

Aktennotiz

über die Besprechung mit

in **Holten** am **10. 3. 1937.**Anwesend:

He. Dr. Fischer,
 " " Roelen,
 " " Klein,
 " " Huber,
 " " Schaller,
 " " Heckel.

Verfasser: **Dr. Heckel.**Durchdruck an:

He. Prof. Martin,
 " Dr. Fischer,
 " " Klein,
 " " Huber,
 " " Schaller.

Zeichen:Datum:

Abtlg. EVA HL/Stg. 10. 3. 1937.

Betrifft:

Fischer gibt einen kurzen Überblick über die Versuche Hubers, ~~nach~~ ^{statt} der Unterschußfällung das Kalzium durch Fällung mit Natriumfluorid zu entfernen. Es müßte noch untersucht werden, wieviel Fluor in der gereinigten Lösung geblieben ist. Eine 5-Liter-Probe der gereinigten Lösung soll im BV-Labor auf ihre Verwendungsfähigkeit für Kontakte geprüft werden.

Roelen schlägt vor, einen evtl. Überschuß von Fluor durch Thoriumzusatz zurückzuholen, wie das auch bei der Verwendung von Phosphorsäure möglich sei. Im übrigen sei es doch zweckmäßig, wenn man schon an einer Stelle Natriumfluorid oder ~~Phosphorsäure~~ ^{Fluor} in den Arbeitsgang bringe, die Gesamtreinigung nach der Fluorid-Methode durchzuführen. Der Arbeitsgang würde sich etwa folgendermaßen gestalten:

- 1.) Abfiltrieren der Kieselgur aus der Rohlösung,
- 2.) Zusatz von Flußsäure oder Natriumfluorid zur Rohlösung und Abstumpfen der Lösung wie bei der Vorfällung,
- 3.) Filtration; die filtrierte Lösung ist zur Kontaktfällung sofort verwendbar.

Mit diesem Arbeitsgang sind im BV-Labor sehr gute Erfahrungen gemacht worden. Es konnten damit in kurzer Zeit einwandfreie Kontakte hergestellt werden. Evtl. besteht auch die Möglichkeit, das Thorium in saurer Lösung allein als Fluorid abzutrennen; doch würde beim Arbeiten in saurer Lösung möglicherweise die Materialfrage schwierig zu lösen sein. Fischer ist der Ansicht, daß der von Roelen angegebene Arbeitsgang ein sehr rasches Arbeiten ermöglicht. Dieser Gesichtspunkt würde vor allen Dingen ins Gewicht fallen bei der Berücksichtigung der großen Mengen Kobalt, die in Zukunft durch die Regeneration laufen werden. Fischer erklärte, daß die Phosphat-Methode von Huber zurückgezogen worden sei.

Über die weitere Verarbeitung des ausgefällten Thoriums ist man der Ansicht, daß eine Zusammenarbeit mit Auer wünschenswert sei, vorausgesetzt, daß sie zu erträglichen Bedingungen erfolge. Fischer weist darauf hin, daß Auer auf jeden Fall die Neuproduktion erhöhen müsse, um den während der Regeneration entstehenden Verlust an Thorium auszugleichen. Dieser Verlust wird pro Regeneration mit etwa 10 % berechnet und stellt je nach der Zahl der Regenerationen einen bedeutenden Anteil des im Handel befindlichen Thoriums dar. Roelen ist der Ansicht, daß ein Übereinkommen mit Auer auf einer annehmbaren Grundlage auch im Interesse der Reichsregierung liege. Es wird vorgesehen, daß in der Kator.-Fabrik sofort ein Versuch für die Fluoridreinigung nach dem von Roelen angegebenen Arbeitsgang gemacht wird. Eine Probe von 5 Liter von der gereinigten Lösung soll bis zum 11. d.M., vormittags zur Kontaktprüfung ins BVA-Labor geschickt werden.

Klein sieht eine Möglichkeit darin, bei gleichmäßiger Kobaltkonzentration für die Fällung arbeiten zu können, wenn im Gange der Fluoridreinigung die verdünnten Waschwässer gesondert aufgefangen und das darin enthaltene Kobalt mit Soda ausgefällt wird. Das erhaltene Kobalt-Carbonat kann wieder in beliebiger Weise zum Aufkonzentrieren verwendet werden.

