

REEL NO 281-J

Start of Item

No 103

Abteilung 51
Dr. Welden / Low.
6.10.1937.
6 Nr.

Herrn Dir. Funck
Dir. Dr. Rieh/Dr. Reggelin
Dr. Lange
Dr. Jacobi
Dipl. Ing. Häckel
Dr. Welden

A393

2489

103

Handwritten initials

Handwritten mark

Tätigkeitsbericht.

Juli - September 1937.

U e b e r s i c h t :

- I. Peroxyd.
 - 1.) Perkarbonat
 - 2.) Schmidt'sche Destillation (DRP. Ann. Sch. 107 364)
 - 3.) Haftax - Anoden.

- II. Zucker - Reduktion.

I. Peroxyd :

2490

1.) Perkarbonat.

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

Hierüber wurde gesondert berichtet am 22. Juli und 13. September 1937.

b.) Verhalten beim Erhitzen.

Bei der Herstellung des Perkarbonates in Abt. 45/7 traten zuweilen Produkte mit sehr niedrigem Na_2O_2 -Gehalt auf ohne dass beim Ausröhren und Schouldern des Salzes ein Fehlen vom normalen Fabrikationsgang zu beobachten wäre. Die Ursache dieser Abweichungen muss daher im Trocknungsprozess gesucht werden. Um hierin näheren Einblick zu gewinnen, wurde folgende Untersuchung im Laboratorium durchgeführt.

Trockenes Perkarbonat wurde in Porzellantiegeln in einen elektrischen Trockenschrank 1 - 24 Stunden lang auf gleichbleibenden Temperaturen erhitzt und nach bestimmten Erhitzungszeiten jeweils der Gehalt an H_2O_2 und Na_2CO_3 festgestellt.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist im folgenden Schaubild dargestellt. Man sieht daraus, dass schon bei $60 - 70^\circ \text{C}$ nach 24 Stunden der H_2O_2 -Gehalt merklich abnimmt. Ueber 80°C tritt diese Abnahme schon nach kürzerer Zeit stark in Erscheinung.

Dannach wird im Betrieb niedrigprozentiges Perkarbonat erhalten, wenn das Produkt zu lange in der Trockentrommel bleibt. Dies ist der Fall, wenn in den Trockner zu viel eingefüllt wird. Das feuchte Salz bückt dann in der heißen Zone fest und kann erst nach längerem Erhitzen durch Klopfen wieder herausgebracht werden.

c.) Verbesserung der Haltbarkeit des Perkarbonats in Mischungen.

d. mit wasserfreiem Natriumsulfat

nach DRP. Ann. M. 128 536 (Anderson).

In dieser Patent-Anmeldung ist ein Verfahren beschrieben, nach dem das Wasser in dem Reaktionsgemisch aus Soda und Wasserstoffsuperoxyd durch Zusatz von wasserfreiem Natriumsulfat gebunden wird. Das Musserlich trocken ausseh-

