

REEL No 281-J

Start of Item

No

107

Abteilung 51
Dr. Welde / Dow.
16.10.1939.
7 Ex.

4 385 -- 2533
Herrn Dir. Dr. Manchot
Dir. Dr. Riehl / Dr. Jacobi
~~Dr. Raacke~~ Dr. Blaser 28 OKT. 1939
Dr. Welde

Dehydag
Böhme
1 Reserve

107

Tätigkeitsbericht Juli bis September 1939.

1. Aufschluss von Bormineralien.

Zur Verbreiterung unserer Rohstoffbasis war geplant, an Stelle des einzigen bisher benutzten Bormineralis Rasorit noch andere (Pandermit und Uloxit) zu verwenden. Es war daher notwendig, im Laboratorium die Bedingungen zur Aufbereitung dieser beiden Mineralien zu ermitteln.

Das Ergebnis dieser Versuche wurde in einem Sonderbericht (vom 10. Oktober 1939) zusammengestellt. Es konnte festgestellt werden, dass beide Mineralien leicht aufzuschliessen sind, wenn man in wässriger Lösung mit den zur Absättigung der enthaltenen Borsäure und Kalk theoretisch notwendigen Mengen an Soda und Na-bicarbonat kocht.

Pandermit gibt nur Ausbeuten bis 85 %, die Rückstandsmenge ist sehr hoch, der Borax wurde rein weiss erhalten.

Uloxit lässt sich leichter aufschliessen, gibt ca. 90 - 95 % Ausbeuten und weniger unlöslichen Rückstand. Der erhaltene Borax ist gelblich gefärbt.

Um eine endgültige Entscheidung treffen zu können, welches Mineral vorteilhafter ist, müssen später noch Versuche mit grösseren Mengen im Betrieb Abt. 45/5 durchgeführt werden.

II. Fer karbonat.

A. Betriebsversuche in Abteilung 45/7.

Hier wurde eine grössere Reihe von Versuchs-Chargen nach dem Menkel'schen Auszühr-Verfahren (aus H_2O_2 und fester Soda) durchgeführt und dabei die Mutterlauge wieder verwendet (siehe auch Arbeitsbericht vom 7. 7. 1939). Es wurden bisher noch keine befriedigenden Ergebnisse erzielt. Die erhaltenen Ferkarbonate liesssen sich meist sehr schlecht filtrieren und die Ausbeuten waren niedrig. Die Versuche sollen unter Aenderung der Konzentrationsverhältnisse weitergeführt werden.

B. Laborversuche.

a) Elektrolytische Herstellung von Ferkarbonaten und Ferphosphaten.

Es sollte untersucht werden, unter welchen Bedingungen durch Elektrolyse von Karbonatlösungen eine Gewinnung von festem Ferkarbonat möglich ist.

