

REEL NO 281-J

Start of Item

No

---

101

Abteilung 51  
Dr. Woldes / Lew.  
7. 4. 37.  
6 Ex.



Herrn Dir. Dr. Riehl,  
Dir. Dr. Hentrich,  
Dr. Jacobi,  
Dipl. Ing. Hückel,  
Dr. Woldes,  
~~Reserve~~

2465

*Dr. Lange.*

Tätigkeitsbericht

JANUAR - MÄRZ 1937.

Uebersicht :

I. Peroxyd

- 1.) Perkarbonat
- 2.) Persulfat-Elektrolyse
- 3.) Kühlflüssigkeit für Kälte-Anlage
- 4.) Haftax-Anoden
- 5.) Herstellung v. Persalzen

nach D.R.P. Ann. D. 107 939 v. H. Schmidt.

II. Wasserglas : Krisit-Kristallisation.

I. Пероксид.

1.) Перкарбонат.

a) Betriebsversuche in Abteilung 45/7.

Ueber diese Versuchsarbeiten wurde schon ausführlich berichtet ( siehe diese Berichte vom 26.1., 22.2., 12.3. und 2. 4. 1937 ).

b) Laboratoriumsversuche.

Zur Kontrolle der Betriebsversuche wurden mit den in Abteilung 45 /7 verwendeten Ausgangs-Materialien in Laboratoriums-Maßstab eine Anzahl Vergleichsversuche durchgeführt.

c) Bestimmung der Wärmetönung.

In der Literatur waren über die bei der Perkarbonat-Bildung auftretende Wärmetönung keine Angaben zu finden. Es wurden daher in Laboratorium einige Versuche mit Lösungen in einem Dewar'schen Gefüße durchgeführt. Aus den hierbei festgestellten Mischtemperaturen ergab sich als Wärmetönung für 1 g Perkarbonat

mit conc. Soda-Lösung + 16,7 cal.

" verd. " " + 14 cal.

d) Direkte Gewinnung von trockenem Perkarbonat-Soda-Gemisch.

Es wurde versucht, durch Verwendung von überschüssiger calc. Soda, das Wasser der Superoxyd-Lösung als Monohydrat zu binden.

Theoretisch wären hierzu notwendig :

auf 1 Lit.  $H_2O_2$ -Lsg. mit 400 g/l  $H_2O_2$  (enth. 739 g Was.)

für Bildg. von $Na_2CO_3 \cdot 1 \frac{1}{2} H_2O_2$	832 g $Na_2CO_3$
" " " $Na_2CO_3 \cdot 1 H_2O$	4 360 " "
	<hr/>
	5 192 g $Na_2CO_3$

Das Eintragen der calc. Soda in die gekühlte  $H_2O_2$ -Lösung liess sich in dem gewünschten Verhältnis nur bei kleinen Mengen ( in  $\frac{1}{4}$  Lit. Chargen ) ohne besondere Verluste durchführen. Mit grösseren Mengen wurden dagegen durch lokale Ueberhitzungen beim Einmengen der calc. Soda in den süßen Brei, die Verluste sehr gross.

Wurde umgekehrt das Wasserstoffsuperoxyd zu der in einen Knetwerk dauernd ungerührten calc. Soda langsam zugestropft, so wurde zunächst nicht alles Wasser gebunden. Das Gemisch fühlte sich feucht an und enthielt noch das gesamte Wasserstoff-Superoxyd. Nach kurzer Lagerzeit und auch beim Trocknen wurde das Wasserstoff-Superoxyd stark zersetzt. Auch durch Zugabe von Stabilisierungsmitteln ( Mg-Silikat, Wasserglas, Aminophanol ) wurde keine bessere Haltbarkeit erzielt.

Man muss demnach annehmen, dass bei diesem "trockenen Verfahren" keine Gelegenheit ist, die richtige und haltbare Verbindung  $Na_2CO_3 \cdot 1 \frac{1}{2} H_2O_2$  auszubilden.

## 2. Persulfat-Elektrolyse für Schmidt'sche Destillation.

In dem Schmidt'schen Verfahren ( nach D.R.P. Anm. 3. 107 364 und 3. 107 365 ) wird stark schwefelsaurer Ammonpersulfat-Elektrolyt destilliert. Es sollte festgestellt werden, welche Strom-Ausbeuten mit diesen sauren Elektrolyten in unseren Pletschen Bädern ( ohne getrennte Elektroden-Räume ) erhalten werden.