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$

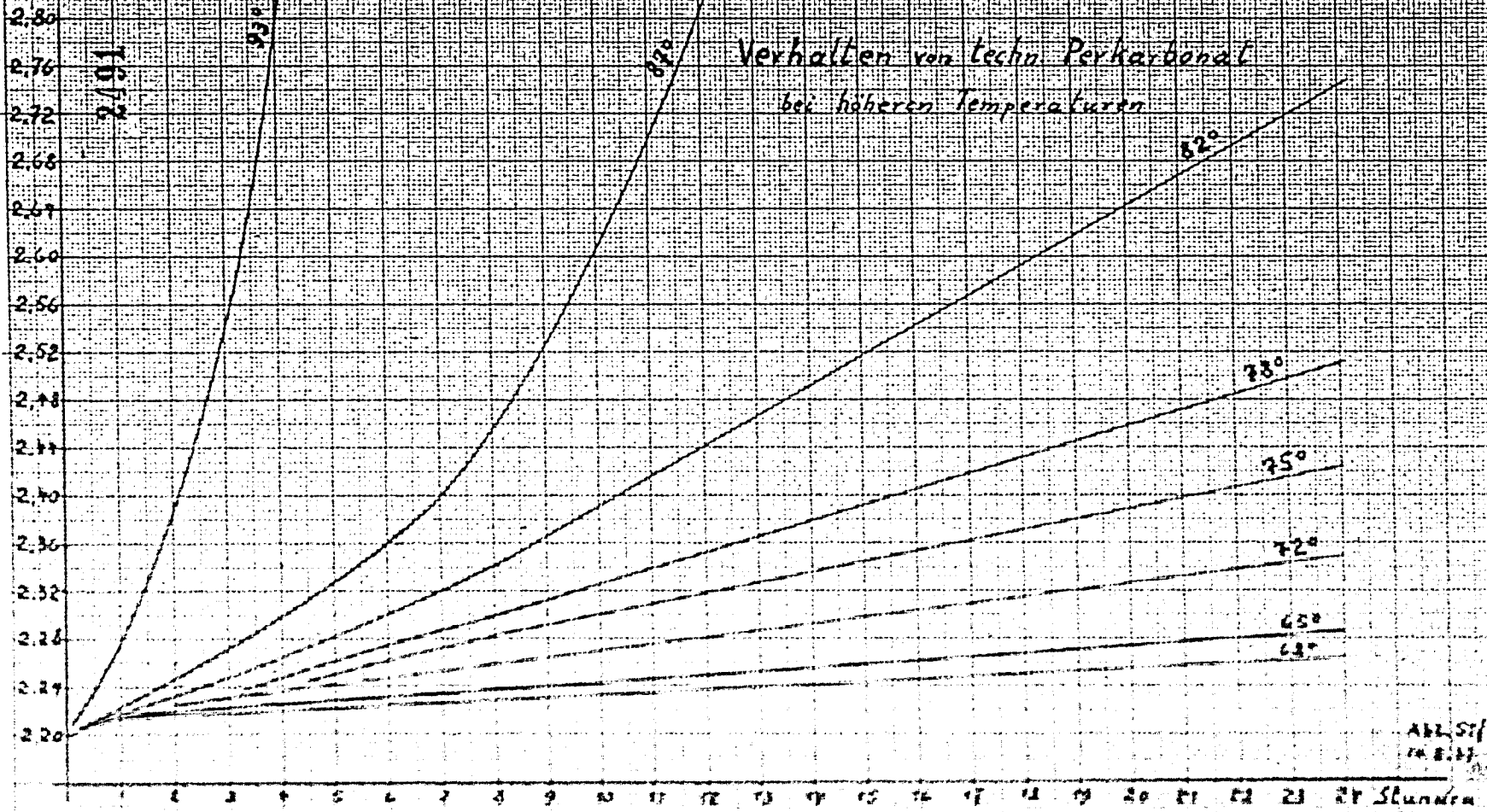


Abb. 57/1
19. 8. 23

de Mischprodukt soll dann durch Trocknen in einem warmen Luftstrom wieder vollständig entwässert werden.

Bei der Nacharbeitung der in dem Patent angegebenen Beispiele wurde festgestellt, dass gleich nach dem Zusammenmischen und Trocknen an der Luft 20 + 30 % des angewandten Wasserstoff-Superoxyds zersetzt waren. Nach 3 Monaten enthielten die Mischungen nur mehr 2 - 7 % H_2O_2 . Der Verlust an aktivem Sauerstoff betrug demnach 60 % bis nahezu 100 %.

B. mit wasserarmer Seife.

nach DRP Anm. Sch. 104 454 (Schlotterbeck).

Nach diesem Patent wird ein haltbares Waschmittel mit Alkaliperkarbonat erhalten, wenn man die Mischung aus möglichst wasserarmen Bestandteilen herstellt. Die Mischung soll vorzugsweise höchstens 5 - 10 % Wasser enthalten.

