen Zwischenraum.

Die Versuche wurden mit verschiedenen Konzentrations-Verhältnissen der H_2O_2/Na_2CO_3-Mischung und bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt (siehe folgende Zusammenstellung S. 3).

Die Versuche zeigten, dass die besten Ergebnisse mit Mischungen erhalten wurden, bei welchen schon im Ansatz schöne Kristalle ausgeschieden waren (siehe Versuche 4 und 6). Die Ausbeuten waren etwa gleich den beim Ausrühr-Verfahren erhaltenen. Die Produkte fielen in Form von dünnen und harten Plättchen an, welche für die weitere Verwendung noch gemahlen werden müssten.

Die Versuche konnten vorerst nicht weiter verfolgt werden.

Versuche zur Perkarbonat-Herstellung auf dem Vakuum-Walzen-Trockner.

Vers. Nr.	Mischung	Arbeitsweise	Zeit Min.	Vac. mm Q S.	Temp. °C. Heiz-öl	Temp. °C. n.d. Walze	erhalten: Ueberschlag g	Ueberschlag % H_2O_2	Pulver g	Pulver % H_2O_2	Pulver Na_2CO_3	Pulver Rest % (Tonner)	Pulver Haltbark. Std.	Gesamt-Ausbeute %	Bemerkung
1	2,0 Lit. H_2O_2 (40% Vol.) 105 g Wasserglas 24 g Mg-Silikat 1664 g Na_2CO_3 2,0 Lit. Wasser war sehr zäh	stetig zulaufen lassen	110	30	80 95	55 60	1 080	29,46	920	30,17	n.b.	n.b.	n.b.	74	Die Walzen verkrusten stark und bleiben oft stecken
2	H_2O_2, Wasserglas, Mg-Silikat wie unt. Nr. 1 5,66 Lit. Soda-Lsg. (294 g/l) war dünnflüssig, schleimig	portionsweise einlaufen lassen	215	45 50	95	60	585	23,0	1500	26,0	-	-	-	65,5	sehr harte grobe Stükke
3	Ansatz wie Nr. 2 (100 - 110 cm^3 in 3-3 1/2 Min.)	portionsweise zwischen 2 Ventilen eingeschleust	155	13 15	90	60	890 zers. sich stark.	10,2	1790	28,3	67,2	4,5	69,5	73,5	wie oben
4	2,0 Lit. H_2O_2 (40% Vol.) 105 g Wasserglas 24 g Mg-Silikat 620 g Na_2CO_3 calz. 3,6 Lit. Na_2CO_3 Lsg. (291 g/l) (dünn, mit Kristall-Fällung)	wie Nr. 3	120	13 15	95	60	700	29,8	1600	30,50	66,0	3,5	17,9	87,0	harte dünne Plättchen
5	2,0 Lit. H_2O_2 (40% Vol.) 105 g Wasserglas 24 g Mg-Silikat 1100 g Na_2CO_3 calz. 564 g Na_2CO_3 gelöst (1,94 Lit.) (dick u. klumpig.)	wie Nr. 3	95	10	100	70	312	30,6	1615	30,65	55,0	3,35	17,5	73,8	sehr harte Plättchen.
6	Ansatz wie Nr. 4 (dünnflüssig mit Kristall-Fällg.)	durch verlängertes Aufgabe-Rohr eingeschleust	125	12 15	90 100	60 65	390	28,6	1900	28,2	67,0	4,8	-	82,5	
7	Ansatz wie Nr. 5 (dickbreiig	eingeschleust u. Luft durchgezogen oh. Vak.	295	200	110	74	1500	2-17	1000	21,5	-	-	starke Zersetzung		

b) Sprüh - Versuche im Weltorturm.

Diese Versuche wurden im Weltorturm der Versuchs-Abteilung durchgeführt. Es wurde dabei eine Niederdruckdüse (mit 3 atü) verwendet.