Die Elektrolysen wurden mit zwei Laboratoriums-Bädern für 30 Amp. Belastung durchgeführt. In einem Bad befanden sich 3 gummierte Stab-Anoden mit der üblichen Platin-Faden-Bespannung, 3 Graphit-Stäbe mit Asbest umwickelt als Kathoden, und 2 + 4 Kühler aus Glasrohr.

Der Elektrolyt war nach Angaben von Schmidt in folgender Zusammensetzung verwendet worden :

225 - 231 g/Lit.  $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$   
 333 - 355 g/Lit.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( Diese Zusammen-  
 setzung entspricht fast genau dem von Riedel an-  
 gegebenen Elektrolyten.)

Die Bad-Temperatur wurde bei allen Versuchen gleich-  
 mässig auf 18 + 20° C gehalten.

Bei den Versuchen wurden verschieden gewickelte  
 Asbest-Diaphragmen verwendet. Die Wicklung wurde

normal = wie in Abt. 45 üblich	} in Abteilung 45
locker = " " München "	
fast = sehr eng	} in Abteilung 51
doppelt = sehr locker	

Nach Herstellung einer neuen Wicklung wurden die  
 Kathoden zunächst 10 - 12 Stunden in 20 %iger  
 Schwefelsäure elektrolysiert, dann 12 - 20 Stunden  
 in destilliertem Wasser stehen gelassen. Erst nach  
 dieser Vorbehandlung wurde mit dem Elektrolyt-Ver-  
 such begonnen. Ausserdem wurden zum Vergleich einige  
 Elektrolysen mit Betriebs-Elektrolyten durchgeführt.

Die Elektrolysen brachten mit dem Schmidt'schen  
 Elektrolyten ( siehe Tabelle 3. 6 ), bei etwa  
 4,7 + 4,9 Volt Endspannung, durchschnittlich 70 + 74%  
 Stromausbeuten. Trotzdem also gegenüber dem Piets-  
 schen Elektrolyten ( mit 5,6 Volt Endspannung und  
 83 % Stromausbeute ) um 10 % geringere Stromausbeute

- 5 -

erhalten wurden, sind die Ausbeuten auf Kilowatt bezogen gleich.

Der Einfluss der verschiedenen Wicklungen ist nicht klar zu ersehen. Zu Anfang der Versuche sind die Unterschiede der Stromausbeute grösser und werden nach mehrmaliger Wiederholung der Elektrolysen immer kleiner. Mit sehr locker aber doppelt unwickelten Kathoden wurde bei kleinsten Badspannungen (4,5 Volt), die niedrigste Stromausbeute erhalten. Trotzdem ist auch hier die Kilowatt-Ausbeute gleich geblieben.

Es werden noch Versuche durchgeführt, bei welchen höhere Stromkonzentrationen ( = Amp./Lit. Elektrolyt ) verwendet werden.

Ausserdem wurde bei der letzten Zusammenkunft von Herrn Schmidt neuerdings ein Elektrolyt mit 260 g/l  $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$  und 280 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angegeben, welcher nun auch geprüft werden muss.

Persulfat-Elektrolysen : mit 30 Amp. (U D 100 = 100 Amp. )