Zur Nachprüfung wurden vergleichsweise Mischungen von Perkarbonat mit normalen Omag-Seifen-Pulver und mit einem möglichst wasserfreien Seifen-Pulver hergestellt, in der Klinikammer von Labor 3 b längere Zeit gelagert und der Sauerstoff-Gehalt in bestimmten Zeitabschnitten festgestellt:

Zusammensetzung der Seifen-Pulver.

	normal %	trocken %
Seife	38,6	46,4
Soda	16,3	19,6
Omag	16,3	19,6
Na-Bio.	5,7	6,9
Hg-Sil	3,1	3,8
Rest (Wasser)	20,0	3,7

Haltbarkeit i. d. Klinikammer Lagerzeit :	Perill aus Trockenseifen- pulver n. Per- karbonat 13,5 Rest-Sauer- stoff in %	Vergleich Perkarbonat Omag-Perill bezogen auf	Vergleich Perborat Omag-Perill den Anfangswert = 100 %.
---	--	--	---

1 Woche	78	74	97
2 Wochen	23	62	97
3 "	13	52	94
4 "	10	28	92
5 "	5	23	93
6 "	2	8	92
7 "	3	3	92
8 "	nicht	2	90
9 "	mehr	1	91
10 "	untersucht	0,7	90

Es wurde also durch Verwendung von wasserarmen Zusatzstoffen keine bessere Haltbarkeit des Perkarbonates in Persil-Mischung erreicht.

mit Kolloid-Stoffen :

Durch Zusatz von Zell-Kleister, Kleister 341 (von Dr. Kühler) oder Glutolin wurde keine Stabilisierung des Perkarbonates erzielt.

d.) Herstellung von Perkarbonat durch kontinuierliches Ausrühren.

Es sollte im Laboratorium untersucht werden, ob die Herstellung des Perkarbonates durch Kristallisation aus Lösungen kontinuierlich durchgeführt werden kann.

Für die Versuche wurden zwei Ueberlauf-Gefässe von 2 bzw. 3 Lit. Inhalt verwendet. In dem kleineren Gefäss wurde Wasserstoff-Superoxyd- und Soda-Lösung bei 15 - 16° C zusammengedrührt. Das Gemisch floss in den zweiten Behälter über, in welchem auf 10° - 0° gekühlt und feste Soda (mit Kochsalz) eingerührt wurde.

Zu einem Ansatz wurde verwendet :

- 200 g H₂O₂ in 500 cm³ Lösung
 - 204 g Na₂CO₃
 - 27 g Wasserglas
 - 5 g Magnesium-Silikat-Paste
- } in 1 000 cm³ Lösung.
- 140 g Na₂CO₃ calc.) vermischt.
 - 140 g NaCl)

Diese Mengen wurden in 1 - 2 Stunden durchgesetzt. Aus dem Ueberlauf des 2-ten Rührbehälters wurde ein Salz gewonnen, welches nach dem Trocknen 27,5 - 30,1 % H₂O₂ (= 63 - 69 % Na₂O₂) enthielt. Das Salz war ausserordentlich fein kristallisiert ausgefallen und liess sich nur sehr schwer von der Mutterlauge trennen.

Durch Anwendung anderer Mischungsverhältnisse (mit H₂O₂-Überschuss) oder ^{anderer} Rühr- bzw. Durchlauf-Zeiten wurden keine grösseren Kristalle erhalten.

Bei allen diesen Versuchen wurde starke Schaumbildung beobachtet und es war dadurch unmöglich eine Ausbeute zu bestimmen. Nach unseren Erfahrungen bei den Produktions-Versuchen in Abt. 45/7 tritt solche Schaumentwicklung besonders dann auf, wenn die Kühlung nicht gleichmässig und stetig durchgeführt wird. Diese Bedingung kann bei der

Durchführung eines fliessenden Kristallisations-Verfahrens in einem Rührgefäss mit kleinen Mengen nur schlecht eingehalten werden. Zu diesem Zweck müssten Versuche in grösserem Maassstabe, mit wenigstens 100 Lit. stündlichem Durchsatz, durchgeführt werden. Da hierfür in der Versuchs-Abteilung keine Gelegenheit ist und in Abt. 45 wegen grosser Bau-Arbeiten gegenwärtig ebenfalls keine Möglichkeit zu diesen Versuchen besteht, musste die Fortsetzung derselben zunächst zurückgestellt werden. Es sei hier nur noch darauf hingewiesen, dass vielleicht hier an Stelle eines Rühr-Gefässes eine Kristallisier-Wioge oder ein Rohr-Kristallisator verwendet werden kann.

e.) Gewinnung von Perkarbonat durch Eindampfen.