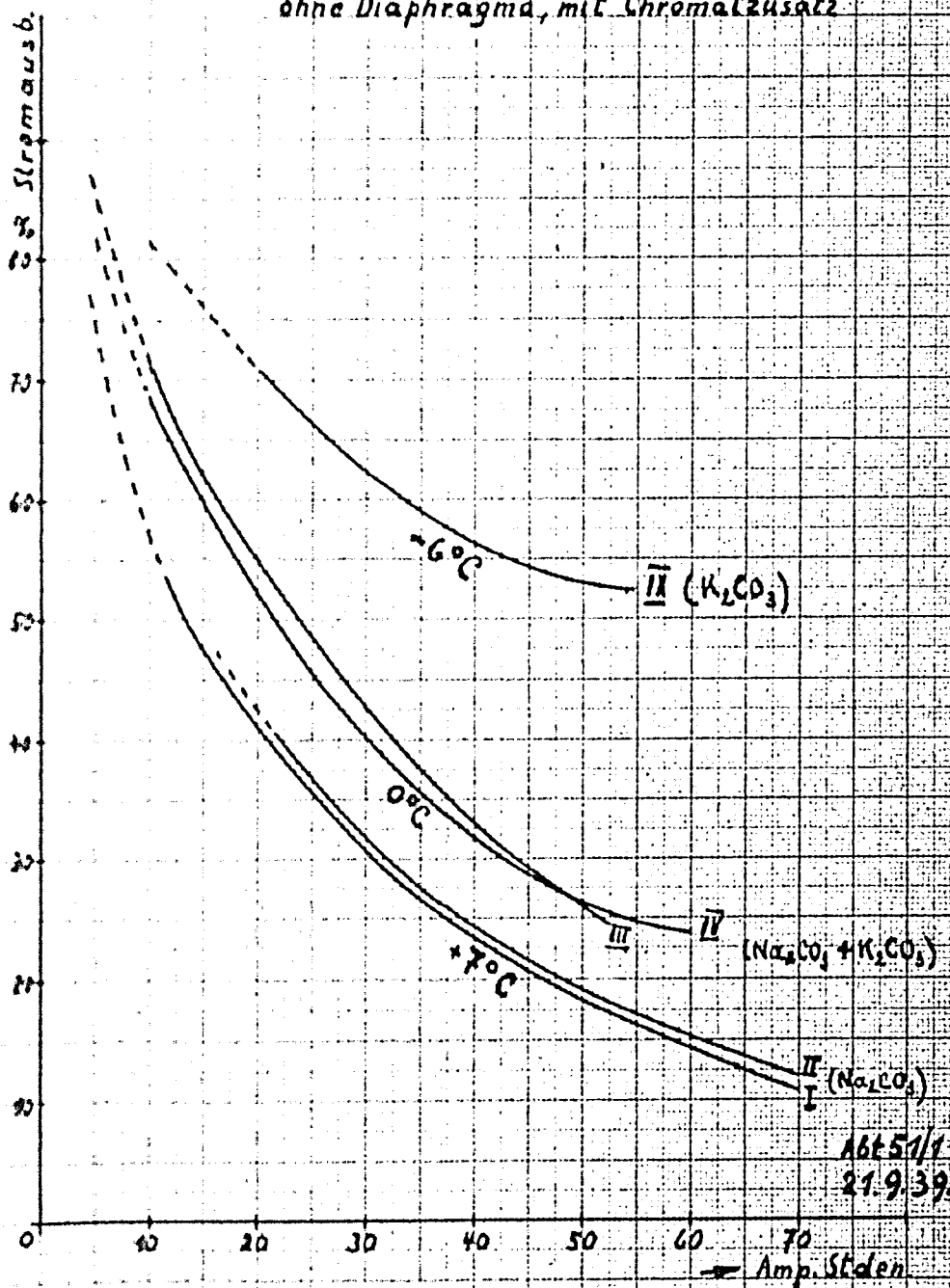
1.) Karbonat-Elektrolyse ohne Diaphragma.

Zunächst wurde, ähnlich wie bei der elektrolytischen Gewinnung von Ferborat, ohne Diaphragma und mit Zusatz von K_2CrO_4 zum Elektrolyten gearbeitet.

(Siehe Schema Bild 1).

Elektrolyse von Karbonat-Lösungen.

ohne Diaphragma, mit Chromatzusatz



Abt 51/1
21.9.39

Elektrolysen ohne Diaphragma : wie bei Perborat-Elektrolyse.
(n. Schaubild Nr. 1)