Vers. Nr.	Elektrolyt je 3 Lit.	Kathode		Stunden		Spannung		Stromausbeute		Gefällung		als $H_2SO_5$		
		Zelle I	Zelle II	ohne Durchlauf	mit Durchlauf	Zelle I	Zelle II	Zelle I	Zelle II	Zelle I	Zelle II	Zelle I	Zelle II	
1	n. Schmidt	norm.	Locker	7	-	3,95 - 4,32	4,50 - 5,77	54,4	63,7	143	164	2,02	2,08	
2	"	"	"	6	-	4,08 - 4,24	4,28 - 5,00	66,2	77,2	147	170	5,45	5,70	
3	"	"	"	6 1/2	-	3,04 - 4,48	4,16 - 4,92	69,2	75,7	192	176	5,65	4,30	Kathoden neu gewickelt
4	"	"	"	7	-	4,32 - 4,72	4,48 - 4,96	71,0	75,0	212	224	6,30	7,50	viel Salz ausgefallen
5	"	"	"	5	2	4,40 - 4,80	4,20 - 4,80	69,4	74,3	155	166	6,00	5,80	Kathoden neu gew.
6	"	"	"	5	2	4,52 - 4,92	4,20 - 4,63	70,8	74,8	158	170	7,10	7,40	
7	"	"	"	5 1/4	9	4,55 - 5,12	4,20 - 4,80	67,8	71,3	175	180	7,60	7,20	
8	"	"	"	5 1/4	9	4,75 - 4,95	4,56 - 4,85	69,1	70,8	170	170	6,48	5,80	
9	Betriebsselektrolyt	"	"	3	4	5,00 - 5,20	5,44 - 5,20	77,5	83,2	160	165	0,7	0,85	
10	"	"	"	2 3/4	4 1/4	5,48 - 5,20	5,48 - 5,20	79,3	83,0	155	150	0,56	0,43	
11	n. Schmidt	fest, ong	doppelt locker	5 1/4	1 1/4	4,54 - 4,73	4,36 - 4,43	75,7	70,2	158	147	4,0	3,80	Kathoden neu gew.
12	"	"	"	5	3 1/4	4,50 - 4,60	4,18 - 4,36	71,3	67,0	160	155	5,1	5,10	
13	"	"	"	5	2 1/2	4,57 - 4,75	4,18 - 4,43	69,1	65,0	170	165	6,0	6,2	
14	"	"	"	6 3/4	7 1/4	4,65 - 5,10	4,32 - 4,48	68,1	61,3	170	170	5,2	5,6	Salz ausgefallen
15	"	"	"	6 1/2	7 1/4	4,65 - 4,98	4,29 - 4,53	70,2	67,0	170	155	5,7	5,4	Salz ausgefallen
16	Betriebsselektrolyt	"	"	2 3/4	4 1/4	5,26 - 5,12	5,28 - 5,40	76,5	78,3	150	157	0,75	0,75	
17	"	"	"	2 3/4	4 1/2	5,12 - 5,08	5,52 - 5,36	76,5	81,2	143	148	0,7	0,7	

3. Kühlflüssigkeit für Kälte - Anlagen.

Für die weiteren Korrosionsversuche stellte uns Herr Dr. Alsfeld "Dixolin" zur Verfügung, wie es für die Autokühlerfüllung verwendet wird. Das Dixolin bestand aus Tetrahydrofurfuryl-Alkohol mit einem Zusatz von 1 % Edel-Lorolamin und 0,1 % Merscaptobenzothiazol. Es wurde eine Lösung

aus 3 Vol. Teilen Dixolin  
und 2 " " Wasser

angewandt.

Die Korrosionsversuche wurden mit verschiedenen Metallblechen in Erlenmeyer-Kolben durchgeführt. Zur Vermeidung von Verdampfungsverlusten waren einfache Schlangenkühler aufgesetzt, welche oben offen waren. Die Bleche waren 10 oder 30 Tage bei 50 und 75° C Temperatur der Einwirkung ausgesetzt. Nach dieser Dauer-Einwirkung wurden die Veränderungen an den Blechen (Gewichts-Verluste, Schichtbildung) und in den Lösungen (Leitfähigkeit und  $p_H$  - Wert) festgestellt.

Aus den Ergebnissen (siehe Tabelle S. 8) ist zu entnehmen, dass mit Ausnahme der Kupfer-Eisen-Kombination die Metalle nur unbedeutende Korrosionen erfahren.

Zur weiteren Prüfung sollen Versuche mit dauernder Umrührung der Lösung durch eine Pumpe bei gewöhnlicher Temp. (20 - 25° C) durchgeführt werden.



