

Bericht des Herrn Dr. Geisel

über

die Befreiung des Harnstoffs von Blei

Betreff: Befreiung des Harnstoffs von Blei.

## I. 1.) Bleigehalt unserer Harnstoffsorten.

Harnstoff techn. rein A, der durch Abkühlen von Harnstofflösung oder durch Umkristallisieren fertigen Düngeharnstoffs aus Wasser hergestellt wird, fällt bleifrei an. Dagegen enthält Düngeharnstoff kleine Mengen Blei, die aus der Apparatur stammen und bisher etwa 0.0025 - 0.01 % betragen.

## 2.) Zulässiger Höchstgehalt der Lebens- und Futtermitteln an Blei.

Soll Düngeharnstoff zur Beimischung zu Futtermitteln verwendet werden, so ist nach Ansicht des Gewerbehygienischen Instituts der I.G. sein Bleigehalt zu hoch. Aus der Literatur ist vorläufig nur eine weitere Angabe <sup>1)</sup> über die in Nahrungsmitteln zulässige Grenze für Blei bekannt: Sie wird mit  $5 \text{ mal } 10^{-4} \text{ } \mu \text{ Pb}$  angegeben, während die geplanten Harnstoff-Futtermischungen, wenn sie mit nicht entbleitem Harnstoff hergestellt würden, mit 5.2-mal  $10^{-7}$  bis 2.6-mal  $10^{-5} \text{ } \mu \text{ Pb}$  weit unter diesen Grenzen blieben.

Auch von uns untersuchte, für Futterzwecke verwendete Kartoffelflocken enthielten an sich schon 0.0018 % Pb.

## 3.) Aufgabestellung: Da die Frage über die zulässige Höchstmenge an Pb so rasch nicht zu klären sein wird, haben wir auf bleifreien Harnstoff hin gearbeitet.

## II. 1.) Verminderung des Ammoniacarbonatgehalts der Harnstofflösung bringt Verminderung des Blei-

1) T. Mc. Lachlan und D.M. Matthews, Food. Manuf. 10, 325 - 327. Ref. Chem. Fabr. 9, 29 - 36.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.  
g e h a l t s.

Die Rotfärbung des Düngeharnstoffes der ersten Fabrikationszeit rührte bekanntlich daher, daß in die Lösung gelangendes Eisen der zweiwertigen Form infolge Gegenwart von einigen Proz. Ammoncarbonat in Lösung blieb <sup>1)</sup>, erst beim Eindampfen im Vacuum, wenn das Ammoncarbonat ausgetrieben war, in der dreiwertigen Form ausfiel und somit in den festen Harnstoff kam. Durch Ausblasen der Lösung mit Luft <sup>2)</sup> konnte dieser Mangel s.Zt. behoben werden, allerdings durfte der Ammongehalt der Lösung vor dem Filtrieren und Eindampfen einen gewissen Prozentsatz - 4 %  $\text{NH}_3$  - nicht überschreiten. In dem Grade, wie im Laufe der Jahre das Eisen als Werkstoff aus der Apparatur entfernt wurde, verminderte sich auch der Eisengehalt der Lösung. Ende 1935 war die wasserhell und zeigte weder einen grünlichen noch rötlichen Stich mehr. Daraufhin angestellte Versuche ergaben einerseits, daß das Einblasen von Luft in die Lösung in den sogenannten Oxydationstürmen der Eindampferlei überflüssig geworden war, andererseits zeigten sie aber auch, daß der Bleigehalt wesentlich gesenkt werden kann, wenn der Ammoncarbonatgehalt der zum Filtrieren u. Eindampfen fertigen Lösung unter die bisher ( bei 3-4 %  $\text{NH}_3$  ) gehaltene Grenze gesenkt würde. (Tafel 1)

Dies war bei der bisherigen Anordnung der Anlage nicht möglich: ~~Das~~ Das nicht umgesetzte Karbonat wurde in den Rührkolonnen bei einem <sup>Über-</sup> Druck von 330 mm Hg ausgetrieben, mit welchem es von den Kompressoren wieder angesaugt u. in den Kreislauf gebracht wird. Man hätte die Ausgasung durch Senkung des Ansaugedrucks weitertreiben können, hätte aber damit auch eine beträchtliche Minderleistung der Kreislaufkompressoren u. damit eine kleinere Harnstoffherzeugung bewirkt. Es wurde nun eine kleine Vorrichtung aufgestellt, die zunächst für 2-4 tate Ammoniak den Umweg nach der Eindampferlei und von da im Brüdenwasser zurück zur Austriebskolonne für Rückammoniak ersparen sollte. Sie ist in Tafel 2 rechts des senkrechten Trennungstriches gezeichnet u. hat folgende Wirkungsweise: Aus Gefäß  $D_4$  fließt Harnstofflösung mit 20% Ammoniak u. etwa gleichviel Kohlensäure den geheizten Rührkolonnen  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ , zu u. wird hier auf 4% ausgegast. Das ausgetriebene Ammonkarbonatgas wird über die Kühler  $K_4$ ,  $K_5$  u.  $K_6$  in die