Diagramm-Nr.	Elektrolyt			Elektrolyse				erhalten :				Ges. Strom-Ausb.	Bemerkung.		
	Menge und Zusammensetzung	Menge	Temp. °C	Zeit Std.	Str.	Spann. Volt	mit H ₂ O ₂ E	Str. A.	mit H ₂ O ₂ E	Str. A.					
I	1 Lit. Lsg. mit 137 g Na ₂ CO ₃ 10 g NaHCO ₃	0,2 g K ₂ CrO ₄ 0,6 g H ₂ -Sii.	8-10	7	10	1	7,2-8,9	5,0	11,3	0,0	0,0	11,3	Kathode verkrustet. Ausgeschiedenes Salz besteht aus Soda. Keine Verkrustg.		
II	1 Lit. Lsg. mit 137 g Na ₂ CO ₃ mit NaOH auf Alizarin gelb. Reaktion (pH =10-12)	" "	7-9	7	10	1	6,8-8,5	5,46	12,85	0,0	0,0	12,85			
IX	600 ccm Lsg. mit 480 g K ₂ CO ₃	0,1 g K ₂ CrO ₄	2-8	2	10	0,7	6,2-6,5	9,00	71,0	keine Salz-Ausscheidung	71,0	59,8	52,3	Elektroden nahe zus.	
				4			6,5-7,8	13,22	59,8						
	600 ccm Lsg. mit 480 g K ₂ CO ₃	" "	4h-9	1	3	0,21	9,1-10,4	1,32	69,5	keine Salz-Ausscheidung	69,5	43,8	61,0	51,3	Elektroden weit auseinander.
				5 1/2			5,78	61,0							
III	650 ccm Lsg. mit 69 g Na ₂ CO ₃ 200 g K ₂ CO ₃	" "	-1,+2	1	10	1	5,7-6,0	4,53	71,7	keine Salz-Ausscheidung	71,7	42,4	33,6	26,2	
				3 1/2			8,50	33,6							
IV	600 ccm Lsg. mit 60 g Na ₂ CO ₃ 200 g K ₂ CO ₃ 60 g KF	" "	-0,5-+1,5	1	10	1	5,5-5,8	4,28	67,5	keine Salz-Ausscheidung	67,5	37,8	32,4	24,4	
				3 1/2			7,19	37,8							
	Lsg. v. 106 g Na ₂ CO ₃ u. 142 g Na ₂ SO ₄ in 700 " Wasser auf 0° abgekühlt. Bodenkörper abfiltr. 600 ccm Mutterlauge als Elektrolyt.	0,1 g K ₂ CrO ₄	-2	1 1/2	2-3	0,21	11,3	1,17	40,5	keine Salz-Ausscheidung	26,1	34,5	26,1		
				3 1/2			2,04	34,5							
				4 1/2				1,88	26,1						

In keinem dieser Versuche wurde eine Abscheidung von festen Ier-Sulzen erhalten. Bei den Natronsalzen ist das darauf zurückzuführen, dass diese Lösungen bei tiefen Temperaturen nicht genügend Salz in Lösung halten. Zur Bildung echter Iersalze ist aber eine hohe Konzentration notwendig.

Nach Angaben der Literatur (Riesenfeld & Reinhold B 42 (1909) 4377. DRP 91 612 von Constanz & Hansen 1896, - 1903) gelingt die Herstellung von echtem Perkarbonat durch Elektrolyse konz. Pottaschelösungen bei sehr niedrigen Temperaturen in einer durch Diaphragma unterteilten Elektrolysezelle. Es wurden daher anschliessend folgende Elektrolyse-Versuche mit getrennten Elektrodenräumen (Diaphragma aus porösem Berliner Porzellan) durchgeführt.

Elektrolysen mit Diaphragma : Anode in Diaphragma.

Elektrolyt Menge und Zusammensetzung	Elektrolyse						erhalten :				Gew. Strich- subst.	Bemerkung.
	Temper. °C.	Zeit Std.	Anp.	Anp. KNO ₃ - den- ochsfl. cm ³	Bad-Spann- Volt	Lösung		Salz				
						mit H ₂ O ₂ g	Str.A. %	mit H ₂ O ₂ g	Str.A. %			
Anolyt 500 ccm Lsg. mit 400 g K ₂ CO ₃ Katholyt: Dieselbe Lsg.	keine	-3 - -15	3 6	3,5-5,5	0,36	10,1-15,0	4,9 2,4	65	54 7,37 H ₂ O ₂	65,0 65,8	Salz feucht 13,33 % H ₂ O ₂ Salz trocken 2,8 % H ₂ O ₂	
Anolyt : 500 ccm Lsg. mit 480 g K ₂ CO ₃ 200 ccm Anolyt erneuert 200 " " " 500 " " "	keine	-4 - -9	2 3 4 1/2 7	6 6 6	0,43 0,43 0,43	10,2-10,6 12 12	6,63 2,1 2,08 4,38	88,0	1,0 2,17 7,77	88,0	14,5g Salz offen aufbe- wahrt, zersetzt. 2,5g Salz geschlos. auf- bewahrt, haltbarer. 72 g Soda mit Alkohol gewaschen.	
Zusammen :							8,56		20,94	73,2	10,8 % H ₂ O ₂ 2,12% 5,09%	
Versuch zur Herstellung des festen Salzes in grösseren Mengen : Anolyt : 300 g/l K ₂ CO ₃												
	0,6 g Hg-Sil.	-10 bis -15	6 6 1/2 5)))	6	10-14	Salz 58 g 107 89		H ₂ O ₂ 7 g 9,2 7,9		0	
nach 3 Tag. zusammen gem.							254		%H ₂ O ₂ 6,8	28		