Huber

Rue

Aktennotiz

über die Besprechung mit

in Holten, am 24. 2. 19 37

Anwesend:

Dr. Fischer,
 " Klein,
 " Huber,
 " Schaller,
 " Heckel.

Verfasser: Dr. Heckel.Durchdruck an:

He. Prof. Martin,
 " Dir. Waibel,
 " Dr. Fischer,
 " " Roelen,
 " " Klein,
 " " Huber,
 " " Schaller.

Zeichen:Datum:

Abtlg. BVA H1/Stg. 25. 2. 1937

Betrifft:

Aus einer Berechnung Fischers, die 3000 Jato des Vorfällungsschlammes zu Grunde legt, ergibt sich, daß 330 t Thoriumoxyd wiederzugewinnen sind unter gleichzeitigem Anfall von 480 t Fe_2O_3 und 18 t Kobalt. Für die Aufarbeitung des Vorfällungsschlammes ist nach den Angaben von Huber die Phosphatmethode nicht braueuchbar. Es würde eine hohe Säurekonzentration nötig sein, mindestens 25 g freie Säure in Liter, um alles in Lösung zu halten, da sonst basische Verbindungen ausfallen. Es wird über die Löslichkeit des Vorfällungsschlammes gesprochen. Huber gibt an, daß auch der frische Vorfällungsschlamm nicht leicht löslich ist.

Fischer schlägt vor, evtl. fraktioniert zu lösen, um mit einer geringen Säurekonzentration die Hauptmenge des Eisens zu entfernen. Nach dem Bericht von Huber vom 22. 2. 37 würden für die Aufarbeitung des Vorfällungsschlammes zwei Möglichkeiten bestehen,

- 1.) Oxalat-Methode,
- 2.) Fluorid-Methode.

47103

1.) Die Oxalat-Methode sieht die Lösung des Schlammes entweder in 78 %iger Schwefelsäure oder 47 %iger Salpetersäure vor. Die Lösung würde etwa 15 % freie HNO_3 enthalten. Aus dieser Lösung würde mit Natriumoxalat das Thorium gefällt werden, wobei etwas Kobalt mitfällt. Da auch geringe Mengen von Eisen, Aluminium und Magnesium als Oxalat mitfallen könnten, wäre es unter Umständen nötig, durch Zugabe von geringen Mengen Salzsäure diese unerwünschten Beimengungen aus dem Thoriumoxalat herauszulösen. Das Oxalat würde durch Verkochen mit Soda-Natron-Lauge in das wieder verwendbare Thoriumhydrocarbonat übergeführt werden. Der Verlust an Oxalsäure dürfte etwa 12 % betragen. Fischer glaubt, daß die nötigen Operationen für diese Methode beschränkt werden können auf folgenden Gang:

- 1.) Lösen des Schlammes,
- 2.) Fällen der unfiltrierten Lösung mit Natriumoxalat,
- 3.) Abfiltrieren der Oxalatfällung,
- 4.) Umkochen des Oxalates.

2.) Die Fluorid-Methode sieht die Fällung des Thoriums durch Fluornatrium vor. Das Thoriumfluorid müßte in gleicher Weise wie das Oxalat verkocht werden. Es besteht die Möglichkeit, daß die geringe Löslichkeit von Natriumfluorid eine Erhöhung der Waschwässer bedingt und das Konzentrieren größerer Mengen Natriumfluoridlösung verlangt. Andernfalls würde die Wiederverwendung der verdünnten Natriumfluoridlösung zur Fällung die Bewältigung großer Flüssigkeitsmengen zur Folge haben.

Die Besprechung des Huber'schen Bericht's vom 22. 2. über die Verarbeitung des Eisen-Thoriumschlammes hat zu dem vorläufigen Ergebnis geführt, daß man mit Hilfe der Oxalat-Methode das

Thorium und den größten Teil des Kobalts durch Fällung mit Natriumoxalat und weitgehendes Abstumpfen der Lösung gewinnt und diesen Thorium-Kobalt-Schlamm durch Verkochen in ^{Hydro-}Carbonate überführt. Das hierbei anfallende Abwasser enthält das gesamte Eisen und ist verhältnismäßig stark sauer. Es muß besonders aufbereitet werden, bevor es abgelassen werden kann. Die Wiedergewinnung des Natriumoxalats muß bei dieser Arbeitsmethode angestrebt werden.

