

REEL NO 281-J

Start of Item

No

102

Abteilung 51  
Dr. Woldes / Low.  
5. 7. 1937.  
5 Bz.

*h*

Herren Dir. Dr. Riehl/Dr. Reggeli n  
Dr. Lange  
Dr. Jacobi  
Dipl.Ing. HHökel  
Dr. Woldes

A394

DEUTSCHER PATENT

2480

102

Tätigkeitsbericht  
-----  
April - Juni 1937.

U e b e r s i c h t :

I. Peroxyd

- 1.) Perkarbonat
- 2.) Persulfat-Elektrolyse
- 3.) Schmidt'sche Destillation ( Anm. S 108 069 )
- 4.) Kühlflüssigkeit für Kälte-Anlage
- 5.) Perborat-Elektrolyse.

II. Wasserglas :

1. ) Traxfarben
- 2.) Metasilikat.

I. P e r o x y d .

1.) Perkarbonat.

a.) Herstellung von Natrium-Perkarbonat aus Natrium-Superoxyd.

In verschiedenen Patenten der Degussa ist die Herstellung von Natrium-Perkarbonat aus Natrium-Superoxyd und Bicarbonat beschrieben. Im Zusammenhang mit den Arbeiten zur Einrichtung einer Perkarbonat-Fabrikation sollte auch dieses Verfahren im Laboratorium noch einmal nachgeprüft werden.

Nach den Angaben in dem D.R.P. 482 998 ( Scheideanstalt 1918 ), wurde  $\text{Na}_2\text{O}_2$  in Eiswasser gelöst, Magnesium-Silikat und Wasserglas als Stabilisatoren hinzugefügt und dann  $\text{NaHCO}_3$  in äquivalenter Menge eingeführt. Die Mischung wurde nach einiger Zeit nahezu fest und konnte in dünner Schicht ausgebreitet an der Luft getrocknet werden. Auf diese Weise wurden Produkte mit 3 1/2 - 4 % akt.  $\text{O}_2$  erhalten. Die Ausbeute an akt.  $\text{O}_2$  betrug 75 - 87 %. Die Haltbarkeit dieser Mischungen war ausserordentlich schlecht; in 2 Wochen nahm der  $\text{O}_2$ -Gehalt um ~ 6 % ab, dies entspricht einer Zersetzung von ~ 150 % im Jahr

Durch Änderung des Zusammenmischens, der Arbeitstemperatur oder der Trocknung sowie durch Zusatz von Stabilisatoren, wurde keine Verbesserung der Haltbarkeit erzielt.

Das Ergebnis stimmt mit den früheren Erfahrungen überein. Es wurde deshalb dieses Verfahren nicht mehr weiter bearbeitet.

b.) Perkarbonat-Herstellung durch Zersthüben von Lösungen.

Beim Versprühen von Perkarbonat-Lösungen im Welter-Turm bei 80 - 100° C, traten durch Zersetzung des Wasserstoff-Superoxyds sehr grosse Verluste ( bis zu 90 % ) an akt.  $\text{O}_2$  auf.

Es ist zu erwarten, dass durch Arbeiten im Vakuum die Verluste geringer werden. Die bisherigen Versuche im Laboratorium scheiterten daran, dass in kurzer Zeit die Düsen immer wieder verstopft waren. Es ist beabsichtigt, die Versuche mit etwas grösseren Düsen in einem 2 - 3 m hohen Vakuum-Turm fortzusetzen.

c.) Stabilisierung von Natrium-Perkarbonat.

Bei der Herstellung des Perkarbonats werden als Stabilisatoren Mg-Silikat und Wasserglas verwendet. Es wurde nun untersucht, ob durch Zusatz von 0,1 - 1 % p- Amidophenol oder Harnstoff eine bessere Haltbarkeit erzielt wird. Die Versuche brachten keinen Erfolg. Durch die genannten Zusätze wurde auch die Haltbarkeit von Perkarbonat in Persil-Mischungen nicht verbessert.

Die Versuche werden noch mit anderen Zusätzen ( z. B. organ. Kolloiden, Oxy-Säuren u. ähnl. ) fortgesetzt. Es soll weiter untersucht werden, welche Haltbarkeit das Perkarbonat in Persil-Mischung mit wasserwärmer Seife zeigt.

d.) Perborat-Fällung aus Perkarbonat-Mutterlauge.

Bei der Herstellung von Perkarbonat aus Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd und Soda bleiben entsprechend der grossen Löslichkeit des Perkarbonats noch beträchtliche Mengen in der Mutterlauge. Durch Verwendung dieser Mutterlaugen im Kreisprozess werden schlecht kristallisierte Produkte erhalten, welche sich in grossem Maassstab nur schwierig weiter verarbeiten lassen .