Der Ansatz bestand aus

10 Liter H_2O_2 (40 % Vol.)

0,525 kg Wasserglas 38/40° Bé.

0,120 " Mg-Silikat-Paste

28 Liter Sodalösung (ca. 300 g/l Na_2CO_3)

Um eine gleichmässige und leichtfliessende Mischung zu erzielen, wurde, umgekehrt wie bei dem Ausrühr-Verfahren, das Wasserstoff-Superoxyd in die 8 - 10° kalte Sodalösung eingerührt.

Es wurden folgende Versuche mit verschiedenen Temperaturen und Luftmengen durchgeführt. (S.Zusammenstellg.S.5)

Man sieht daraus, dass die günstigste Sprüh-Temperatur bei etwa 80 - 85° C liegt (siehe Versuche Nr. 8 und 9). Hier enthielt das Pulver bei geringstem Wassergehalt den höchsten Gehalt an Wasserstoff-Superoxyd (ca. 28 %). Auch bei Versuch Nr. 3 mit ca. 60° Sprühtemperatur wurde noch ein brauchbares Produkt erhalten, welches durch nachträgliches Trocknen (im Trockenschrank) ebenfalls bis auf nahezu 28 % H_2O_2 angereichert werden konnte. Die Haltbarkeit dieses Perkarbonates war sehr gut.

Mit den bisher angewandten kleinen Ansatz-Mengen war eine Stoff-Bilanz nicht durchzuführen. Obwohl die theoretischen Mengen-Verhältnisse im Ansatz (1 1/2 H_2O_2: Na_2CO_3 = 32,5 % : 67,5 %) verwendet wurden, war in allen Sprühprodukten ein Ueberschuss von Soda enthalten. Aus der erhaltenen Zusammensetzung lässt sich eine Zersetzung von 12 - 14 % errechnen. Durch diese Zersetzung entstand wohl auch das ausserordentlich geringe Litergewicht all dieser durch Versprühen gewonnenen Perkarbonate.

Versuche zur Perkarbonat - Herstellung durch Versprühen im Heltertura.

Vers. Nr.	Zeit Min.	Temperatur in der Düsenzone	Luft-Menge m^3/Std.	erhalten Pulver kg	erhalten Staub kg	erhalten Rest kg	erhalten Gesamt %	Zusammensetzung des Pulvers H_2O_2 %	Zusammensetzung des Pulvers Na_2CO_3 %	Zusammensetzung des Pulvers Rest % (Wasser)	Sieb-Analyse d.P. auf S.20	Sieb-Analyse d.P. auf S.30	Sieb-Analyse d.P. auf S.70	Sieb-Analyse d.P. durch S.70	Lit.-Gew.	nachgetrocknetes Pulver (bei 80° im Trockenschrank.) H_2O_2 %	nachgetrocknetes Pulver Na_2CO_3 %	nachgetrocknetes Pulver Rest %	nachgetrocknetes Pulver ZZ Jahres-Verl.	Bemerkung.
1	30	29 - 38	8 000	5	2	4	11	16,2 (22,1)	53	30,8 (24,9)	-	-	-	-	-	29,5	65,0	6,5	-	sehr zersetzlich
2	30	52 - 64	8 000	3	2,5	2,5	8	18,6	52,8	28,6	-	-	-	-	-	(Staub) 26,9	65,2	7,9	-	
3	41	56 - 63	6 000	5	4,5	2,0	11,5	26,8	62,2	11,1	-	-	-	-	-	27,9	67,2	4,9	5,3	
4	26	85 - 90	4 000	7	2	2	11	26,8	67,2	6,0	16	37	34	13	252	26,0	68,6	5,4	9,8	
5	28	110 -112	4 000	7	2	2	11	15,6	70,3	3,8	33	18	30	19	240	durch hohe Temp. schon stark zersetzt.			-	
6	24	90 -100	4 000	7,5	1,5	1,5	10,5	19,1	72,8	8,1	19	31	28	22	242	19,2	77,2	3,6	-	
7	26	84 - 90	4 000	9	2,5	1,5	13	24,6	64,4	11,0	29	31	24	16	238	25,7	70,4	3,9	-	
8	26	79 - 83	6 000	6	3,5	1,5	11	28,0	64,7	7,3	22	30	26	22	238	27,8	67,6	4,6	-	
9	23	80 - 88	6 000	6	3,5	1,5 (Staub	11	28,5 29,2	64,6 66,8	6,7 4,0)	14	42	24	20	244	28,2	68,0	3,8	-	
10	(gesättigte Lösung von Perkarbonat) 100 35 kg PK + 185 l Wasser.	80 - 85	6 000	3	10	-	13	23,1	68,4	8,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

