

REEL NO 281-J

Start of Item

No

105

Abteilung 51  
Dr. Weldes / Low.  
22.2.1939.  
5 Ex.

A 388  
Herrn Dir. Dr. Riehl/Dr. Reggelin  
Dr. Lange  
Dr. Jacobi  
Dr. Weldes  
1 Reserve.

2508

## Tätigkeitsbericht

Juli - Dezember 1938.

### 1. Persulfat-Elektrolyse.

Im Anschluss an die Betriebsversuche in der Schmidt-Anlage ( Abteilung 45/6 ) wurden folgende Untersuchungen im Laboratorium durchgeführt.

#### 1. Diaphragmen.

Die Versuche mit verschiedenen Diaphragmen-Materialien wurden fortgesetzt. Es wurden verwendet : Glasgespinste, Flexolith ( d. i. ein polymeres Acrylsäure-Produkt ) und poröses Porzellan. (Siehe auch Bericht Dr. Weldes vom 11. Juli 1938 über " Wasserstoffsperoxyd ".) Am günstigsten verhielten sich bisher die porösen Porzellan-Massen P 28 b und P 26 b von der staatlichen Porzellan-Manufaktur Berlin. Bei Bekanntwerden neuer Stoffe sollen diese Versuche fortgesetzt werden.

#### 2. Schmidt'scher Elektrolyseur.

Für diese Untersuchungen wurde eine Modellzelle mit ca. 0,6 Lit. Inhalt nach Angaben von H. Schmidt im Laboratorium zusammengestellt. Die Elektrolyse-Versuche wurden mit verschiedenen Anoden-Formen und -Größen durchgeführt. Es wurde bei gleichbleibender Stromdichte an der Anode mit verschieden hoher Badbelastung gearbeitet. Die Versuche ergaben, dass bei geeigneter Ausbildung der Elektroden eine höhere Belastung des Bades ohne wesentliche Spannungssteigerung möglich ist. Eine entsprechende Änderung der Elektroden soll an unserer Anlage in Abt. 45/6 erst bei weiterem Ausbau derselben durchgeführt werden.

(Siehe Ber.Dr.Weldes vom 12.9.38 Ub. "Wasserstoffsperoxyd")

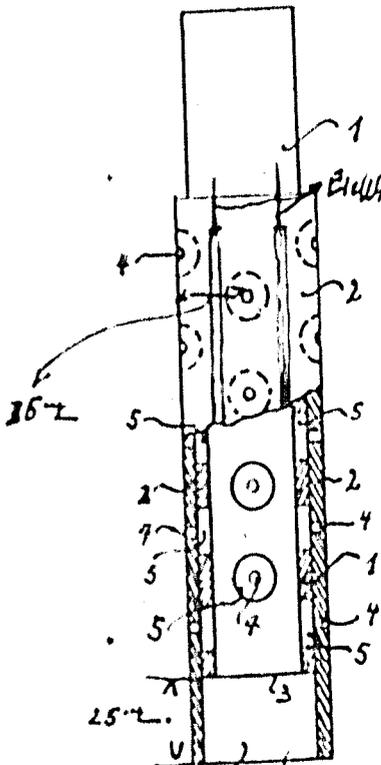
2509

Maasse bei meinen Versuchen:

$$5 = 17 \mu\text{m } \varnothing$$

$$4 = 1,5 \mu\text{m } \varnothing$$

$$2 = 40 \mu\text{m } \varnothing$$



Die können die Maasse  
auch ändern und die  
Frankstellen durch  
Widerstandsmessungen  
ermitteln.

offen oder seitliche Aus-  
nehmungen!

3. Diaphragmen-Elektrode nach Schmidt, Deutsche Pat.-Anm. Sch. 114 710.

In dieser Patent-Anmeldung beschreibt Schmidt eine mit dem Diaphragma fest verbundene Elektrode, welche Bohrungen und Aussparungen besitzt durch die der Elektrolyt ungehindert hindurchströmen kann. Die Bohrungen sollen so angeordnet sein, dass der elektrolytische Widerstand quer durch das Diaphragmen-Material geringer ist, als der Umweg über eine, freien Durchgang gewährende Öffnung (siehe Bild).