Die Besprechung wandte sich dem Versuchsbericht von Huber vom 19. 2. 1937 zu. Nach Angaben von Huber würde man beim Fällen einer Rohlösung mit Natriumphosphat unter bestimmten Bedingungen eine Kobaltlösung erhalten, die für die Kontaktherstellung ohne weiteres verwendbar wäre. Huber weist darauf hin, daß bei den Arbeitsbedingungen, die er für seinen Versuch gewählt hat und die die Anwesenheit von freier Säure vermeiden, 90 % des gesamten vorhandenen Kalkes mit Natriumphosphat gefällt werden. Heckel bemerkt dazu, daß nach Versuchen des BV-Labors schon bei ganz geringen Säurekonzentrationen der größte Teil des Kalkes in Lösung bleibt.

Die Anfarbeitung des gefällten Phosphatschlammes skizziert Huber wie folgt:

Die Phosphate werden abfiltriert und mit Natronlauge verkocht. Es entstehen die ^{Hydrate} ~~Karbonate~~ und Hydroxyde von Eisen, Thorium, Kalzium, Kobalt, Aluminium, Zink und Mangan. In Lösung gehen Aluminium, Zink, Mangan und Kalzium. Es wird abfiltriert. Für diese Filtration in stark alkalischer Lösung müßten eiserne Filterpressen vorgesehen werden. Evtl. bestehe auch die Möglichkeit, durch Dekantieren zu trennen. Der abfiltrierte Niederschlag, der Eisen, Thorium und Kobalt enthält, wird mit konzentrierter Schwefelsäure kalt gemischt. Das Thoriumsulfat kristallisiert nach einer ^{iger} Zeit aus. In Lösung bleiben Eisen, Kobalt und 1 % des Thoriums. Das auskristallisierte Thoriumsulfat wird in einer Gummizentrifuge abgeschleudert und kalt in einem Rührbottich mit Soda verrührt. Dadurch entsteht in körniger Form das Thoriumhydrocarbonat. Fischer beauftragt Huber,

000171

Blatt 4 zur Aktennotiz vom 25. 2. 1937.

einen derartigen Versuch in der Steinzeugapparatur durchzuführen, während Klein einen Großversuch dieser Art durchführen will.

Gleichzeitig wird Heckel im BV-Labor Versuche über die Reinigung nach der Phosphat-Methode durchführen.

Heckel

Klein

Aktennotiz

über die Besprechung mit
der Firma

DGA (Auergesellschaft) A.-G.,
Berlin - Oranienburg,

in Holten am 12. 2. 19 37

Anwesend:

He. Dir. Strauß,	(DGA)
" Dr. Hoernes,	
" " Fischer,	
" " Klein,	(Ruhrechemie)
" " Huber,	
" " Laube,	
" " Roelen,	(Ruhrbenzin)
" " Heckel.	


Verfasser: Dr. Heckel.

Durchdruck an:

He. Prof. Martin,
" Dir. Waibel,
" Dr. Fischer/v. Asboth,
" " Klein/Dr. Huber,
" " Roelen,
" " Laube.

Zeichen:Datum:

Abtlg. BVA HL/Stg. 13. 2. 1937.

Betrifft:

Klein gibt die Zusammensetzung des Thoriumschlammes, der jetzt bei der Vorfällung der Kator.-Fabrik erhalten wird, wie folgt an:

etwa	76,00 %	H ₂ O,
	11,14 %	ThO ₂ ,
	6,3 %	Fe ₂ O ₃ ,
	0,6 %	Kobalt.