2.) Schmidt'sche Destillation.

Ueber diese Arbeiten wird gesondert berichtet (siehe Bericht vom 20. Dezember 1937).

3.) Peroxyd-Gewinnung über Azo-Verbindungen.

Die geplanten Versuche mit Azo-Sulfon-Säuren zur Gewinnung weiterer Patentunterlagen konnten bisher wegen Mangel an Zeit nicht durchgeführt werden.

Es wurden lediglich einige kleine Untersuchungen vorgenommen und dabei festgestellt :

a) Kongorot : Die hieraus auf dem üblichen Weg gewonnene Hydrazo-Verbindung ist sehr gut löslich und ausserordentlich oxydabel. Bei der Oxydation entsteht nicht mehr das ursprüngliche reine Ausgangsprodukt, sondern stark gelbbraun gefärbte Farbkörper.

b) Hydrazobenzol-disulfonsäure :

Das von Herrn Hirth aus m-Nitrobenzol-Sulfosäure auf dem üblichen Wege hergestellte Produkt zeigte keinerlei Hydrazo-Reaktionen. Vermutlich lag die Benzidin-Verbindung vor.

II. Elektrolytische Reduktion von Zucker.

In den bisherigen Versuchen war festgestellt worden, dass nach dem in dem Amerikan. Patent Nr. 1 612 361 der Atlas-Powder Co. beschriebenen " Verfahren zur elektrolytischen Reduktion von Zuckern zu Alkohol " die Reduktion des Zuckers lediglich durch das bei der Elektrolyse gebildete Natrium-Amalgam erfolgt.

Um für eingehende Untersuchungen grössere Mengen dieses Reduktions-Produktes herstellen zu können, wurde zunächst eine Apparate-Anordnung für Dauerbetrieb geschaffen.

Das als Kathode vorgeschriebene Quecksilber lag in dünner Schicht auf dem Boden des Elektrolyser-Gefässes und wurde mit einem kräftigen Rührwerk dauernd bewegt. Die Blei-Anode stand in einem porösen Diaphragmen-Zylinder aus Marquardt'scher Masse. Durch Zwischenschalten einer Quecksilber-Wippe in den Stromkreis wurde die Möglichkeit geschaf-

fen in Verbindung mit einem Uhrwerk die Elektrolyse in regelmäßigen Zeitabschnitten selbsttätig ein- und auszuschalten.

In dieser Anordnung wurden die im folgenden beschriebenen Versuche mit Glukose durchgeführt.

1.) Ansatz : Kathoden-Lösung 250 g Glukose } auf 1 Liter gelöst.
50 g Natrium-sulfat }
Anoden-Lösung 15 g Natriumsulfat aus 300 cm^3 gelöst.

Betriebsbedingungen: Kathodenfläche 158 cm^2.
Stromstärke 2,5 Amp., Stromdichte 1,58 Amp./ 100 cm^2.
Temperatur 35 - 40° C.
Der Strom blieb 25 Min. eingeschaltet
dann 35 Min. ausgeschaltet.
Gesamtbetriebszeit 6 Tage = 150 Amp. Stunden.