Wir prüften die von Schmidt gegebenen Unterlagen im Labor nach. Es zeigte sich, dass bei Verwendung eines Kohlerohres als Kathode keine befriedigenden Ergebnisse zu erzielen sind. Bei dieser Elektrolyse-Anordnung wurde Persulfat mit maximal 57 % Stromausbeute erhalten.

Nach Rücksprache mit H. Schmidt sollen nun Versuche mit einer Bleikathode in derselben Weise durchgeführt werden.

4. Elektrolyt-Messungen.

Es sollte geprüft werden, ob es möglich ist, den Verlauf der Persulfat-Elektrolyse durch Messung des Potentials oder der Leitfähigkeit im Elektrolyten zu bestimmen.

a) Potential-Messungen.

Die Potentiale wurden in der bekannten Weise an platinirtem Platin gegen eine Kalomal-Normal-Elektrode gemessen.

Der Elektrolyt enthält 167 g  $H_2SO_4$  und 220  $(NH_4)_2 SO_4$  in Liter. Es wurden nach Zusatz von Ammonpersulfat folgende Potentiale, bezogen auf Wasserstoff = 0, gemessen:

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ entspricht	Potential
$\text{H}_2\text{O}_2$ g/l	$E_h$ Volt
25	1,3511
30	1,3537
35	1,3545
40	1,3581.

Dennach sind die Potential-Unterschiede so gering, dass hierauf keine für den Betrieb geeignete Kontroll-Methode aufgebaut werden kann.

#### b. Leitfähigkeitsmessungen.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit der Wheatstone'schen Brückenhaltung unter Verwendung eines Triodometers als O-Instrument durchgeführt. Es wurden folgende spezifische Leitfähigkeiten bestimmt (Temp. 18° C.)

