

REEL NO 281-J

Start of Item

No

108

A 383

Abteilung 51
Dr. Weldes / Lem.
3.1.1940.
7 Bz.

Herrn Dr. Manchof
Dr. Riehl/Dr. Jacobi Dr. Manchof
Dr. Blaser 9.1.40
Dr. Weldes

108

Forschungslaboratorium
Rodleben.
Bühme 2547
1 Reserve

Dr. Blaser 8.11.1940

Tätigkeitsbericht
Oktober bis Dezember 1939.

I. Umwandlung von Pyro- in Ortho-Phosphat.

1) Laboratoriumsversuche zur Omag-Hydrolyse.

Auf eine Rückfrage unseres Werkes Genthin wurden die von Dr. Alsfeld begonnenen Versuche zur hydrolytischen Umwandlung von Omag in Orthophosphat (Bericht Dr. Alsfeld vom 4. Oktober 1939) mit konzentrierten Ansätzen (100 Teile Omag, 150 Teile Wasser 1/2 - 1 Teil Schwefelsäure (76-78%ig)) in 100 Lit.-Autoklaven von Abteilung 51 fortgesetzt. Die Versuche ergaben, dass auch mit diesen Ansätzen in kurzer Zeit eine praktisch vollständige Umwandlung erreicht wird (siehe Aktennotiz Dr. Weldes vom 16. Dezember 1939).

2) Betriebsversuche im Omag-Drehrohr-Ofen von Abteilung 53.

Das Verfahren zur Gewinnung von Na_3PO_4 durch Erhitzen einer molekularen Mischung von Omag und Soda wurde in Abteilung 53 mit dem 16 m langen Drehrohr-Ofen betriebsmäßig durchgeführt (siehe Bericht von Dr. Weldes, über Omag, vom 14. November 1939).

In der ersten Betriebsperiode wurde bei einer Materialtemperatur von ca. $800^{\circ}C$ und einem stündlichen Durchsatz von ca. 700 - 1 000 kg eine Umsetzung von 94 % (bzw. 90 %) erreicht. Durch Erhöhung der Temperatur auf 950°

konnte die Leistung des Ofens bei 97 - 98 % Umsetzung zunächst auf 24 ts im Tag und im späteren Dauerbetrieb sogar auf über 30 - 33 ts gesteigert werden. Das gewonnene Triphosphat enthält nur noch 1 1/2 - 2 % Pyrophosphat

II. Percarbonat-Herstellung.

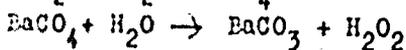
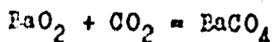
Es wurden Versuche durchgeführt über die Herstellung von Natrium-Percarbonat aus Baryum- oder Natrium-Superoxyd ohne Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd.

1) Aus Baryum-Superoxyd.

Um aus BaO_2 das H_2O_2 frei zu machen, ist es notwendig, verdünnte Mineralsäure (HCl, H_2SO_4 oder H_3PO_4) einwirken zu lassen. Auf diese Weise wurde früher, vor dem Bekanntwerden der elektrolytischen Verfahren, das H_2O_2 gewonnen (z. B. Verf. v. Hünningen, DRP. 294 874).

Bei der Nachprüfung dieser Verfahren zeigte sich, dass in allen Fällen die Konzentration der nach folgender Formulierung $BaO_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + H_2O_2$ entstehenden H_2O_2 -Lösung viel zu gering ist, um hieraus mit Soda eine Ausfällung von Percarbonat zu erhalten. Die Lösungen müssten also durch Destillation oder auf eine andere Weise angereichert werden. Ausserdem musste in einem weiteren Arbeitsgang das entstehende Ba-Salz in BaO_2 zurückverwandelt werden. Aus diesem Grunde wurde davon abgesehen, diesen Verfahren weiter zu verfolgen.

Lasst man Kohlensäure auf BaO_2 in wässriger Suspension einwirken (siehe DRP 178 019 v. Merck aus dem Jahre 1905), so verläuft die Umsetzung entsprechend der Reaktion



nur sehr langsam. Bei unseren Versuchen zeigte sich, dass das in der 2-ten Reaktionsphase abgespaltene H_2O_2 sehr rasch zersetzt wird. Auch durch Verwendung von Kühlung oder Druck (nach Askonasy DRP 452 266 u. Zus. DRP 465 763) wird kein besseres Ergebnis erhalten.

2) Perkarbonat-Herstellung aus Na_2O_2 .

Nach dem von Henkel bisher verwendeten Verfahren aus Soda und H_2O_2 -Lösung wird bekanntlich nur dann ein gut filtrierendes Perkarbonat erhalten, wenn man auf 2 Mol. Na_2CO_3 3 Mol H_2O_2 anwendet (DRP 303 556 von Henkel a.d. Jahre 1915). Bei Ersatz des H_2O_2 durch Na_2O_2 kann dieses Verhältnis 2 Soda : 3 H_2O_2 nur erreicht werden, wenn man $2/3$ des Peroxydes erst mit Mineralsäure umsetzt und dann mit Bicarbonat weiter arbeitet, z. B. $3 \text{Na}_2\text{O}_2 + 4 \text{HCl} + 2 \text{NaHCO}_3 \rightarrow 4 \text{NaCl} + 2 \text{Na}_2\text{CO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}_2$. In dieser Weise wurden die Versuche mit den verschiedenen Mineralsäuren durchgeführt.

a) Mit Salzsäure :

wurde in dem angegebenen stöchiometrischen Verhältnis in die Salzsäure unter Kühlung zuerst das Na_2O_2 eingetragen und dann das Bicarbonat sowie Wasserglas und Mg-Silikat als Stabilisator zugegeben, dann entstand ein gut filtrierbares Percarbonat mit nahezu 23,5 % H_2O_2 (entspr. 54 % Na_2O); das Produkt enthielt 18 - 20 % NaCl. Die Ausbeute an akt. O_2 betrug 79 - 82 %, in der Mutterlauge waren noch 7 - 9 % des akt. O_2 enthalten. Die Prüfung auf Haltbarkeit zeigte einen Verlust von 7,6 - 8,7 % im Jahr.

