

Abteilung 51
Dr. Weldes / Low.
9.4.1938.
5 Bz.

Horron Dir. Dr. Riehl/Dr. Reuggelin
Dr. Lange
Dr. JACOBI
Dipl. Ing. Hückel
Dr. Weldes

A389

2518

Tätigkeitsbericht

Januar - März 1938.

In diesem Zeitabschnitt wurden nur Arbeiten ausgeführt, welche zur Nachprüfung des Schmidt'schen Destillationsverfahrens (Gewinnung von Wasserstoffsuperoxyd durch Destillation von Elektrolyten) dienen.

I. Betriebs-Versuche in Abteilung 45 /6.

Unter Verwendung des Elektrolyten aus den vorhandenen 2 alten Plettsch-Bädern wurde die Destillations-Anlage 6 Wochen lang in durchgehenden Arbeits-Schichten in Betrieb gehalten. Es zeigte sich, dass trotz der vorgenommenen Änderungen

- 1) mit der Elektrolyse keine besseren Strom-Ausbeuten erhalten werden.
- 2) in dieser kurzen Zeit wiederum starke Verunreinigungen in Elektrolyten auftreten.

(Eine ausführliche Beschreibung dieser Versuche wurde in dem Sonderbericht vom 1. März 1938 gebracht.)

Im Anschluss an diese Versuche wird die Apparatur wieder gereinigt, ein 3-tes Plettsch-Bad und eine Apparatur zur Reinigung des Elektrolyten aufgebaut. Ausserdem wird neben den Schmidt'schen Kondensations-Türmen eine unserer alten Kondensations-Anlagen nach Plettsch aufgestellt.

Nach Fertigstellung der Reinigungs-Anlage (Ende März) wurde zunächst die Reinigung des gesamten Elektrolyten in Angriff genommen. Daran anschliessend sollen Elektrolyse und Destillation wieder in Betrieb genommen werden.

II. Laboratoriums-Versuche.

Während der Umbau-Arbeiten in der Betriebs-Anlage 45/6 wurden im Laboratorium der Versuchs-Abteilung die folgenden Untersuchungen durchgeführt über

Reinigung des Elektrolyten
 Elektrolysen
 Diaphragmen-Messungen.

1.) Reinigung des Elektrolyten.

Es ist beabsichtigt, die Reinigung des gebrauchten Elektrolyten mit einer Berlinerblau-Fällung ähnlich der betriebsüblichen Säure-Reinigung durchzuführen. Bei dieser Säure-Reinigung wird das im Handel erhältliche Kaliumferrocyanid ($K_3Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$) verwendet. Da bei der Destillation von Persulfat-Elektrolyten eine möglichst hohe Konzentration an Persulfat verwendet werden soll, kann es bei Anreicherung von Kalium-Salzen zu einer Ausscheidung des schwer-löslichen K-Persulfates kommen. Es musste also untersucht werden, ob an Stelle des K-Ferrocyanides auch andere Ferrocyanide zur Säure-Reinigung verwendet werden können.

a.) Ammonium-Ferrocyanid.

Das Ammonium-Ferrocyanid wurde nach Mittasch (Z. Elektrochem. 34 (1928) 159) durch Auflösen frisch gefällter Ferrocyanwasserstoffsäure in Ammoniak-Wasser und Zugaben von Alkohol hergestellt. Nach Ausfällern und Waschen mit Alkohol und Trocknen im Vacuum, wurde ein gelbbraunliches Salz von folgender Zusammensetzung erhalten:

80,6 % $(NH_4)_4Fe(CN)_6$

0,4 % $(NH_4)_3Fe(CN)_6$

7,1 % $K_4Fe(CN)_6$

0,4 % KOI

11,5 % H_2O (entspr. ~ 2 Mol).

Aus 115 g $K_4Fe(CN)_6$ wurden auf diese Weise 70 g Ammonsalz erhalten. Die Ausbeute betrug demnach 63,5 %.

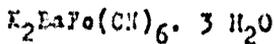
Durch Umsetzen von in Alkohol aufgeschlämmter Ferrocyanwasserstoffsalze mit gasförmigem Ammoniak entstand ein feinpulvriges hellgrün gefärbtes Salz mit folgender Zusammensetzung :

- 82,2 % $(\text{NH}_4)_4 \text{Fe}(\text{CN})_6$
- 2,12% $(\text{NH}_4)_3 \text{Fe}(\text{NH})_6$
- 7,48% KCl
- 1,87 % HCl
- 6,32 % H_2O (entspricht ~ 1 Mol)

Die Ausbeute betrug mit demselben Ansatz 83 g = 92,3 %.

b) Baryum-Ferrocyanid.