Korrosions - Versuche mit Dixolin - Wasser - Gemisch 3 : 2 ( für 20° )

Leitfähigkeit am Anfang 3,1 x 10<sup>-5</sup>  
 Ph " " 0,6

Metall	nach 10 Tagen bei 75° C				nach 10 Tagen bei 50° C				nach 30 Tagen bei 50° C			
	Lösung		Metall		Lösung		Metall		Lösung		Metall	
	Leitfähigkeit x 10 <sup>-5</sup>	Ph (kolor.) <sup>-1</sup>	± mg/ 100 cm <sup>2</sup>	Oberfläche	Leitfähigkeit x 10 <sup>-5</sup>	Ph (kolor.) <sup>-1</sup>	± mg/ 100 cm <sup>2</sup>	Oberfläche	Leitfähig- keit x10 <sup>-5</sup>	Ph (kolor.) <sup>-1</sup>	±mg/ 100 cm <sup>2</sup>	Ober- fläche
Lösung allein	6,8	7,2	-	-	4,7	6,8	-	-	5,7	6,9	-	-
Bismarck (geschmirgelt)	6,2	7,2	- 1	blank	4,7	6,6	- 1	unveränd.	7,0	7,0	- 2	unver- ändert
Aluminium	5,8	7,2	+ 6	ganz helle Anlauffarbe	4,9	6,6	- 0,6	"	5,9	6,5	-0,7	"
Zink (gewalzt)	5,8	7,2	- 4	ganz geringe Ätzung?	4,6	6,6	- 2,4	weisse Be- lag, darun- ter unver- ändert	5,9	6,9	+1	"
Kupfer (poliert)	6,3	6,8	- 51	schwarzer Be- lag, geätzt	4,4	6,2	- 43	schwarzer Belag, dar- unter ge- ätzt	5,1	6,7	-50	schwar- zer Be- lag, stark angeätzt
Messing (poliert)	6,5	6,8	- 28	hellgelb, matt geätzt	4,5	6,8	- 20	gelber Be- lag, matt	5,2	6,8	-48	starker gelber Belag mattiert
Kupfer + Eisen	6,0	6,8	- 21	schwarzer Belag	4,7	6,8	- 32	schwarz, geätzt	5,6	6,5	-67	schwarz geätzt
			+ 17	nahezu unveränd.				- 37			unverän- dert	-226

4. Haftax - Anoden.

a) Perborat - Elektrolyse.

In dem Versuchbad 45/8 wurden in der letzten Dezember Woche folgende Aluminium-Elektroden mit Zink-Nippeln eingebaut :

L.v.H.Dr. Lange getaucht, R u. W von Abt. 51 getaucht.  
R in Remscheid geräucht, K : in der Lehrlingswerkstatt oberflächlich aufgeräucht.

Bezeichnung	Haftax	Bau - Art	Bemerkung über Haltbarkeit
L 1 ) L 2 ) L 3 )	D 90	glatt n. Perlen	Schaft-Ende am 27.2. aufgeplatzt 1 Perle } 1 Perle } um 7.3.
L 4 ) L 5 ) L 6 )	E 130	wie oben	
L 7 ) W 11 ) W 12 )	E 130	rauh mit Perlen	
W 10 ) W 13 ) W 14 ) W 15 ) W 16 ) W 17 )	E 130	wie oben	Quersteg geplatzt (27.2) Schaft geplatzt (15.3) Schaft-Ende geplatzt (27./2.)
R 8 ) R 9 ) W 18 )	D 93	rauh ohne Perlen	1 Perle angegriffen (27.2) Quersteg geplatzt (27.2)

Man sieht, dass trotz sorgfältigster Arbeitsweise beim Haftaxieren von Aluminium immer wieder undichte Stellen auftreten, an welchen der Belag aufplatzt. Dies passiert besonders leicht an den Querstegen und Schaft-Enden.

Da das Versuchsbad demnächst doch abgerissen werden muss und bis dahin noch möglichst <sup>für Produktion</sup> ausgenutzt werden soll, wurden die angegriffenen Rahmen nicht ausgetauscht und das Bad in diesem Zustand weiter betrieben.

In einem Seriesbad der Abteilung 45/4 war von Anfang Dezember 1936 bis Ende März 1937 ein Block mit 2 Kleinen Anoden-Rahmen aus hafttaxierten 20 mm Rundzink in Benutzung. Während dieser 4 Monate Betriebszeit trat, nach anfänglichen Schwierigkeiten bis zur Verbesserung der Elektrolyt-Rührung, keinerlei Störung auf. Die Spannung betrug gleichmässig 5,7 - 6,0 Volt. Die hafttaxierten Rahmen waren vollständig unverändert geblieben. Beim Ausbauen der Elektroden wurden an den Platin-Netzen grosse Bruchstellen und Löcher festgestellt. Diese Verletzungen müssen wohl darauf zurückgeführt werden, dass in den ersten Tagen des Betriebs infolge ungenügender Rührung des Elektrolyten zwischen den Elektroden sich Borax festsetzte. Es war deshalb auch zu Anfang, bis zur Verbesserung der Rührung, die Spannung dieses Bades mehrmals auf 7 Volt und darüber angestiegen.