Es wird also auf 100 Thoriumoxyd nach der jetzigen Zusammensetzung 5 % Kobalt treffen. Das Eisen-Kobalt-Verhältnis wird 90 : 10 betragen. Klein fragt an, ob die Auergesellschaft die Aufarbeitung des Thoriumschlammes dadurch vereinfachen kann, daß sie ein kobalthaltiges Thorium liefert. Hoernes entgegnet, daß dies nicht möglich sei, da das Kobalt während der Verarbeitung beim Eisen bleiben würde. Die Oxalataufarbeitung geht nach seiner Aussage nicht, da sie das Kobalt nicht vollständig erfaßt. Roelen errechnet, daß das jetzt im Schlamm enthaltene Kobalt etwa 1 % der gesamten Kobaltmenge beträgt. Hoernes geht auf die Frage ein, ob der Vorfällungsschlamm mit einem geringeren Wassergehalt geliefert werden kann. Es entstehen Schwierigkeiten dadurch, daß beim Trocknen durch Anwendung höherer

Temperaturen ein Teil des Thoriums unlöslich werden kann. Es kommt also zur Verringerung des Wassergehaltes nur Filtrieren und Abpressen in Frage. Nach Angabe von Klein würde der tägliche Anfall an Thoriumschlamm etwa 3 t betragen. Die Frage der Verschickung des Schlammes nach Berlin macht insofern Schwierigkeiten, als die Auergesellschaft keinen Bahnanschluß besitzt, sondern nur Wasseranschluß. Es wäre daher nur ein Transport in Fässern zu etwa 200 kg möglich. Die Fracht nach Berlin würde etwa 1,73 RM. pro 100 kg betragen, bei zuzüglich 20 % Tara-Gewicht also rund 2.- RM. Die Verschickung auf dem Wasserweg dürfte insofern kaum möglich sein, als der Wasserweg einerseits im Winter monatelang nicht zu benutzen ist, andererseits jeweils den Transport von großen Menge - etwa 300 t - voraussetzt. In diesem Falle müßte die Möglichkeit der Lagerung von 300 t Thoriumschlamm sowohl in Holten als auch in Oranienburg sichergestellt werden.

Die Zusammensetzung der beiden an die Auergesellschaft geschickten Proben von Schlamm wird von Hoernes wie folgt angegeben:

1.) <u>kleinere Probe:</u>	2.) <u>Faßprobe:</u>
Trockenrückstand: 32,79	Trockenrückstand : 34,63
Glührückstand : 22,13	Glührückstand : 18,62
Kobalt : 9,8	grober Rückstand : 0,875
Thoriumoxyd : 3,7	Thoriumoxyd : 4,23
Fe ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ : 2,46	Fe ₂ O ₃ : 1,2
SiO ₂ : 0,75	Al ₂ O ₃ : 0,8
Alkali + Mg : 1,35	

Fischer sagt zu, daß sich der Gehalt an Eisen im Thoriumschlamm nach einer gewissen Anlaufzeit verringern wird. Direktor Strauß erklärt, daß die Investitionskosten für die Aufarbeitung von 4 000 kg Schlamm etwa 20 000.- RM. betragen. Bis Ende des Jahres würde die Auergesellschaft im ganzen 75 000 kg Thoriumoxyd aus ihrer Neuproduktion liefern. Die augenblickliche Leistung beträgt etwa 4 t monatlich. Für eine Steigerung der

der Neuproduktion müßte rechtzeitig Rücksicht auf die Rohstoff- und Devisenbeschaffung genommen werden. Die Verschickung von Monazitsand kann während der Monate März bis Oktober nicht vorgenommen werden, da während dieser Zeit an der indischen Küste infolge hohen Seeganges keine Verladungsmöglichkeit besteht. Umso notwendiger sei eine rechtzeitige Disposition für den Einkauf der Rohstoffe; auch die Devisenfrage müsse geklärt werden, da der Monazitsand in Pfd. Sterling bezahlt wird.

Roelen geht bei der Berechnung der in Zukunft notwendigen Thoriummengen von folgenden Gesichtspunkten aus:

- 1.) die vorhandenen Treibstoffabriken müssen voll beliefert werden,
- 2.) die Erhöhung des Thoriumgehaltes im Kontakt erfordert erhöhte Anlieferung von Thorium,
- 3.) die im Bau befindlichen Vergrößerungen der vorhandenen Treibstoffabriken bedingen erhöhte Kontakt- und damit auch Thoriumlieferungen, und
- 4.) die geplanten Neuanlagen an Treibstoffabriken erfordern ebenfalls eine Mehrerzeugung von Kontakt und erhöhen dadurch den Thoriumbedarf.