Durch Zusammenfügen von äquimolekularer Mengen von $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ und BaCl_2 in heiß konzentrierten Lösungen entsteht das in der Literatur beschriebene Doppelsalz



(gelbliche rhomboedrische Kristalle. Löslichkeit kalt 1 : 100, heiß 1 : 10 Wasser)

vollständig rein und mit 99,5 % Ausbeute.

c) Reinigung des Schmidt'schen Elektrolyten.

Durch Fällung von Berliner-Blau mit den beschriebenen Ferrocyanid-Verbindungen in unverdünnten Schmidt'schen Elektrolyten wurden folgende Ergebnisse erzielt :

Elektrolyt-Zusammensetzung : $194 \text{ g } (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$
 $282 \text{ g } \text{H}_2\text{SO}_4$ } im Lit.

Behandlung	Fe mg/l	Al mg/l	Cu mg/l	PZ mg/l	SiO ₂ mg/l	Koch- probe Abt. 48/8 Verlust	Bemerkung
ohne	45	32	3,2	1,8	3,6	9,9 %	} schlecht filtrierbar
mit $(\text{NH}_4)_4 \text{Fe}(\text{CN})_6$	20	30	3,0	0,4	6,8	5,7 %	
	12	34	3,4	0,2	12,6(?)		
mit $\text{K}_2\text{Ba}(\text{CN})_6$	14	36	3,4	0,2	3,2		pulvrig ab- gesetzt, leicht fil- trierbar.

Aus diesen Ergebnissen sieht man, dass Eisen und Platin weitgehend entfernt wurden, dagegen Aluminium und Kupfer infolge des hohen Säuregehaltes noch in Lösung bleiben. Das Verhalten bei der Kochprobe zeigt aber, dass trotzdem schon eine ganz wesentliche Reinigung und Verbesserung erzielt wurde.

Die Fällung mit der Ba-Verbindung war bei diesen Versuchen besser abgenutzt und liess sich besser abfiltrieren als die mit dem Ammoniumsulfat erhaltene. Es beruht dies vermutlich darauf, dass hierbei gleichzeitig Baryum-Sulfat ausfällt.

2.) Elektrolyse mit Schmidt'schen Elektrolyten.

a) Salz - Zusätze.

Es sollte zunächst festgestellt werden, bei welchem K-Gehalt in Elektrolyten eine Ausscheidung von K-Persulfat auftritt. Es wurden daher mit 30-Amp. Zellen im Versuchslaboratorium eine Reihe von Elektrolysen mit verschiedenen Salz-Zusätzen durchgeführt.

Die Versuche wurden täglich ~ 8 Stunden mit je 2 hintereinander geschalteten Badzellen ohne Elektrolyt-Durchlauf durchgeführt.

Die in der Tabelle angegebenen Ergebnisse stellen jeweils die Mittelwerte aus den beiden Badzellen dar.

Elektrolyt-Menge 3 Lit.

Elektrolyt-Zusammensetzung $194 \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ }
 $290 \text{ g } \text{H}_2\text{SO}_4$ } im Lit.
 $0,1 \text{ g } \text{NH}_4\text{SCN}$ }

Elektrolyse : mit je 3 Platin-Anoden u. 3 Graphit-Kathoden.

Diaphragma : Asbest-Wicklung.

3 Glaskühler ; Temperatur 22 - 23° C.

Belastung : 30 Amp.

Verf. No.	Zusatz	Volt β	Temp. β °C.	End-Titor H_2O_2 g/l β	Strom-Ausb. β	Zeit	Bemerkungen
1	-	4,75-5,40	22,6	33,55	65,55	7 ³⁰ -15 ³⁰	
2	5 g/l. K_2SO_4	4,75-5,20	22,6	33,65	69,80	7 ²⁸ -15 ²⁸	
3	10 " "	4,55-5,20	22,6	34,27	66,60	7 ³⁰ -15 ³⁰	
4	15 " "	4,55-5,25	22,8	35,18	68,30	7 ³⁰ -15 ³⁰	
5	20 " "	4,60-5,25	22,4	29,49	73,30	7 ³⁰ -13 ⁴⁵	hier beginnt Salzausscheidung.
6	-	4,80-5,45	22,6	32,67	64,15	7 ³⁰ -15 ³⁰	Die Zellen wurden 1 Tag mit verd. H_2SO_4 stehen gelassen.
7	15 g/l K_2SO_4	4,90-5,35	22,5	36,30	71,05	7 ³⁰ -15 ³⁰	
8	15 " "	4,65-5,30	22,8	35,52	69,48	7 ³⁰ -15 ³⁰	
9	20 " Na_2SO_4	4,70-5,40	22,7	35,02	68,70	7 ³⁰ -15 ³⁰	
10	20 " "	4,95-5,50	22,8	34,64	68,12	7 ³⁰ -15 ³⁰	
11	-	4,90-5,40	22,5	34,56	67,37	7 ²⁸ -15 ²⁸	Die Zellen wurden zwischendurch nicht mit verd. H_2SO_4 ausgelaugt
14	20 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	4,90-5,55	22,7	34,86	69,09	7 ³⁰ -15 ³⁰	
15	20 " "	4,95-5,55	22,5	35,43	70,05	7 ²⁷ -15 ²⁷	