Für den Neubau der Perborat-Elektrolyse wurden in den letzten Tagen der erste Probe-Guss des Elektroden-Pakets, sowie eine grössere Anzahl von den Anoden-Rahmen ( aus 25 mm Rund-Zink ) angeliefert. Nach Ausstattung der Anoden in Abteilung 51 mit Platin- und Haftax-Überzug soll dieser Block in das Versuchsbad eingebaut werden.

# Perborat-Herstellung nach Heint. Schmidt

Deutsche Pat. Anmeldung

S. 107939.

24475

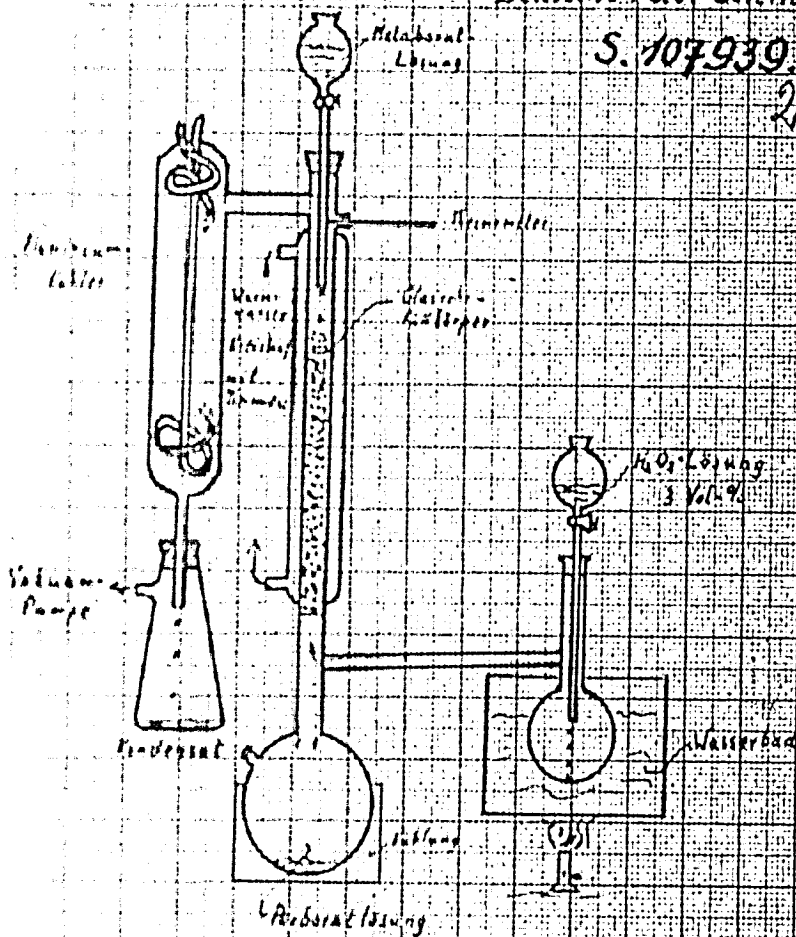


Abb. 51/1  
30.3.37

b.) Fersulfat - Elektrolyse.

Seit 16. März 1937 sind in End 29 von Abt. 45/2 folgende mit Z 130 hafttaxierte Aluminium-Stabanoden in Betrieb.

Block 1, 5 Stück, gezeichnet .. in Lehrlings-Werkstatt  
gerauht, konische Nippel aus Al

Pt-Stege mit Glasperlen

6 Stück, gezeichnet... in Abt. 51 gerauht, konische Nippel aus Al

Pt-Stege mit Glasperlen.

Block 2, 11 Stück, gezeichnet . in Abt. 51 gerauht  
eingeschraubte Nippel aus Zn,  
Pt-Stege ohne Glasperlen.

(Block 3, 11 Stück,  
in Abt. 51 mit Buna belegt ).