Um bei der Perkarbonat-Fabrikation den Anfall von Mutterlaugen ganz zu vermeiden, soll untersucht werden, ob durch Eindampfen entsprechender Mischungen aus H_2O_2 und Soda das Perkarbonat vollständig als trockenes Pulver erhalten werden kann.

Es wird gegenwärtig versucht :

i) das Eindampfen in Vakuum mit einem Vakuum-Walzen-Trockner.

j) das Versprühen im grossen Welter-Turm. (ohne Vakuum).

Da die Versuche noch nicht abgeschlossen sind, wird über die Ergebnisse später gesondert berichtet.

2.) Schmidt'sche Destillation :

Nach dem Verfahren der Osterreichischen Patent-Anmeldung A 2601/37 (nach DRP Anm. Schm. 107 364) soll die Aufarbeitung von Lösungen von Perverbindungen in der Weise durchgeführt werden, dass die Destillation vor Erreichung der Höchstkonzentration der Destillationsrückstände abgebrochen wird und aus diesen Rückständen die restlichen aktiven Sauerstoff enthaltenden Anteile als Persalze zur Kristallisation gebracht werden.

Da der Prüfer ein Ausführungsbeispiel mit Uberschwefelsäure verlangt, sollten durch Laboratoriums-Versuche die Unterlagen hierfür geschaffen werden. Die Destillationen wurden in einem schwach geneigten Kugelkühler durchgeführt, dessen Mantel mit Dampf geheizt war. Die Ausgangslösungen wurden

durch Elektrolyte in der üblichen Weise hergestellt.

Bei den Vergleichsversuchen mit verschiedenen Lösungen und Destillationsgeschwindigkeiten wurden die folgenden Destillations-Ausbeuten an aktiven O_2 - Verbindungen erhalten.

Destillations-Versuche zur Schmidt'schen Anmeldung
mit unterbrochener Destillation (DRP. Ann. Sch. 107 364).

Vers. Nr.	verwendet			erhalten						
	je 1/2 lit. Elektrolyt	Destill. Zeit Min.	Destillat. u. versieft	Rückstand			Verlust %			
				g O akt. als H ₂ O ₂	Ausb. %	g O akt. als H ₂ S ₂ O ₈			g O akt. als H ₂ SO ₅	Ausbaute %
1	H ₂ S ₂ O ₈	60 akt.	120	2,16	82,7	0,02	0,15	6,5	10,8	
2	"	"	105	2,58	87,2	Spur	0,11	3,7	9,1	
3	"	"	135	2,17	78,7	0,09	0,22	11,2	10,1	übergeläufig
4	"	"	135	2,44	87,2	0,01	0,20	7,5	5,3	
5	"	"	75	1,90	69,9	0,02	0,66	25,0	5,1	
6	"	"	75	3,32	75,7	0,24	0,29	12,2	12,1	übergeläufig
7	"	"	90	2,73	82,2	0,00	0,19	5,7	12,1	
8	"	"	65	4,39	82,9	0,01	0,38	7,4	9,7	
9	"	"	65	4,42	87,0	0,00	0,49	9,7	3,3	
10	"	"	30	4,00	68,6	0	1,19	20,4	11,0	
11	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	"	60	4,58	66,1	0,1	1,41	21,9	12,0	starkes Schäumen
12	"	"	65	5,59	80,7	0	1,09	15,7	3,6	
13	"	"	30	3,70	63,4	0,12	1,81	33,1	3,5	starkes Schäumen
14	"	"	30	4,36	81,0	0	0,02	17,1	1,0	

11 (150 g) ...
12 ...
13 ...
14 ...