Das durch Elektrolyse hergestellte feste K-Perkarbonat war nicht haltbar :

	anfangs	nach 2 Tagen	10 Tagen	14 Tagen
Probe 1 kleine Mengen, besonders gewaschen und getrocknet	sauber 9,32 %	9,26 %	9,18 %	7,31
Probe 2 aus dem letzten Versuch	12,2-8,60 %	6,80 %		6,54 %

b) In diesem Zusammenhang wurden die folgenden 2 Versuche zur elektrolytischen Herstellung von Perphosphaten durchgeführt. Es wurde nach den Angaben der Literatur gearbeitet.

Fichter & Müller, Helv. Chim. A 1 (1918) 297

Fichter & Rius y Miro, Helv. Chim. A 2 (1919) 3.

1) Elektrolyse ohne Diaphragma.

Elektrolyt 243 g H_3PO_4	(88,8 %ig)	} auf 1 Lit.
380 g K_2CO_3		
60 g K F		
0,35 g K_2CrO_4		

Temp. 0 bis - 6° C, anod. Stromdichte 0,3 - 0,4 Amp./ cm².

Nach 6 1/2 Std. Elektrolyse mit 4 Amp. (bei 4 Volt-Badspannung) wurde eine Lösung erhalten, welche 2,1 g H_2O_2 enthielt. Es wurde kein festes Salz ausgeschieden. Die Stromausbeute betrug also 12,7 %.

2) Elektrolyse mit Diaphragma.

Elektrolyt 350 g K_2HPO_4	} auf 1 Lit.
232 g K F	
0,3 g K_2CrO_4	

Temp. - 10 bis - 12° C, anodische Stromdichte 0,1 Amp./cm².

Nach 3 Stunden 1,93 g H_2O_2 entspr. 68,0 % Strom-Ausb.

" 5 "	2,96 "	" "	62,4%	" "
" 7 "	3,91 "	" "	58,8 %	" "

Es wurde kein festes Salz ausgeschieden.

Die analytische Bestimmung des akt. O_2 liess sich nur mit $FeSO_4$ (u. $KMnO_4$) durchführen, analog der Persulfat-Bestimmung. Die kalte Lösung schied aus KJ-Lösung nur sehr wenig J aus, wohl aber nach Erwärmen starke Jod-Abscheidung. Es lag also echtes Persalz vor. Nach dem Stehen über Nacht war in der elektrolysierten Lösung kein akt. O_2 mehr vorhanden.

C. Perkarbonat-Herstellung aus Na_2O_2 .

Da die Verwendung von H_2O_2 zur Herstellung von Perkarbonat vorerst nicht gestattet ist, ist es notwendig, ein neues Verfahren für die Gewinnung von Perkarbonat auszuarbeiten.

Es wurden zunächst Versuche in Angriff genommen, um Perkarbonat aus Na- oder Ba-Superoxyd unter Verwendung von HCl , CO_2 oder Bikarbonat und Soda herzustellen. Ueber die Versuche soll erst nach Abschluss derselben berichtet werden.

III. Peralfat - Elektrolyse.

1) Diaphragmen-Zelle nach Schmidt.

Die Arbeitsweise der Schmidt'schen Diaphragmen-Zelle bei verschiedenen Zusätzen und Ablauftitern sollte durch coulometrische Messungen nachgeprüft werden.

Zu diesem Zweck wurde eine gasdicht verschlossene Diaphragmen-Zelle für 14 Amp. Belastung und Elektrolyt-Durchlauf zusammengebaut, bei welcher die Gasentwicklung in einem Radiometer-Rohr gemessen und mit einem im gleichen Stromkreis eingeschalteten Gas-Coulometer verglichen werden konnte.