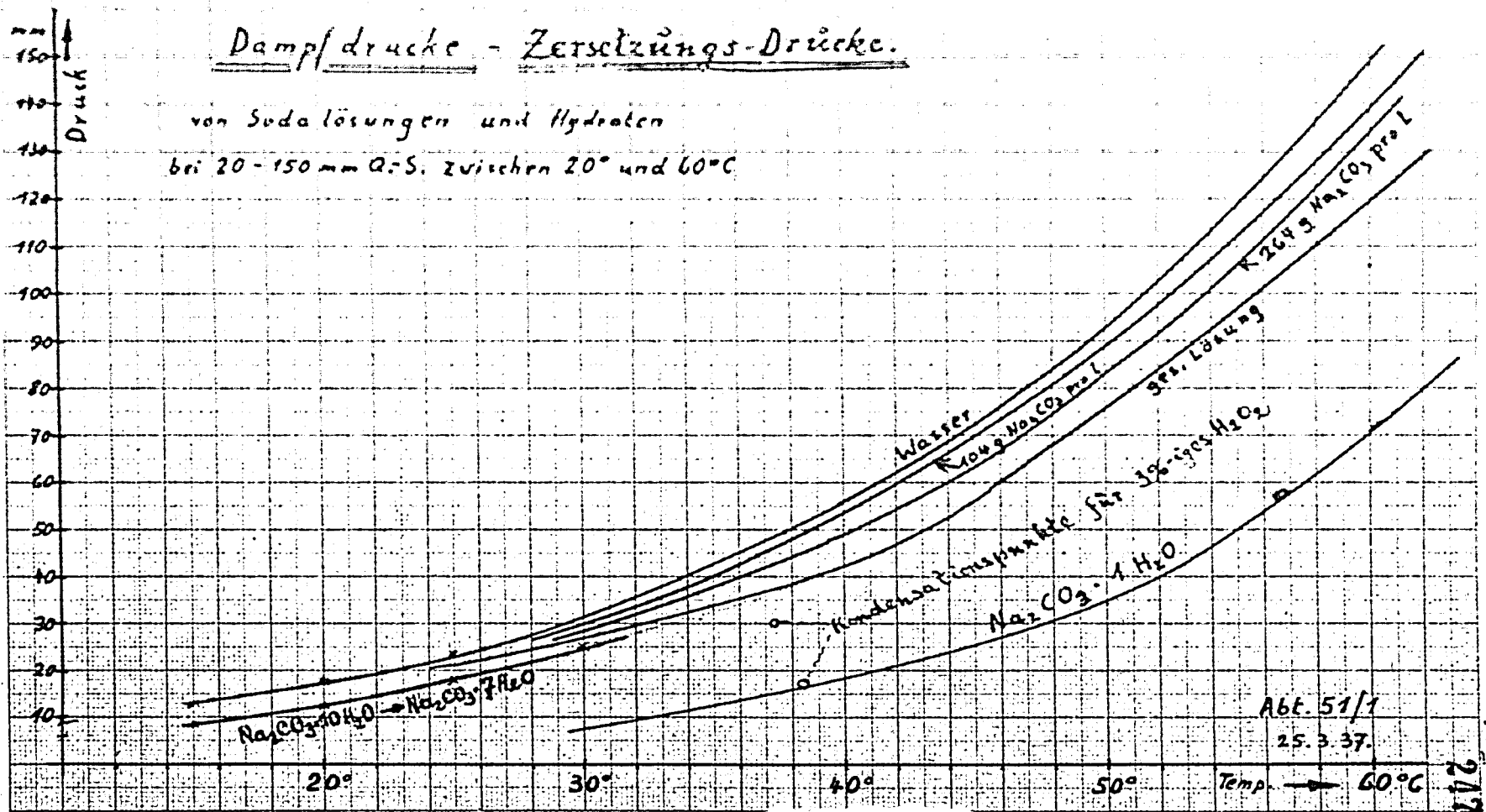
5. Herstellung von Fersulfat

nach D.R.P.-Anm. S. 107 939 von H. Schmidt.

Nach diesem Verfahren werden verdünnte Wasserstoff-Superoxyd-Dämpfe bei der Kondensations-Temperatur im Vakuum durch eine mit Salzlösungen besetzte Kolonne ausgewaschen.