Bei allen diesen Destillationen waren im Rückstand nur ganz geringe Mengen Ueberschwefelsäure unverseift zurück geblieben, der Rest bestand nahezu vollständig aus Caro'scher Säure. Es ist also hier eine Fällung des Restsauerstoffes als Persals, wie sie in dem Patentanspruch niedergelegt ist, nicht durchführbar.

Die Abweichung der Versuchsergebnisse von den früheren Patentangaben erklärt Schmidt durch unterschiedliches Arbeiten der Destillation im Laboratoriums-Apparat beim Vergleich mit der Anordnung in der Betriebs-Apparatur.

Nun brachten aber auch die letzten Versuche, (Nr. 15, 16 und 17) welche nach Rücksprache mit Herrn Schmidt teils mit einem glatten Destillationsrohr teils mit höheren Temperaturen durchgeführt wurden, genau dieselben Ergebnisse : $H_2S_2O_8$ war nicht mehr oder nur zu einem geringen Anteil im Rückstand enthalten.

Diese Feststellung steht im Einklang mit der allgemein bekannten und in unseren früheren Versuchen immer wieder beobachteten ausserordentlich schnellen Aufspaltung der $H_2S_2O_8$ zu H_2SO_5 . Mit Persulfat-Salzen liegen die Verhältnisse etwas günstiger.

Auf Grund dieser Ergebnisse wurde im Einvernehmen mit Herrn Schmidt, diese österreichische Patent-Anmeldung in der Weise abgeändert, dass der Patent-Anspruch auf die Verwendung von Persulfaten eingeschränkt wird.

3.) Haftax-Anoden.

a) Für Forborat-Elektrolyse :

Die hafttaxierten Zink-Rahmen sind seit Ende Mai ohne Störung in Betrieb. In den letzten Wochen wurden zwar an einigen Nippeln geringe Anfressungen festgestellt, doch blieben diese lokalisiert und griffen nicht weiter um sich.

Herr Dr. Lange / Pratteln, berichtete bei seinem letzten Besuch, dass seine Versuche mit hafttaxierten Aluminium-Elektroden auch keine guten Ergebnisse gezeigt hatten.

b) Für Persulfat-Elektrolyse :

Die in Persulfat-Betriebsbad No. 29 seit April 1937 eingebauten 2 Blöcke mit je 11 hafttaxierten Al-Elektroden (siehe Tätigkeitsbericht vom 7. April 1937 S. 11) wurden im September ausgebaut. Der Haftax-Bolag war mit einer Ausnahme überall vollständig aufgeplatzt und die Nippel-Verbindungen zu den Platinstegen waren vollkommen zerstört.

Weitere Versuche scheinen demnach hiermit zwecklos zu sein.

II. Zucker- Reduktion.

Die in einigen Patent-Anmeldungen der Atlas-Powder Co. (A.P. 162 361, A.P. 1 712 951 und 1 712 952) beschriebene Herstellung von 6-wertigen Alkoholen (Mannit und Sorbit) durch elektrolytische Reduktion von Zuckern in wässriger Natriumsulfat-haltiger Lösung vermittels Quecksilber-Kathoden soll nachgeprüft werden.

Bei den bisherigen Versuchen wurde festgestellt, dass die Reduktion lediglich durch das gleichzeitig entstehende Na-Amalgam erfolgt. Es ist deshalb günstig, den Strom zeitweise auszuschalten, bis sich das vorhandene Na-Amalgam wieder umgesetzt hat. Die Reduktion der letzten Anteile geht naturgemäss sehr langsam von statten.

So war beispielsweise eine Lösung von 100 g Glukose in 950 g Wasser (+ 50 g Na_2SO_4) nach 5-tägiger mehrmals unterbrochener Elektrolyse (2,5 Amp. 6 - 8 Volt) zu 95 % reduziert.

Die Versuche werden noch fortgesetzt.

Heides.

REEL NO 281-J

End of Item

No

103