Es wurde daher im Laboratorium untersucht, auf welche Weise das Wasserstoff-Superoxyd dieser Mutterlaugen als Perborat gefällt werden kann.

Bei den ersten Versuchen wurde direkt fester kristallisierter Borax in die Mutterlauge eingetragen und einige Zeit unter Kühlung gerührt. Hierbei wurden bis zu 64 % des vorhandenen Wasserstoff-Superoxyds als mines Perborat gewonnen.

Durch Verwendung von alkalischer Metaborat-Lösung, wurde die Fällung wesentlich verbessert. Die Ausbeute betrug 80- 90 %, das erhaltene Perborat enthielt nur unbedeutende Verunreinigungen an Soda und Chlornatrium.

Die Uebertragung dieses Verfahrens in den Betrieb liess sich ohne Schwierigkeiten durchführen.

e.) Perkarbonat-Betrieb in Abt. 45/7.

( Siehe auch die Sonderberichte vom 14. IV, 4. V., 5. VI., und 30.VI.)

Das Verfahren zur Herstellung von Perkarbonat ist so weit ausgearbeitet, dass seit 24. Mai die laufende Produk-

tion in Betrieb genommen wurde. Mit der vorhandenen Anlage können monatlich 65 ts Perkarbonat hergestellt werden.

Die Gewinnung von Perborat aus den anfallenden Mutterlaugen wird nun ebenfalls fortlaufend durchgeführt.

f.) Geplante Perkarbonat-Versuche :

Es soll zunächst untersucht werden, ob die Herstellung des Perkarbonates mit gelöster und fester Soda in einem kontinuierlichen Ausrühr-Verfahren nach Art der kontinuierlichen Persulfat-Umsetzung von Abt. 45/2 durchgeführt werden kann.

Weiter soll die Perkarbonat Herstellung durch Zerstäubung oder Destillation von Lösungen im Vakuum versucht werden.

2.) Persulfat - Elektrolyse.

Es sollte ermittelt werden, ob für die stark schwefelsauren Persulfat-Elektrolyten, wie sie das Schmidt'sche  $H_2O_2$ -Destillations-Verfahren braucht, die Elektrolyseure unserer Pietsch-Anlagen geeignet sind.

Im Anschluss an die früheren Untersuchungen ( siehe Tätigkeitsbericht 7. April 1937, S. 3 - 6 ) wurden im Laboratorium noch folgende Elektrolyse-Versuche durchgeführt.

- a) Versuche mit verschiedenen Stromkonzentrationen.
- b) Versuche mit konz. Elektrolyten nach Schmidt.
- c) Versuche mit verschiedenen Diaphragmen-Wicklungen aus Asbest.

Die Versuche zeigten, dass in den Pietsch'scher Modell-Büchern durch eine Erhöhung der Strom- und Elektrolyt-Konzentration keine besseren Stromausbeuten erzielt werden. Bei den verschiedenen Asbest-Wicklungen wurden mit der normalen Wicklungsart, wie sie in Abt. 45/2 üblich ist, die günstigsten Spannungen und Stromausbeuten erhalten.

Eine genaue Aufstellung über diese Versuche ist schon in einem Bericht vom 21. 4. 1937 ( Besprechung vom 19. 4. 1937 ) gegeben worden.

### 3.) Schmidt'sche Destillation.

In der Deutschen Patentanmeldung von H. Schmidt, Amm. B. 1 08 069 vom 26. September 1935, ist ein "Verfahren zur Darstellung von Wasserstoff-Superoxyd" beschrieben, nach welchem die elektrolytisch gewonnenen Lösungen von Per-Verbindungen vor der Destillation durch Ausscheidung von Kristallen gereinigt werden. Bei dieser Kristallisation werden katalytisch zersetzend wirkende Verunreinigungen ausgeschieden und man erhält dann höhere Destillationsausbeuten an Wasserstoff-Superoxyd.

In der Anmeldung war bisher nur ein Beispiel zur Verarbeitung von Ammonpersulfat-Elektrolyten beschrieben worden. Um den ganz allgemein für elektrolytisch gewonnene Per-Verbindungen aufgestellten Patentanspruch aufrecht erhalten zu können, musste noch ein Beispiel mit Uberschwefelsäure-Elektrolyt gegeben werden.

Zu diesem Zweck wurden im Laboratorium Destillationsversuche mit Uberschwefelsäure durchgeführt.