Man sieht daraus, dass erst mit einem Zusatz von 20 g K_2SO_4 in Liter eine Ausfällung von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ erfolgt. Mit 15 g K_2SO_4 -Zusatz in Lit. wurde trotz des hohen O_2 -Titors auch bei mehrmaliger Wiederholung des Versuchs keine Salzausscheidung beobachtet.

Mit all diesen Salz-Zusätzen wurden höhere Stromausbeuten erhalten. Es zeigt sich, dass dies eine allgemeine Wirkung der höheren Salz-Konzentration ist, denn es wurden durch Zusatz anderer Alkali-Salze (Na_2SO_4 oder $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in den Versuchen 9, 10, 11 und 15) ebenfalls höhere Strom-Ausbeuten erzielt.

b.) Versuche mit Bleikathoden.

Es sollte untersucht werden, ob an Stelle des Graphits in der Pietsch'schen Radanordnung Kathoden aus Blei verwendet werden können. Zu diesem Zweck wurden in die Laboratoriums-Zellen Bleirohre eingebaut, welche mit Asbest umwickelt waren. Diese Bleirohre wurden mit durchfließendem Wasser gekühlt. Elektrolyt-Zusammensetzung, Bad-Belastung und -Temperatur waren dieselben wie bei den vorherigen Versuchen. Die Badspannung betrug nur 4,9 Volt.

Bei diesen Versuchen wurden nur 48 - 51 % Stromausbeute erhalten. An den Elektroden war keine Veränderung zu beobachten.

c.) Versuche mit Bleikühlern.

In den Pietsch-Bädern wurde nur bei Anwendung sehr grosser Kühlwasser-Mengen die für den Schmidt'schen Elektrolyten erforderliche niedrige Temperatur (22 - 23° C) erhalten. Es wurde daher untersucht, ob an Stelle der Glaskühler solche aus Blei verwendet werden können. Die Elektroden-Anordnung und übrigen Betriebsbedingungen blieben unverändert. Während der Elektrolyse zeigten die Bleikühler gegen die Elektroden folgende Spannungen :

Anode - Bleikühler	- 2,8 Volt	} Der Elektrolyt enthielt nach dem Vers. kein Blei gelöst.
Kathode - Bleikühler	+ 1,5 "	
Gesamt-Bad-Spannung	4,9 - 5,3 Volt.	

Die Strom-Ausbeute betrug 65,3 %. In der kurzen Betriebszeit waren an den Elektroden und Bleirohren keine Veränderungen zu beobachten. Eine praktische Beurteilung könnte erst dann gegeben werden, wenn solche Kühler längere Zeit in einem Betriebsbad verwendet würden.

3.) Diaphragmen-Versuche.

In den Schmidt'schen Bädern sind Anoden- und Kathoden-Raum durch ein Diaphragma aus porösem Porzellan voneinander getrennt. Bisher wurden hierfür Platten aus der Masse P 28 b, von der Staatlichen Porzellan-Manufaktur Berlin, verwendet. Diese Firma stellt nun neuerdings solche Platten aus der noch poröseren Masse P 26 b her.