Der Elektrolyt enthielt :

325 g/l H_2SO_4 195 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

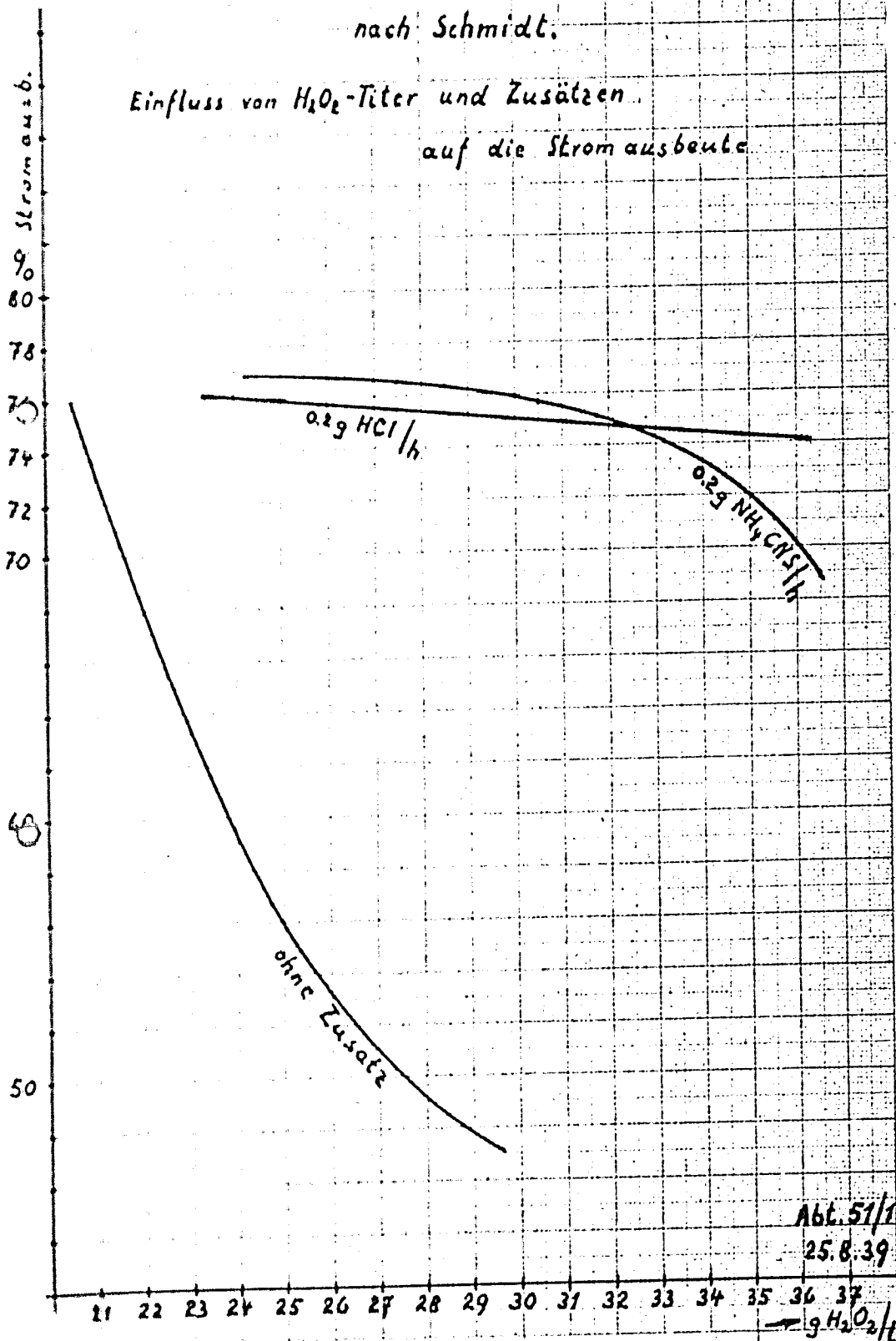
Es wurde bei konstanter Temperatur (17,5 bis 18° C) elektrolysiert ; die Badspannung betrug 5,0 bis 5,4 Volt. Elektrolysedauer je 6 1/2 Stunden.

Diaphragmenzelle

2541

nach Schmidt.