Dir. Strauß erwähnt den beträchtlichen Anfall von Ceriterden, der bei einer solchen Produktion entstehen würde und stellt die Frage, ob nicht auch Cer im Katalysator mitverwendet werden kann. Die Auergesellschaft sagt zu, 2 Proben von je 5 kg Ceritnitrat und reinen Cernitrat an Roelen gelangen zu lassen. Im BV-Labor sollen damit Versuche über die Verwendung dieser Erden allein oder im Gemisch mit Thorium angestellt werden. Das Verhältnis von CeO_2 zu bunten Erden (einschließlich Lanthan) wird von Hoernes wie 45 zu 55 angegeben. Auf 6 kg Cerit treffen etwa 1 kg Thorium. In den Ceriterden sind etwa 45% reines Cer enthalten. Dir. Strauß ist der Ansicht, daß man sich über die evtl. Verwendung von Cer nicht zu beunruhigen brauche, da sich bis jetzt fast immer noch eine Verwendungsmöglichkeit für derartige Produkte gefunden habe. Er erinnert an die Verwendung von Neodym in der Glasfabrikation. Nach seiner Aussage ist der gegenwärtige Bedarf der Ruhrchemie an Thoriumoxyd gleich hoch wie der gesamte Weltbedarf für die Verwendung des Thoriums für

Glühstrümpfe. Die Fabrikation der großen Thoriummengen sei sicherlich möglich, doch sei eine gewisse Anlaufzeit nötig. Laube meint, daß entsprechend der geplanten Verarbeitung von 1100 t Kobalt etwa 200 t Thorium innerhalb von 13 Monaten geliefert werden müßten. Nach Dir. Strauß beträgt die augenblickliche Produktion der Auergesellschaft etwa 4,5 bis 5 t; es besteht die Steigerungsmöglichkeit auf 6 t. Nach Laube sollen ab 1. Januar 1938 1100 Kontaktöfen in Deutschland in Betrieb sein. Fischer berechnet daraus, daß bei 1000 Öfen und halbjähriger Regenerierung der Kontaktmasse jährlich 2000 Regenerierungen erforderlich sind. Bei jeder Regenerierung wäre mit einem Verlust von etwa 20 kg Thorium, gleich 10%, zu rechnen. Insgesamt würde der Ausfall an Thorium etwa 40 t betragen. Diese 40 t Thorium müßten laufend aus der Neuproduktion ergänzt werden. Auf jeden Fall sei es nötig, daß die Auergesellschaft ihre Neuproduktion zunächst auf 6 t Thorium monatlich - mit der Steigerungsmöglichkeit auf 10 t - einrichte.

Es wird über den Umfang der Thoriumschlammregeneration gesprochen. Neben der Steigerung der Neuproduktion um 40 t zur Deckung des laufenden Ausfalls müßten jährlich 400 t Thorium aus Thoriumschlamm regeneriert werden. Infolge der Zusammensetzung des Thoriumschlammes entspricht dies einer Materialbewegung von 3000 t Schlamm pro Jahr nach Berlin. Die Frachtkosten würden in diesem Falle etwa 60 000.- RM. betragen. Dir. Strauß sagt zu, daß aus der Neuproduktion 6000 kg monatlich geliefert werden können und die verabredeten 75 000 kg im Laufe des Jahres 1937 geliefert werden. Bei einem Neubau für die Neufabrikation und Regenerierung würde es sich empfehlen, beide zu vereinigen, weil die Anlage dadurch verbilligt würde. Fischer erklärt, daß der Kobaltverlust mitausschlaggebend für die Regenerierung sei und fragt an, in welcher Zeit das zum regenerieren weggeschickte Thorium wieder zur Ruhrchemie zurückkomme. Hoernes berechnet dafür etwa 14 Arbeitstage, wozu noch die Zeit der Fracht kommt, sodaß insgesamt etwa 1 Monat vergehen dürfte, bis das Material wieder eintrifft. Roelen schlägt vor, daß evtl. die Auergesellschaft und die Ruhrchemie