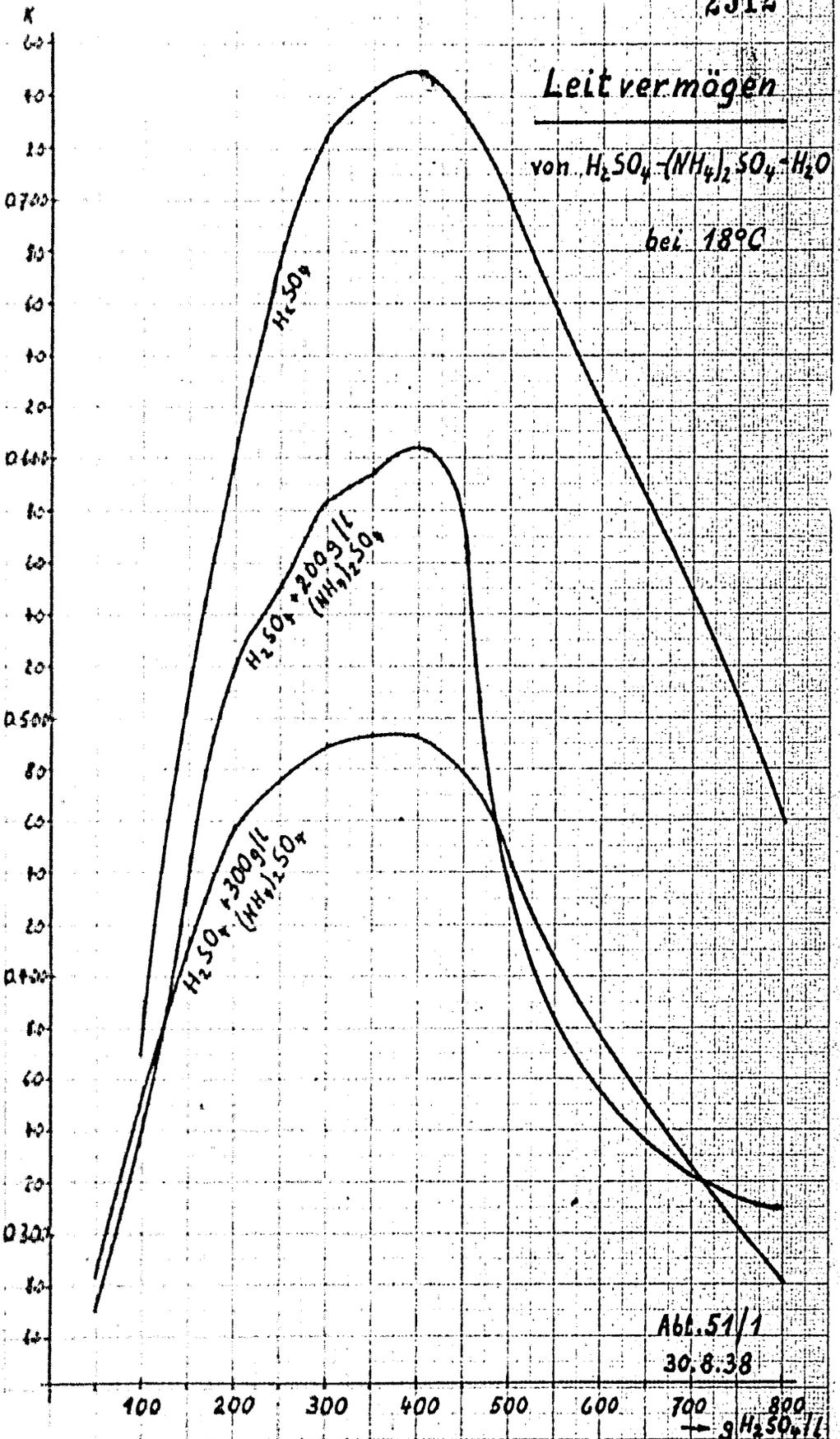
Anolyt (282 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  240 g/l  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )  $k=0,538$  -1  
 Katholyt (326 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  206 g/l  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) 0,578 "  
 Elektrolyt-Mischungen.

$\text{H}_2\text{SO}_4$ g/l	spez. Leitf. nach Zusatz von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		
	0 g/l	200 g/l	300 g/l
50	.....	0,273	0,284
100	0,375	0,344	0,354
150	.....	0,437	0,413
200	0,600	0,520	0,458
250	.....	0,551	0,475
300	0,726	0,584	0,490 (s. auch Schaubild)
350	.....	0,594	..... Maximum.
400	0,740	0,605	0,494
450	.....	0,566	.....
500	0,700	0,431	0,443
800	0,460	0,311	0,281

Leitvermögen

von  $H_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2O$

bei 18°C



Abt. 51/1

30.8.38

→ g  $H_2SO_4$  / l

Man sieht, dass unabhängig von dem Gehalt an Ammonsulfat, die beste Leitfähigkeit immer bei den Lösungen mit 350 - 400 g/l Schwefelsäure auftritt. Auch hier würden die während der Elektrolyse bei Titterschwankungen von 1 - 2 g  $H_2O_2$  auftretenden Änderungen des  $H_2SO_4$ -Gehaltes nicht genügen, um durch Leitfähigkeitsbestimmung eine Betriebskontrolle durchführen zu können.

## II. Perkarbonat,

Die Versuche zur Verbesserung der Haltbarkeit des Perkarbonates durch Zusatz von Stabilisatoren wurden fortgesetzt.

Als stabilisierende Zusätze wurden folgende organische Stoffe verwendet, welche mit Schwermetallen komplexe Verbindungen zu bilden vermögen :

2 u. 3. basische aliphatische Carbonsäuren und Oxy-carbonsäuren.

Aromatische Carbonsäuren u. Oxy-carbonsäuren.

Aminosäure und Amino-Verbindungen.