1) Treadwell Anal. Chemie I S.118

2) O.Z. 2973

## I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Ansaugleitung des Harnstoffkreislauflkompressors bei einem Überdruck von 330 mm Hg gebracht (blau). Die aus den Kolonnen mit 4 %  $\text{NH}_3$  - Gehalt abfließende Lösung wird in Gefäß M 4 gesammelt, mit Pumpe L3 auf Gefäß D2 gebracht, von wo sie über die zusätzliche Kolonne R3 läuft. Das Gebläse G erzeugt in R<sub>3</sub> und ( durch Ausgleichleitung A ) auch in D2 einen Druck von 20 mm Hg und drückt das in D2 u. R3 zusätzlich ausgegaste  $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$  in die alte Ansaugleitung gegen den dort herrschenden Druck von 330 mm Hg.

Mit der Apparatur erzielte Wirkung:

Aus Spalte 1 Tafel 3a u. 3b ersieht man, daß der  $\text{NH}_3$  - Gehalt der Harnstofflöse. von 4 auf 1,7 % gebracht werden konnte. Man darf in Bezug auf die erreichte Bleifreiheit nicht die gleichgünstige Ergebnisse wie bei Vers. Tafel 1 erwarten, da dort Bleifreiheit auch erst bei einem Ammoniakgehalt von weniger als 0,78 % eintrat. Immerhin wird die Verminderung des Bleigehalts sowohl der erzeugten Lösung ( Tafel 3a Spalte 2 u. 3b Sp.2) als auch des fert. H. ( 3a Sp.4 | 3b Sp. 9) deutlich, wenn die App. eingeschaltet ist.

Ein Gebläse größerer Leistung, das in Aufstellung begriffen ist, soll den Ammoniakgehalt noch weiter herabsetzen.

II 2) Bleifreier Harnstoff durch Vorverdampfen u. sorgfältiges Filtrieren der Lösung.

Die in Pressen filtrierte Lösung wird in Vacuumverdampfern eingedickt; dabei destillieren freies  $\text{NH}_3$  u.  $\text{CO}_2$  ab. Nach den Ergebnissen Tafel 1 sollte es auch an dieser Stelle des Prozesses möglich sein das Pb filtrierbar abzuscheiden u. zu entfernen, wenn man nämlich nach einer gewissen Zeit des Vorverdampfens, wodurch die Lösung weitgehend  $\text{NH}_3$  ärmer geworden, eine sorgfältige Filtration zwischenschalten würde. Ein diesbezüglicher Großversuch gelang ( Tafel 4, Verdampferpartie 971). Ein anderer Verdampferpartie 946, ist in dieser Hinsicht nicht so aufschlussreich, da die einzudampfende Lösung nur 1,8 %  $\text{NH}_3$  u. damit nur wenig -0,001 % - Pb von vornherein enthielt. Sie konnte schon durch Filtration bleifrei gemacht werden.

Zwei weitere, nicht von mir gemachte Verdampferversuche, bestätigen meine Ergebnisse nicht. Es wird vermutet, daß die Proben mit anderem Papier filtriert wurden.

Bei Wiederinbetriebnahme der Fabrikation muss dieser Weg nochmal geprüft werden. Er wäre ohne Zweifel der billigste: Nach kurzem Vorverdampfen Einschalten einer Filtration, die der Wirkung des Papierfilters gleich oben nahe käme.

II 3) Bleifreier Harnstoff durch nochmaliges Auflösen des fertigen festen Harnstoffs.

Von den übrigen einigermaßen günstigen Versuchsergebnissen, die in Tafel 2b zusammengestellt sind, seien nur die der Spalte 6 herausgegriffen: Zur Trockne gebrachter Harnstoff wieder gelöst u. sorgfältig filtriert, wird bleifrei. Wir haben damit einen Weg, schon jetzt ohne Änderung der Apparatur unsere Produktion als bleifreie Ware herzustellen. Er ist vor kurzem in einem Großversuch von Dr. von Knilling mit gleichem Erfolg wiederholt worden. Dabei wurde noch die günstige Wirkung von Tierkohlezusatz ausgenützt, die auf Tafel 3b Spalte 4 gegenüber Spalte 3 hervortritt. Sie war auch bei meinem Versuch vom 4.9.36 deutlich: Harnstofflösung, in einem Seitzfilter filtriert, vorverdampft, ist von 0,014 auf 0,002 % Pb zurückgegangen. In einem Rührkessel mit Tierkohle verrührt und durch eine kleine Filterpresse filtriert, enthielt sie nur noch 0,0003 % Pb.