gemeinsam eine Regenerierungsanlage in Holten errichten. Für die Wirtschaftlichkeit dieser Anlage spricht allein schon die Frachtersparnis; außerdem dürfte die Platzfrage in Holten leichter zu lösen sein als in Oranienburg, nachdem die Auer-gesellschaft in Oranienburg bereits den Platz für die Ver-größerung der Neuproduktion durch Abreißen eines Hauses ge-winnen muß. Hoernes berechnet den Platzbedarf für die Schlamm-regenerierung auf etwa 1000 qm Grundfläche. Für die Errichtung des Gebäudes würden schätzungsweise 100 000.- RM. notwendig sein. Dazu kämen die Kosten für die Apparate, deren Höhe man noch nicht angeben könne. Die Apparatur besteht offenbar zum Teil aus verbleiten Gefäßen, Filterpressen, Nutschen und Zen-trifugen. Als Säure ist die Verwendung von Schwefelsäure vor-gesehen. Evtl. könne die Anlage in 3 Monaten betriebsfertig sein. In diesem Falle müßte aber bereits bis zum 1. März eine Entscheidung getroffen werden. Die Herren der Auer-gesellschaft wollen sich ebenso wie die Herren der Ruhrchemie mit der Lei-tung ihrer Werke in Verbindung setzen, um die Möglichkeit einer gemeinsamen Gründung zu beraten. Für die Errichtung der Thori-umschlammregeneration in Holten sprechen die folgenden Ge-sichtspunkte:

- 1.) Frachtersparnis in Höhe von 60 000.- RM. nach Berlin und 10 000.- RM. von Berlin nach Holten,
- 2.) größere Betriebssicherheit infolge der räumlichen Nähe,
- 3.) leichtere Regelung der Platzfrage,
- 4.) günstigere Verhältnisse bezüglich der Abwässer,
- 5.) geringere Baukosten im Vergleich zu Berlin.

Roelen fragt nach der Schädlichkeit verschiedener Bei-mengungen für die Verarbeitung des Thoriumschlammes. Hoernes erklärt, daß nicht schädlich seien

- 1.) Eisen,
- 2.) Mangan,
- 3.) Kieselgur.

Dagegen würde eine Verwendung von Cer bzw. Ceriterden beträchtliche Schwierigkeiten für die Regenerierung bereiten. Die Frage seitens Roelen, ob Cer von Kobalt durch Sodafällung zu trennen ist, kann nicht beantwortet werden; sie soll im BV-Labor geprüft werden. Dir. Strauß erinnert daran, daß die bei der Steigerung der Neuproduktion anfallende Cermenge nur eine einmalige zusätzliche Menge bedeute und als solche evtl. gestapelt werden könnte. Roelen ist der Ansicht, daß bei den Schwierigkeiten, die man für die Regenerierung cerhaltiger Kontakte befürchten muß, Cer nur dann verwendet werden kann, wenn sich ein besonderer Effekt herausstellen sollte.

Klein beanstandet den SO_3 -Gehalt eines gelieferten Thoriums der Auergesellschaft; Hoernes sagt eine Prüfung des Materials zu. Roelen weist darauf hin, daß ein Teil des Thoriums in der Kieselgur zurückbleibt und fragt, wodurch man evtl. eine bessere Löslichkeit erzielen könnte. Hoernes verweist auf die bekannte Zugabe von H_2O_2 , um das Lösungsvermögen der Salpetersäure zu erhöhen. Er bittet um Zusendung einer Probe Kieselgur die thoriumhaltig ist, um selbst die Frage experimentell prüfen zu können. Auf die Frage Fischers, wie sich die Auergesellschaft die Trennung des Kobalts von Thorium denkt, erklärt Hoernes, daß die Wege dazu beschränkt seien, nachdem u.a. auch keine Sulfatlösung vorliegen dürfe. Die Auergesellschaft würde versuchen, Kobalt als Hydroxyd neben Eisen zu isolieren.

Roelen schlägt als Termin für eine neue Besprechung in der Frage der Thoriumschlammregenerierung die zweite Hälfte der kommenden Woche vor und will sich noch telephonisch mit den Herren der Auergesellschaft deswegen in Verbindung setzen. Auf eine Anregung Roelens die zum Ziel hat, die Emanationsmethode zur Charakterisierung der Oberfläche von Katalysatoren heranzuziehen, laden die Herren der Auergesellschaft Roelen ein, in Berlin mit den Herren ihrer Mesothoriumabteilung in Verbindung zu treten, die auf diesem Gebiete über mannigfache Erfahrungen verfügen.

Hoernes