Mit Ausnahme der schon als Stabilisatoren bekannten Salicylsäure und p-Amidophenol brachte keiner der Zusätze eine wesentliche Verbesserung der Zersetzungs-Zahlen. Die Haltbarkeit dieser neu stabilisierten Perkarbonate in Persil-Mischung muss erst noch geprüft werden.

Ausserdem sind Versuche in Arbeit, um eine Stabilisierung von Perkarbonat durch Ueberziehen mit einem wasserabstossenden Häutchen zu erreichen.

(Siehe hierzu auch : Aktennotiz Dr. Welde vom 28.1.1939, betr. : Versuche zur Haltbarkeit von Perborat in Mischung mit Perkarbonat ).

III. Perborat.

Es sollte untersucht werden, auf welche Weise die in unserem Betrieb ( Abt. 45/3 ) übliche Herstellung von Perborat aus Lösungen von Metaborat und  $H_2O_2$  kontinuierlich durchgeführt werden kann.

1) Bestimmung der Kristallisationswärme.

Es war zunächst notwendig, den Wärmehaushalt bei der Perboratkristallisation aus Metaborat- und  $H_2O_2$ -Lösungen festzustellen. Zu diesem Zwecke wurde die bei der Kristallisation von Perborat auftretende Wärmemenge bestimmt. Als Kalorimeter wurde behelfsmässig ein Dewar'sches Gefäss verwendet.

Bei den Versuchen ergab sich :

- a) mit festem kristallisiertem Perborat 76,7 cal/g ;  
daraus berechnet 11,811 K cal/Mol.
- b) mit Metaborat - +  $H_2O_2$ -Lösung  
aus einer gesättigten Perboratlösung 67,75 cal/g ;  
daraus berechnet 10,433 K cal/Mol.
- c) In der Literatur angegeben :  
Molekulare Lösungswärme für Perborat:  
11,564 K cal/Mol.

Da die verschiedenen Wärmestärkungen nicht wesentlich verschieden sind, ist keine besondere Bildungswärme für das Perborat anzunehmen. Die hier vorliegenden Unterschiede sind vermutlich durch Uebersättigungserscheinungen verursacht worden und würden bei öfterem Wiederholen der Bestimmungen zu einem gleichen Mittelwert führen.

2) Perborat-Herstellungsvorfahren.

Die beim Ausrühren von Perborat aus Metaborat- und  $H_2O_2$ -Lösungen auftretende geringe Kristallisationswärme lässt es als möglich erscheinen, das Perborat auf diesem Wege in einem kontinuierlichen Verfahren zu gewinnen. Es musste hier-

für noch untersucht werden, auf welche Weise ( Temperatur, Lösungsverhältnisse ) grobe Kristalle erhalten werden.

Durch Laboratoriumsversuche wurden als günstigste Arbeitsbedingungen ermittelt :

- a) die Konzentration der Lösung entspricht der im Betrieb angewandten  
 für Metaborat ..... 69,5 g/l NaOH  
 330,0 g/l Borax  
 für Wasserstoffsuperoxyd....214 g/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- b) die Lösungen werden im Verhältnis  
 2 Vol.-Metaborat auf 1 Vol. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> angewandt, und diese äquivalenten Mengen gleichzeitig unter Rühren zusammengegeben.
- c) die Temperatur der Lösung im Rührwerk wird gleichmässig auf 2 - 3° C gehalten.

Die Arbeitsweise ist im folgenden Versuchsbeispiel beschrieben :

Zu 2,3 Lit. Mutterlauge, welche  
99,5 g Borax, 21,2 g NaOH und 35,2 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
enthielten, wurden nach Zugabe 0,2 g Perborat als Impfsalz und Mg-Silikat-Paste alle 1/2 Stunde

100 cm<sup>3</sup> Metaboratlösung ( = 33 g Borax + 6,95 g NaOH )

50 cm<sup>3</sup> Wasserstoffsuperoxyd ( = 11,9 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> )

einlaufen gelassen. Die Lösung wurde dauernd gerührt und durch Aussonnkühlung des Gefässes eine gleichmässige Temperatur von 2 - 3° C eingehalten. Nach 7 1/2 Stunden wurde die ganze Lösung filtriert und das zurückbleibende Salz auf der Nutsche gewaschen. Es wurden erhalten :

3,870 Lit. Mutterlauge ( Ablassiter 1,2 cm<sup>3</sup>/10 cm<sup>3</sup> )

796 g Perborat mit

21,04 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

42,65 % NaBO<sub>2</sub>

0,27 % NaOH

Schüttgewicht 630.