II 4) Entfernung des Bleis auf elektrolyt. Wege.

Der Analytiker führt die quantitative Bestimmung von Blei meist auf elektrolyt. Wege aus: in stark saurer Lösung geht das Blei (als Superoxyd) an die Anode.

Es war zu überlegen, ob diese Art der Pb-Abscheidung sich nicht auch für unsern technischen Fall anwenden lassen könnte. In stark saurer Lösung dürfte dann natürlich nicht gearbeitet werden. Wir ließen daher versuchsweise eine unserer Reihenanalysen ohne Säurezusatz ausführen. Es war uns zwar bekannt, daß das Metall dann an beide Elektroden gehen würde, was für den Analytiker unangenehm, für unseren Zweck aber nicht störend ist. Aber es zeigte sich, daß infolge des mangelnden Elektrolyten kaum Stromdurchgang erzielt wurde und auf quantitative Abscheidung in einigermaßen erträglicher Zeit nicht gehofft werden konnte.

Wir gingen daher jetzt nicht mehr vom fertigen Harnstoff aus, sondern ließen die Harnstofflösung, wie sie in Op 283 anfällt elektrolysieren. In der Annahme, daß der geringe

Ammoncarbonatgehalt der Lösung ( entspr. 2-3 %  $\text{NH}_3$  ) den Stromdurchgang ermöglichen würde. Tatsächlich ließ sich jetzt das Bleiquantitativ in 1-2 Stunden abscheiden und zwar ohne daß eine Zersetzung des Harnstoffs eintritt.

Analyse Nr. 168 vom 30.10.36 Dr. Lucas  
" " 171 " 5.11.36 "

u. eine Reihe in der Folgezeit selbst ausgeführte Bestimmungen.

Harnstoffzersetzung tritt nicht ein, ~~siehe Vers. 101~~.

Als besonderer Vorzug dieser Art der Entbleiung ist die Tatsache zu werten, daß auch Ni u. Cu ( aus dem Monel der Apparatur ) restlos ausgeschieden u. unter Umständen wiedergewonnen werden können. Die Frage, ob eine fortlaufend arbeitende Anlage mit tragbarem Ausmaß u. damit erträglichen Anlagekosten entwickelt werden kann, wird noch geprüft.

Gird.