Wir haben zum Vergleich von beiden Massen die Wider-

stände und Durchlässigkeit gemessen. Es standen uns für diese Untersuchungen folgende Diaphragmen-Platten zur Verfügung :

aus P 28 b	ca. 2 mm dick
" P 26 b	" 3 " "
" P 26 b	" 2 " "

Die Widerstands-Messungen wurden in folgender Anordnung ausgeführt :

In einem an der Innenwand mit Rippen versehenen Batterieglas befanden sich zwei blanke Platinbleche von je $2,0 \times 1,9 \text{ cm}^2$ Fläche in einem Abstand von 3,2 cm. Zwischen diesen Blechen wurden die Diaphragmen eingeschoben und mit Gummi in den Rillen abgedichtet. Hiermit wurden in bekannter Weise in der Wheatstone'schen Brückenschaltung (mit Summer und Telefon), bei einer Temperatur von $22,2 - 22,4^\circ \text{C}$ die Widerstände von Lösungen gemessen. Durch den Unterschied der Widerstände mit und ohne Diaphragma ergab sich der Widerstand in der Diaphragmenplatte selbst. Da in der beschriebenen Mess-Anordnung der absolute Widerstandswert von Schmidt'schem Elektrolyten sehr klein und daher schlecht zu messen war, wurde der Diaphragmenwert zunächst mit n/100 KCl-Lösung gemessen. Dann wurde in einem geeigneten Leitfähigkeitsgefäß (2 Platindrähte in einem U-Rohr) das Widerstands-Verhältnis von

n/100 KCl zu Schmidt-Elektrolyt (= 8 100 : 17,2) bestimmt. Mit diesem Widerstands-Verhältnis wurden die in der Diaphragmencelle gemessenen Widerstandswerte auf Schmidt-Elektrolyt umgerechnet.

Aus einer größeren Anzahl von Messungen wurden im Mittel folgende Werte erhalten :

Diaphragma	β Dicke mm	Widerstand in für		
		n/100 KOl	Schmidt-El.	Diaphragma
ohne	-	134,0	0,2843	-
P 28 b	1,875	154,2	0,3268	0,0425
P 26 b dick	3,050	157,4	0,3336	0,0493
P 26 b dünn	1,900	146,8	0,3111	0,0268

Man sieht daraus, dass das dickere Diaphragma aus P 26 b um rund 17 % höheren Widerstand besitzt als das Diaphragma aus P 28 b. Bei Vergleich der annähernd gleich dicken Diaphragmen aus P 26 b und P 28 b ergibt sich, dass der Widerstand von P 26 b um ca. 36 % niedriger ist.

Das Poron-Volumen wurde durch Auswiegen von Diaphragmenstücken bestimmter Grösse in trockenem und mit Wasser durchfeuchteten Zustand bestimmt :

Diaphragma	Poron-Volumen
P 28 b	33,6 %
P 26 b dick	42,9 %
P 26 b dünn	43,3 %

Man sieht daraus, dass die beiden Diaphragmen P 26 b wirklich aus derselben Masse hergestellt sind.

Die Durchlässigkeit der Diaphragmen wurde für destilliertes Wasser bei gleichbleibendem Druck und Temperatur (22° C) gemessen. Daraus wurden berechnet für

1 mm Diaphragmendicken, 100 cm² Fläche und 10 cm Wasserdruckhöhe :

Diaphragma	Wasserdurchlässigkeit
P 28 b	98 cm ³ in der Stunde
P 26 b dick	94 "
P 26 b dünn	174 "

Die Durchlässigkeit des dünnen Diaphragmas aus P 26 b ist nahezu doppelt so gross als die der beiden anderen Diaphragmen.

4.) Ersatzstoffe für Koroseal.

Auf der Suche nach einem Ersatz für Koroseal wurden uns von verschiedenen Firmen einige Proben für Versuche zur Verfügung gestellt.

Diese Proben wurden im Schmidt'schen Elektrolyten mit hohem akt. O_2 - Gehalt (35 g H_2O_2 im Liter) ca. 48 Stunden auf 100° erhitzt.

Probe Bezeichnung	von der Firma	Gewichtsänderung %	Verhalten und Aussehen
ohne	Continental (Hannover)	- 0,73	Lösung braun wird matt und rissig.
hart weich	Dahl (Düsseldorf)	- 1,15 + 0,10	Sehr spröde, Lösung braun, zerbröckelt, rissig.
Korolit.	Clouth (Köln)	+ 0,29	Lösung braun, Salzausblühungen, rauhe blasse Oberfläche, sehr hart.
C 25	"	+ 0,10	klobrig, nicht elastisch.
Korolit 70	"	- 1,01	Lösung gefärbt, grobporig, nicht dehnbar, lässt sich leicht einreißen.
Korolit 70 spezial.	"	- 0,22	matt.

Au besten verhält sich das von Clouth gelieferte Korolit 70 spezial. Dieses Material wird nun im Betrieb geprüft.

Heides.

REEL NO 281-J

End of Item

No 105