#### a) Herstellung der Uberschwefelsäure.

Durch Elektrolyse einer 40 %igen Schwefelsäure (  $\rho = 1,315$  ) in einer Diaphragmen-Zelle mit Platin-Netz-Anode und einer gekühlten Bleischlange als Kathode, wurde eine Lösung mit 130 - 160 g/l  $H_2SO_8$  erhalten. Die Stromausbeute betrug 48 - 59 %.

#### b.) Destillations-Versuche.

Die Destillation der Uberschwefelsäure-Lösungen wurde in 2 hintereinander geschalteten, ganz schwach geneigt aufgestellten Kugelkühlern durchgeführt, deren Mäntel mit Dampf geheizt waren. Der erste Kühler diente zur Vorverseifung, vor den 2. Kühler wurde der Lösung Wasser zugesetzt. Die Destillation wurde bei einem Druck von 24 mm Quecksilber und mit einem Temperatur-Gefälle von 100 - 40° durchgeführt.

Bei Vergleichsversuchen mit verschiedenen Lösungen wurden folgende Destillations-Ausbeuten an akt.  $O_2$  erhalten:

mit <u>frischem</u> Elektrolyten	86,7 %
mit <u>verunreinigten</u> Elektrolyten (Zusatz v. 0,1 g/l Mn)	78,95 %
mit verunreinigten Elektrolyten (Zusatz v. 0,1 g/l Mn)	
<u>nach Füllung v. BaSO<sub>4</sub> (Zusatz v. 1g/l Ba(OH)<sub>2</sub>)</u>	
und Abfiltrieren des Niederschlages	87,8 %
mit verunreinigten Elektrolyten (Zusatz v. 0,1 g/l Mn)	
<u>nach Füllung von K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (Zusatz v. 10 g/l KHSO<sub>4</sub>)</u>	
und Abfiltrieren der Kristallfüllung	87,2 %

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass die verunreinigten Peroxynitrosulfure-Lösungen nach der Abscheidung ( und Filtration ) von Kristall-Füllungen bei der Destillation wieder hohe Peroxyd-Ausbeuten liefern. Die Versuche wurden zur Ausarbeitung eines Patentbeispiels verwertet. (siehe Aktenvermerk Dr. P. vom 10. 5. 37.)

#### 4.) Kühlflüssigkeit für Kälte-Anlagen.

Zur Ergänzung der früheren Korrosions-Versuche (siehe Tätigkeitsbericht vom 7. 4. 1937, S. 7 ) sollte die Wirkung von Dixolin-Lösung auf verschiedene Metalle in einem Dauer-Versuch festgestellt werden.

Zu diesem Zweck wurden Metallbleche in einem verschlossenen Eisenkasten isoliert aufgehängt und mittels einer Autokühler-Pumpe dauernd Dixolin-Lösung umgepumpt. Das Dixolin ( Tetrahydrofurfuryl-Alkohol mit 1 % Edel-Lorolamin und 0,1 % Mercaptobenzothiazol ) war 2 : 3 mit Wasser verdünnt. Die Temperatur wechselte zwischen 20 + 30° C. Nach 2 - monatlicher Versuchsdauer wurden folgende Veränderungen festgestellt :

Lösung	Aussehen	$P_H$ -Wert	Leitfähigkeit l/ohm, cm
frisch	schwach getrübt gelbl. gefärbt	7,2	$0,45 \times 10^{-4}$
nach Gebrauch	unverändert	8,1	$1,76 \times 10^{-4}$

  

Metall	Aussehen	Gewichts-Änderung in mg/100 cm <sup>2</sup> Oberfläche
Eisen	unverändert	+ 0,6
Messing	fast unverändert	- 21,7
Kupfer	ganz schwach ange- trotzt	- 40,5
Kombination Eisen-Kupfer	Eisen unverändert Kupfer schwach mattiert	- 58,0

Man sieht also, dass auch nach längerer Verwendung bei gewöhnlicher Temperatur und unter Luftabschluss keine wesentlichen Veränderungen auftreten. Die Lösung zeigt einen ganz geringen Anstieg in  $P_H$ -Wert und Leitfähigkeit, welche auf Verunreinigungen in der Pumpe zurückgeführt werden müssen. Der Metall-Angriff ist nur sehr gering; Eisen bleibt vollständig unverändert und die bei Kupfer sowie Messing festgestellten Gewichtsabnahmen bedeuten für die praktische Verwendung keine Gefahr.

Es kann demnach das Dixolin an Stelle von Glycerin-Lösungen als Kühlsole in Kälte-Anlagen verwendet werden.