Einfluss von H_2O_2 -Titer und Zusätzen
auf die Stromausbeute



Abt. 51/1

25.8.39

g H_2O_2 /l

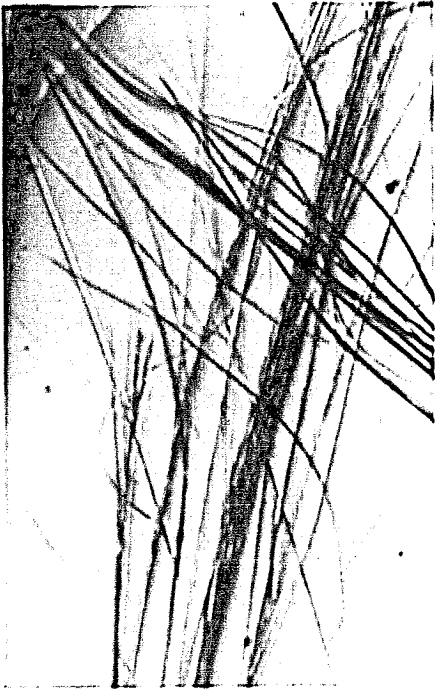
Der Verlauf der einzelnen Versuche ist aus dem beiliegenden Schaubild Nr. 2 zu entnehmen. Die Gesamt-Ergebnisse wurden im folgenden zusammengefasst :

Elektrolyt		Strom- Ausbeute %	Bemerkung
Zusatz	Ablauf- Titer H ₂ O ₂ g/l		
ohne	20,5	75,8 %	Die Stromausbeute fällt sehr stark ab !
	24,7	56,8 %	
	29,7	47,1 %	
0,1 g/l NH ₄ SCN	24,2	76,9 %	
	30,5	75,9 %	
	36,5	68,8 %	
0,1 g/l HCl	23,2	76,0 %	Geringe Abhängigkeit vom Ablauftiter
	36,3	74,1 %	

2) Diaphragmen - Versuche.

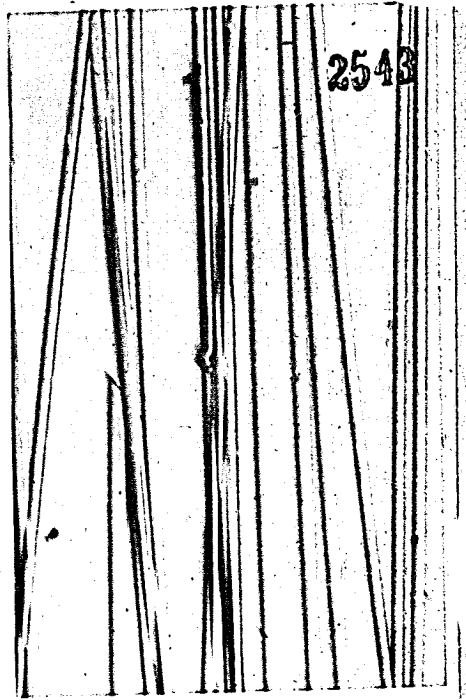
Es wurden Versuche mit einer Pletsch'schen Versuchszelle für 10 Amp. Belastung durchgeführt, deren Graphit-Kathode mit einer Katte aus Glasfaser umwickelt war. Der Elektrolyt enthält 320 g/l (NH₄)₂SO₄, 100 g/l H₂SO₄ und 40 g/l K₂SO₄. Bei einer Elektrolyt-Temperatur von 34 - 36° C betrug die Ladungsspannung 5,0 - 5,3 Volt. Es wurde 69,7 - 72,2 % Stromausbeute an Persulfat erreicht.

Da dieses Ergebnis günstiger ist, als die bisher mit Glasgespinnten erzielten (siehe m. Bericht: Diaphragmen-Vers. vom 11. 7. 1938), wurden die verschiedenen bisher verwendeten Diaphragmen-Fasern mikroskopisch gemessen.