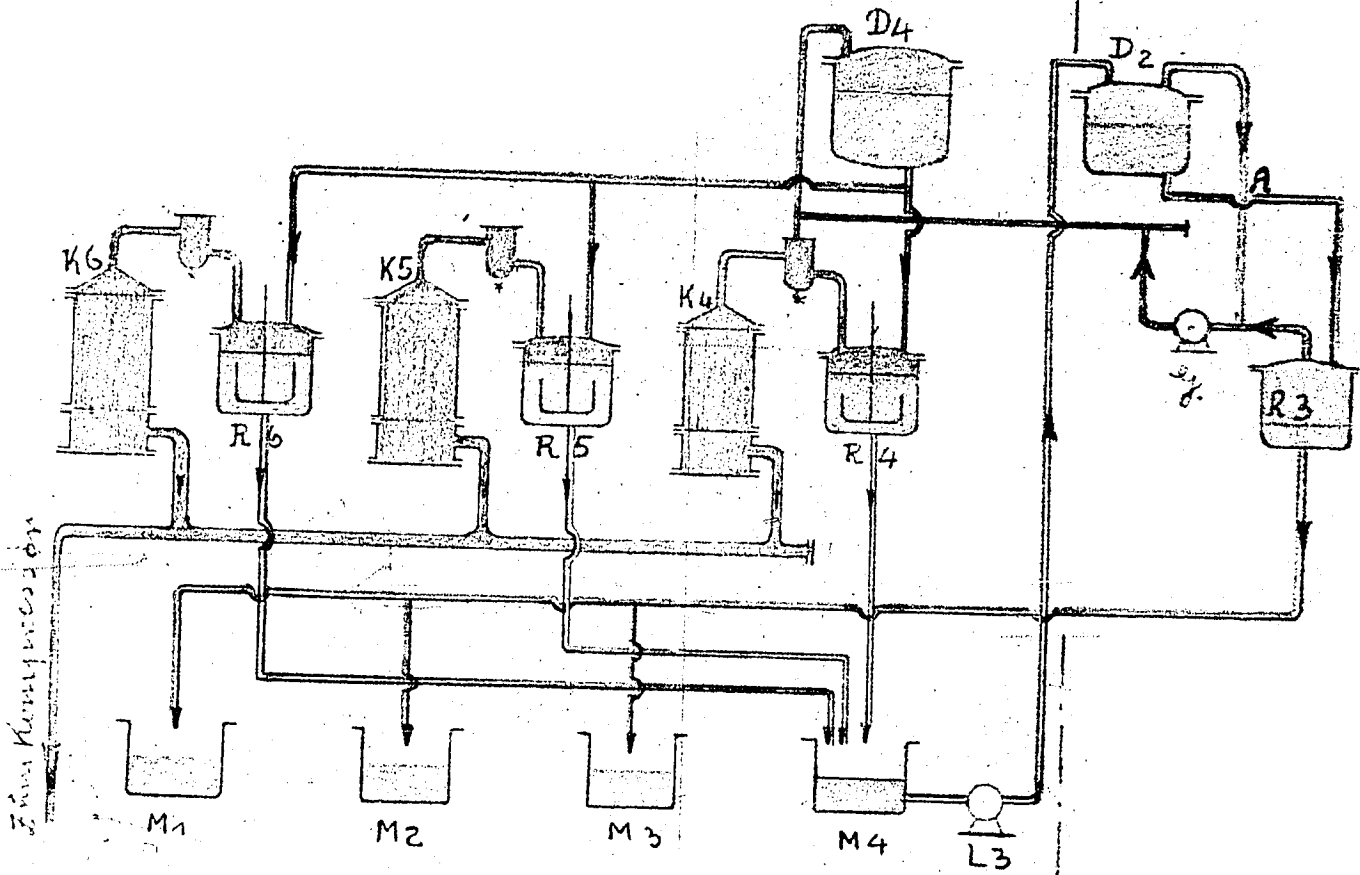
## Tafel 1

8682

1.8 L Harnstofflösung mit 4.2 % NH<sub>3</sub> bei gewöhnlichem Druck destilliert

Zeit	Temperatur	cm <sup>3</sup> Kondensat	Probe genommen,	
			% NH <sub>3</sub>	% Pb
14.15	81 °	-	4.2	0.011
30	84	-	4.2	0.008
45	102	3	3.8	0.007
15.00	102	5		
10	101	8	3.0	
20	105	15	2.4	
30	105	23	2.0	0.004
45	105	30	1.5	0.0015
16.00	105	38	1.25	0.0002
15	107	45	1.00	0.0002
30	109	52	0.78	0.0002
45	110	57	0.68	Bleifrei
17.00	111	63	0.68	"

- 20% NH<sub>3</sub> halt. Karst-Lösung
- 4 " " " " "
- 2 " " " " "
- Gasrohr 20 mm Hg
- " " 330 " "



TAFEL 2.

18. 3. 37

*[Handwritten signature]*



I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. 8684

Tafel 3 a

In Op 283 erzeugte Harnstoff-Lösung: Fertiger Harnstoff vom Siloband Op 318

Spalte	1	2	3	4
am	% NH <sub>3</sub>	% Pb in Prozent	Durch Papier filtriert	
			enthält noch Pb %	
1936				
25.9.	2,3	0,008	0,004	0,005
26.9.	2,3	0,009	0,001	0,005
27.9.	2,8	0,011	0,004	-
28.9.	4,00	0,107	0,008	0,005
29.9.	2,4	0,018	0,005	0,007
30.9.	2,0	0,009	0,004	0,007
1.10.	1,8	0,012	0,003	0,006
2.10.	1,7	0,009	0,0016	0,004
3.10.	1,7	0,004	0,002	0,004
4.10.	1,7	0,011	0,003	-
5.10.	1,9	0,006	0,001	0,002
6.10.	1,8	0,016	0,004	0,004
7.10.	3,8	0,067	0,008	0,004
8.10.	2,7	0,016	0,004	0,009
9.10.	1,7	0,012	0,003	-
10.10.	1,7	0,017	0,003	0,004
11.10.	1,8	0,007	0,0014	



Verdampfer Partie 971

7000 Liter Harnstofflösung

mit 0,007 % Pb u. 3,6 % NH<sub>3</sub>

3000 " " "

nachgesaugt

" 2"

nach Min.	Temp.	mm Vac.	Proben mit Pap.filt.enthalten:			
			% NH <sub>3</sub>	% Pb	% Biuret	g/Lit. Harnst.
5	82	60	0,91	0,0008	0,25	900
10	87	70	0,60	0,0005	0,30	900
15	93	160	0,40	0,0003	0,35	925
20	100	300	0,13	0,0000	0,50	940
	Lösung nachgesaugt.					
25	103	340	0,06	"	0,55	1000
30	107	440	0,034	"	0,65	1065
	Lösung nachgesaugt.					
35	105	180	0,034	"	0,60	1035
40	112	400	"	"	0,68	1110
45	113	490	0,0000	"	1,0	1150
50	114	520	0,0000	"	1,2	1165