# Dampfdrucke - Zersetzungs-Drücke.

von Soda lösungen und Hydraten  
bei 20 - 150 mm Q.S. zwischen 20° und 60°C



Die Nachprüfung des Verfahrens mit Metaborat-Lösung ergibt, dass bei richtiger Einstellung von Destillation und Berieselung das Wasserstoff-Superoxyd nahezu vollständig von der Waschlösung absorbiert wird. Es ist darauf zu achten, dass die Waschlösung nicht zu konzentriert ist. Durch die Waschkolonne gehen nur unbedeutende Mengen ( 0,6 - 0,8 % ) hindurch und die Verluste durch Zersetzung betragen 4 + 14 %.

Aus der ablaufenden Waschlösung wurde grobkristallisiertes Ferborat mit 20 - 22 %  $H_2O_2$  erhalten.

Mit Soda-Lösung lässt sich dieses Verfahren nicht durchführen, da die Dampf-Spannungen auch der konzentriertesten Lösungen bei den für  $H_2O_2$ -Destillation erforderlichen Temperaturen ( siehe Kurvenblatt ) viel höher sind. 3 %ige  $H_2O_2$ -Lösung kondensiert bei 25 - 30 mm Hg und 38 - 40° C. Die Sodallösung dampft daher ein und es kommt zu vollständiger Verkrustung in der Kolonne.

Es soll noch untersucht werden, ob das Verfahren auch mit fester Soda in korrekter pulverförmiger Form durchgeführt werden kann.

## II. Fagnonglas.

### Erist-Kristallisation aus alkalischer Lösung.

Es wurden zwei Versuche durchgeführt, bei denen die Mutterlauge noch einmal verwendet wurde.

Die Mischung aus Wasserglas, Natronlauge und Wasser ( oder Mutterlauge ) wurde zuerst kurze Zeit auf 60 - 80° C erwärmt und dann unter fortwährendem Rühren innerhalb 16 Stunden auf 32° C abgekühlt. Nach Zusatz von 5 g Jaspfels wurde noch 48 Stunden weiter gerührt. Dabei stieg in den ersten 3 Stunden die Temperatur bis auf 36° C an und sank dann wieder auf 32° C ab. Zum Schluss wurde die Lösung abgemischt und das erhaltene feste Salz geschleudert.

1.) Ansatz.

angewendet	Na <sub>2</sub> O %	SiO <sub>2</sub> %	Na <sub>2</sub> O g	SiO <sub>2</sub> g	H <sub>2</sub> O g	
500 g Wasserglas 30° B6	8	26	40	130	330	
1390 g Natronlauge 30° B6	25	-	345	-	1 035	
400 g Wasser	-	-	-	-	400	
			385	130	1 765	
<u>erhalten</u>						
530 g Salz	21,8 % Na <sub>2</sub> O	20,8 % SiO <sub>2</sub>			57,4% H <sub>2</sub> O	Verh. 0,96
1,34 l Mutterlauge	10,0 % "	1,48 % "			30° B6	

2.) Ansatz.

angewendet	Na <sub>2</sub> O %	SiO <sub>2</sub> %	Na <sub>2</sub> O g	SiO <sub>2</sub> g	H <sub>2</sub> O g	
1207 g Mutterlauge (v.l. Ansatz)	18	1,48	217	17,9	972,1	
430 g Wasserglas 30° B6	8	26	34	114	282,0	
550 g Natronlauge	25	-	137,5	-	412,5	
108 g Wasser	-	-	-	-	108,0	
			388,5	131,9	1774,6	



erhalten:

430 g Salz    22,5 %  $\text{H}_2\text{O}$     20,9 %  $\text{SiO}_2$     56,6 %  $\text{H}_2\text{O}$     Verh. 0,93  
 1 550 cm<sup>3</sup> Mutter-  
                   lauge    17,5 %                    2,3 %                    28° B $\phi$

Aus den beiden Versuchen sieht man, dass bei Wieder-  
 Verwendung der Mutterlauge ohne Zusatz von festem  
 Natrium durch Vermehrung der Lösungs-Menge die  
 Ausbeute an kristallisiertem Produkt geringer wird.

Das Metasilikat wird je nach der Kristallisationsdauer  
 mehr oder weniger grob kristallisiert erhalten (siehe  
 Lichtbild .)



Nr. 2732

Krisit W. R. 16 Vergr. 80 x

H. W. B. des.

REEL NO 281-J

End of Item

No 101