Siebzahlen

50 % a. S. 30

46 % a. S. 70

4 % d. S. 70

Von der Mutterlauge wurden 2,3 l für einen neuen Ansatz und 1,0 Lit. für neue Metaborat-Lösung gebraucht ; 0,47 Lit. Mutterlauge mussten als Ueberschuss weggeschüttet werden.

Bei Fortführung des Verfahrens ergab sich nach 3 Tagen folgende

Bilanz für den Chemikalien - Verbrauch :

	Borax	NaOH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Einsatz	1 555 g	325 g	505 g
Erhalten :			
in 230l g Perborat :	1 412 g	305 g	485,3 g
Ausbeute	91 %	94 %	97,4 %
Verluste	9 %	6 %	2,6 %

Verbrauch für 1 t Perborat :

aus d. Vers. ber.	675 kg	141 kg	220 kg
Durchschnitt im Betrieb 45/3	647 "	141 "	218 "

Man sieht, dass es möglich ist, die " chemische " Perborat-herstellung aus Borax-Natronlauge- und Wasserstoffsperoxyd-Lösungen bei gleich-bleibender Temperatur mit sehr guten Ergebnissen durchzuführen. Für einen Fabrikationsbetrieb ist dies von grosser Bedeutung, da hierbei die Kälte-Anlage gleichmässiger belastet ist und vermutlich die Kühlschlangen weniger mit Salzabscheidungen verkrustet werden. Um den praktischen Wert des Verfahrens nachzuprüfen, müssten in Abt. 45/3 betriebsmässige Versuche nach der beschriebenen Arbeitsweise durchgeführt werden.

II. Aufarbeitung von gebrauchten Nickelkatalysator.

Die Rückgewinnung des Nickels aus gebrauchten Katalysator-Massen unseres Fetthärtungsbetriebes sollte im Laboratorium versucht werden. Da die elektrolytische Nickel-Abscheidung oder eine Ausfällung der Verunreinigungen durch Chemikalien zu teuer erschien, wurde die Gewinnung eines gut

kristallisierten Nickel-Ammonium-Sulfates ausgearbeitet.

Bei den Laboratoriums-Versuchen wurde eine Rückgewinnung von 87 % des im Katalysatorschlamm enthaltenen Nickels erreicht. Ueber die Einzelheiten des Verfahrens ist in einer Aktennotiz von Dr. Weldes/Pickhard am 31.1.1939 berichtet worden.

V. Elektrolytische Seifenspaltung.

Bei der Nachprüfung des der Hansa-Mühle geschützten Verfahrens " zur elektrolytischen Gewinnung von Fettsäure aus Seifenstocklösungen " ( DRP 658 986 ) zeigte sich, dass es durch seinen hohen Stromverbrauch sehr unwirtschaftlich arbeitet.

Aus unseren Versuchen entwickelten wir ein neues Verfahren ( unsere Deutsche Patent-Anmeldung D 526 vom 13.12. 1938 ) bei dem durch Zusatz organischer Lösungsmittel die Endspannung herabgesetzt und dadurch der Stromverbrauch wesentlich geringer wird. (Siehe auch Aktennotiz Dr. Weldes vom 25.11.1938, betr. : " Vorf. z. Gew. von Fettsäuren aus deren Salzen durch Elektrolyse von Emulsionen ".)

Die Versuche werden fortgesetzt, um eine für die betriebmäßige Durchführung geeignete Arbeitsweise zu ermitteln.

*Weldes*