Nr. 4089

Blauschot Abt. 45/2
V. 200 x



2543

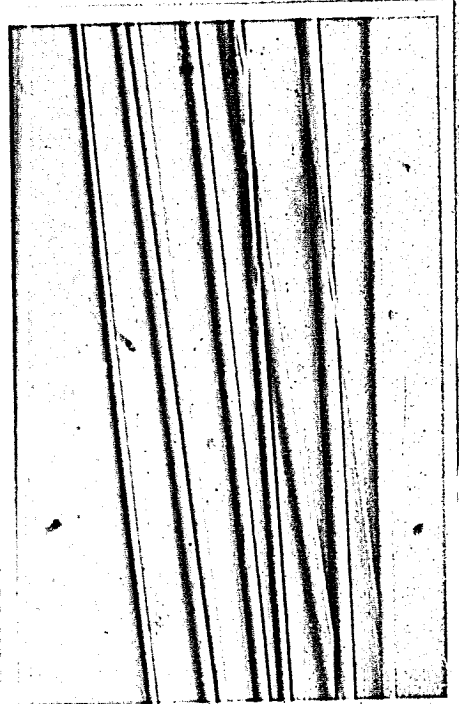
Nr. 4090

Glasschur (Gerresheim)
V. 200 x



Nr. 4091

Glangowobo (Gerresheim)
V. 200 x



Nr. 4092

Glaswatte (D.Glasfaser-Ges.)
V. 200 x

Fadenstärken - Messungen.

Material	Faserdicke in 0,001 mm	Faserverband
Neuer Blau-Aebest (von Abt. 45/2) Schnur 3 mm.	Bündel 36-165 teilen sich auf in Einzelfasern von 1 - 2	ausserordentlich ver- filzt.
Gedreht. Glas- Schnur, 3 mm (Gerresheim)	Bündel 150-170 Einzelfaser 8-14	in Bündel sehr glatt liegend.
Gewebtes Band (Gerresheim)	Bündel 150-170 Einzelfaser 4,8-6,4	Bündel im Drall sehr glatt liegend.
Glas-Watte (D. Glasfaser Ges., Essenfeldorf)	wirr liegend Einzelfaser 3,2-14,4	sehr verschiedene \emptyset und Längen, ganz wirr gelegt.

(Dazu die beigehefteten Mikrofotos).

Durch die feinere Mikro-Struktur des Faser-Verbandes ist die bessere Diaphragmen-Wirkung der Glaswatte zu erklären.

Zur praktischen Erprobung sollen längere Betriebsversuche durchgeführt werden. Ausserdem sind solche Versuche mit Gewebe aus Bipolar-Faser geplant.

IV. Elektrolytische Laugereinigung.

In Elektrolyt des zur Wasserstoff-Herstellung dienenden Zinnag-Elektrolyseurs der Abt. 41 tritt nach längerer Betriebsdauer eine Verunreinigung von Cl- und SO₄-Ionen auf, welche bei weiterer Anreicherung Korrosionen an den Anodenblechen verursachen könnten.

Es sollte daher untersucht werden, ob in einer 3-Kammer-Zelle (nach Art der elektrolytischen Wasserreinigung von der Siemens-Elektromose-Ges.) eine Reinigung der Lauge erzielt werden kann.

Zu diesem Zweck wurden in einem ca. 6 Lit. fassenden Batterieglas 2 Diaphragmen (aus porösem Berliner Porzellan) mit Wachs eingekittet. Als Elektroden dienten 2 Eisenbleche von der Größe 18 x 24 cm in den beiden äusseren Räumen. Diese Zelle wurde mit Betriebslauge von Abt. 41 gefüllt und, im Nebenschluss mit dem Bamag-Elektrolyseur geschaltet, einige Zeit in Betrieb gehalten.

Die Untersuchung der Lauge aus den einzelnen Elektrodenräumen zeigte folgende Verunreinigungen :

Lauge		Cl %	SO ₄ %	Fe %	CO ₂ %	KOH %
nach 1. Vers.	Kathode	0,0005	0,0233	n. b.	n. b.	n. b.
	Anode	0,0018	0,0517	0,0026	n. b.	n. b.
vor 2. "	-	0,00071	0,0333		0,487	24,8
nach 18 Std. Elektrolyse bei 9-12 Amp. 25 - 29 ° C.	Kathode	0,00070	0,0300	0,00012	n. b.	n. b.
	Anode	0,00110	0,0369	0,0024	n. b.	n. b.

Man sieht, dass schon in kurzer Zeit an der Kathode eine Verringerung und an der Anode eine Anreicherung der Cl- und SO₄-Gehalte erhalten wird. Die Versuche sollen fortgesetzt werden, um den Einfluss grösserer Mengen von Verunreinigungen festzustellen.

Y. Umwandlung von Ozon in Triphosphat.

Unter diese Versuche wurde schon ein ausführlicher Bericht
(vom 29. September 1939) gegeben.

Atkins

REEL NO 281-J

End of Item

No

107