In der Kathodenflüssigkeit wurde täglich der Gehalt an Zucker (mit Fehling'scher Lösung) bestimmt. Nach der angegebenen Gesamtbetriebszeit war die Fehling'sche Reaktion nahe zu verschwunden. Die alkalische Kathodenflüssigkeit wurde mit Tierkohle behandelt, mit H_2SO_4 neutralisiert, 2-mal mit Alkohol versetzt, um das enthaltene Na_2SO_4 auszufällen und die gereinigte Lösung eingedampft.

Es wurden 170 g Hexit-Lösung gewonnen von folgender Zusammensetzung :

3,64 % Wasser
0,10 % Glukose
1,19 % Asche (kein Sulfat !)
95,07 % Hexit-Alkohol (als Rest berechnet, 161,5 g).

Demnach beträgt die Material-Ausbeute (ber. auf angewandten Zucker) 64 %
Strom-Ausbeute (theoret. 150 Amp.St.=510 g Hexit) 31,7 %

2.) Ansatz: Kathoden-Lösung 2 000 g Glukose } auf 4 Lit. gelöst.
260 g Natrium-sulfat. }
Anoden-Lösung 40 g Natriumsulfat auf 800 cm^3 gelöst.

Betriebsbedingungen: Kathodenfläche 530 cm^2.

Stromstärke 10 Amp., Stromdichte 1,88 Amp./100 cm^2 abwechselnd je 25 Min. ein- und 35 Min. ausgeschaltet. Gesamtzeit 10 Tage = 1 440 Amp. Stunden (entsprechen theort. 4896 g Hexit).

Während der Elektrolyse wurde zeitweise ein starker Geruch nach Aceton beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass ein Teil des Zuckers durch das Diaphragma diffundierte und an der Anode oxydiert wurde.

Nach Beendigung der Elektrolyse wurden die Lösungen von Anoden- und Kathodenraum zusammengegossen und auf diese Weise eine neutrale Mischung erhalten. Nach Behandlung mit Tierkohle und Alkohol wurden 1400 g syrupöse Flüssigkeit von folgender Zusammensetzung erhalten :

Wasser	1,46 %	
Asche	1,55 %	
Glukose	4,45 %	
Rest	92,54 %	entspricht 1294 g Hexit.

Auch nach wochenlangem Stehen wurden hieraus keine Kristalle erhalten.

3.) Schmelzpunkte von Sorbit-Lösungen.

Es wurden die Schmelzpunkte von verschieden konzentrierten Lösungen des im Versuch 1 hergestellten Reduktions-Produktes in einfacher Weise angenähert bestimmt :

Die Lösungen wurden in Reagensgläser eingefüllt, diese in Kälte-Mischung eingetaucht und unter fortwährendem Rühren mit einem Thermometer der Erstarrungspunkt festgestellt. Die erhaltenen Werte dürfen natürlich nicht als wissenschaftlich absolute Werte angesehen werden. Zum Vergleich wurden auch die Gefrierpunkte von Sorbit- und Glycerin-Lösungen bestimmt und in folgender Tabelle zusammengestellt :

% Lösung	Hexit vom Vers. °C.	reiner Sorbit °C.	Glycerin °C.
10	- 1,75	-	- 1,5
20	- 4,0	-	- 4,8
30	- 6,1	- 5,6	- 9,4
40	- 12,0	-	- 15,4
50	- 19,5	- 12	- 23
60	unt. - 32	- 19,5	- 34,6

Man sieht, dass reiner Sorbit infolge seines höheren (doppelte) Mol.- Gewichts auch nur ungefähr die halbe Gefrierpunktserniedrigung zeigt wie Glycerin. Die in unseren Versuchen hergestellte Substanz zeigt gegenüber Glycerin keine so grossen Abweichungen. Es ist dies dadurch zu erklären, dass in dem Gemisch ausser Hexit noch andere niedrig molekulare Spaltprodukte enthalten sind.

Helde.

REEL No 281-J

End of Item

No 104