Einer Verwendung in eigenen Betrieb steht jedoch vorerst der hohe Preis im Wege. Auf Anfrage bei den Deutschen Hydrier-Werken, wurde uns der Tetrahydrofurfuryl-Alkohol mit RM 1,95/kg angeboten. Bei diesem Preis würde eine Füllung für die neue Kälte-Anlage in Abt. 45 RM 9 100,- kosten (gegenüber RM 2 215,- mit Glycerin). Es wurde daher beschlossen, vorerst kein Dixolin hierfür anzuschaffen.



### 5.) Perborat - Elektrolyse :

Die Ende Dezember 1936 ins Versuchsbad eingesetzten Elektrodenblöcke mit hafttaxierten Al-Elektroden ( siehe Tätigkeitsbericht vom 7. 4. 1936, S. 9 ) wurden nach mehrmaligen Zwischenreparaturen am 23. Mai 1937 endgültig ausgebaut.

Von den mit Zink-Nippeln ausgerüsteten 18 hafttaxierten Al-Rahmen sind nur 4 Stück vollständig unbeschädigt geblieben :

R 8 : mit D 98 hafttaxiert, feilenartig aufgerauht,  
ohne Glasperlen

W 11, W 12, W 16 ; mit Z 130 hafttaxiert, aufgehackt,  
mit Glasperlen.

Die übrigen waren sämtlich mehr oder weniger stark beschädigt. Die stärksten Zerstörungen traten an dem Rahmen selbst ( Schaft, Schaft-Ende und untere Querverbindung ) auf. Die Platin-Zuführungen und Zink-Nippel waren dagegen nur sehr wenig angegriffen worden.

Es bestätigt sich also neuerdings, dass an hafttaxierten Al-Elektroden auch bei sorgfältigster Behandlung sehr leicht Zerstörungen auftreten.

In das Versuchsbad wurden 6 neue Blöcke der gleichen Bauart eingebaut, wie sie später für die Neu-Anlage verwendet werden. Die Kathodenblöcke wurden nach unseren Angaben von der Firma Rafawa, Düsseldorf hergestellt. Die Anoden-Rahmen aus glattem 25 - mm - Rundzink wurden mit Hafttax Z 130 in der üblichen Weise überzogen. Die Platin-Zuführungsdrähte zu den Platin-Netzen sind mit den üblichen Jaolier-Perlen aus Glas versehen.

Das Bad wurde mit den neuen Elektroden-Paketen am 28. Mai in Betrieb genommen und läuft seit dieser Zeit ohne Störung. Die Badspannung beträgt mit voller Belastung ( 10 800 Amp. )

Bei Beginn der Elektrolyse 5,7 + 5,8 Volt

Kurz vor dem Ablassen des Elektrolyten 6,1 + 6,2 Volt.

Die Stromausbeute stieg in den 5 Wochen von 57,9 % bis auf 58,7 % an.

## II. Wasserglas.

### 1.) Traxfarben.

Gemeinsam mit Herrn Dr. Keidel von der Kali-Chemie, wurde eine grosse Reihe von Anstrichen mit Farben von der Kali-Chemie durchgeführt. Die Anstriche sollten vor allem dazu dienen, die Haltbarkeit dieser Farben in Trax-Anstrichen nachzuprüfen. Ausserdem wollte Herr Dr. Keidel einen Ueberblick über die hier möglichen Farb-Tönungen geben.

Die genaueren Angaben über diese Versuche sind in einem Bericht vom 31. Mai zusammengestellt worden.

### 2.) Metasilikat.

In einer amerikanischen Patent-Anmeldung vom 14. 1. 1937 beschreibt die Philadelphia Quartz Co ein Verfahren zur Herstellung von Metasilikat aus Soda und Sand durch Sintern bei Temperaturen unter dem Schmelzpunkt.

Das Verfahren war zunächst in einem Drehrohr-Ofen von Abteilung 51 nachgeprüft worden ( Siehe Berichte von Dr. Jacobi ). Hierbei hatte sich gezeigt, dass die Bildung von Metasilikat aus Sand-Soda-Gemisch schon bei Temperaturen weit unter dem Schmelzpunkt erfolgt.

Es wurden nun einige Versuchsreihen im Laboratorium durchgeführt, bei welchen kleine Portionen des Sand-Soda-Gemenges in Nickel-Tiegeln auf bestimmte Temperaturen erhitzt und dann untersucht werden. Auf diese Weise wird ein Einblick in den Reaktionsverlauf dieser Metasilikat-Bildung gewonnen.

An Hand der vorliegenden Versuchsergebnisse kann gesagt werden, dass die Reaktion zwischen 800 und 850° stark einsetzt.

Nach Beendigung der Versuche wird darüber gesondert berichtet.

*Heldes.*

REEL NO 281-J

End of Item

No

102