Durch Änderung der Mischungsverhältnisse und Konzentrationen wurden keine anderen Ergebnisse erhalten.

Die Degussa führt die Umsetzung von $2/3$ des Na_2O_2 mit der entsprechenden Menge Salzsäure in einem gesonderten Arbeitsgang bei so hohen Konzentrationen durch, dass sich Kochsalz aus der Lösung ausscheidet. Dieses ausgeschiedene Kochsalz wird abfiltriert und die salzhaltige Wasserstoff-Superoxydlösung (ca. 160 g/l H_2O_2 u. 300 g/l NaCl) in einem anderen Rührgefäß mit dem letzten Drittel des Na_2O_2 und Bicarbonat in der bekannten Weise umgesetzt.

Dieses erst vor kurzem in den Einzelheiten uns bekannt gewordene Verfahren wird gegenwärtig im Laboratoriumsmaßstab nachgearbeitet.

b) Mit Schwefelsäure :

Wurde in analoger Weise mit Schwefelsäure gearbeitet, dann schied sich nach dem Eintragen des Natriumsuperoxydes kristallisiertes $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ aq}$ aus. Die davon abfiltrierte H_2O_2 -Lösung ergab bei der Umsetzung mit Bicarbonat und Na_2O_2 ein Produkt, welches 22,5 % H_2O_2 (= 51,5 % Na_2O_2) und 20 - 21 % Na_2SO_4 enthielt. Die Ausbeute betrug 60 - 61 % des akt. O_2 , bei der Haltbarkeitsbestimmung des trockenen Salzes wurden 7,6 - 8,4 % Jahresverlust festgestellt. Die schlechte Ausbeute ist auf die Anwesenheit des Natriumsulfates zurückzuführen; dieses wirkt weniger stark aussalzend und verursacht durch seinen Gehalt an Kristallwasser eine stärkere Zersetzung *beim Trocknen des Produktes*.

c) Mit Kohlensäure :

Die Umsetzung nach dem folgenden Reaktionsschema $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ geht in wässriger Lösung ohne Druck in der Kälte nur sehr langsam, da die Kohlensäure nur wenig löslich ist (0,3 g CO_2 im Lit. l).

Bei gleichzeitiger Einwirkung von Kohlensäure und Salzsäure auf Na_2O_2 in wässriger Lösung, entsprechend folgender Formulierung $3 \text{ Na}_2\text{O}_2 + 2 \text{ HCl} + 2 \text{ CO}_2 \rightarrow 2 \text{ NaCl} + 2 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + 3 \text{ H}_2\text{O}_2$, wurden die gleichen Erfahrungen gemacht. Auch durch Anwendung von Ammoniak als Ueberträger wurde hier keine bessere Umsetzung erzielt.

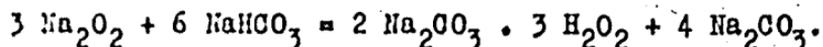
Feste Kohlensäure mit Na_2O_2 und Eis in einem Autoklaven gemischt, gab keine Reaktion. Das Na_2O_2 blieb nach dem Verdunsten der Kohlensäure vollkommen unverändert zurück.

Die Einwirkung von Kohlensäure auf Na_2O_2 in wässriger Lösung unter Druck, soll nach Fertigstellung der geeigneten Apparatur noch untersucht werden.

d) Mit Bicarbonat :

Kristallisation :

Eine vollkommene Abküttigung des caustischen Alkalis erhält man auch nach dem folgenden Reaktionsschema :



Dieser Ansatz lässt sich durchführen, wenn man Na_2O_2 in die wässrige Aufschwemmung von NaHCO_3 bei $10 - 12^\circ\text{C}$ einträgt. Da Soda im Ueberschuss (4 Mol !) vorhanden ist und diese zum Teil als Kristallsoda ausfällt, gelangt man bei diesem Ansatz zu keinem gut filtrierender Produkt.

Versprühen :

Es ist gelungen, durch Versprühen der folgenden Ansätze im mittleren Krauseturm von Abteilung 51, ein trockenes und haltbares Pulver zu erhalten :

Ansatz: 2 200 g Wasser

234 g Na_2O_2	(3 Mol)	gibt theoretisch 760 g trockenes Pulver m. 13,7 % $\text{H}_2\text{O}_2 = 30,8 \%$ Na_2O_2 .
504 g NaHCO_3	(6 Mol)	
5 g Mg-Silikat-Paste		
33 g Wasserglas (38°Bé)		

Das NaHCO_3 wird mit dem Wasser (und Mg-Silikat) ver-rührt, bei $+ 7$ bis 8°C das Na_2O_2 im Verlauf von 1 Stunde eingetragen, das Wasserglas zugesetzt und unter Kühlung (bis 0°C) noch $1/2$ Stunde gerührt.

Beiz Versprühen im mittleren Krauseturm ($\varnothing 1650 \text{ mm}$) bei $58 - 61^\circ \text{C}$ in ca. $1/2$ Stunde wurden erhalten :

ca. 600 g trockenes Pulver mit $11,2 - 11,7 \%$ H_2O_2 .
(entsprechend $25 - 26 \%$ Na_2O_2).

Die Ausbeute an akt. O_2 betrug demnach 65 - 69 %.
Rechnet man die Staubverluste mit ein, so hat man eine absolute Ausbeute von ca. 85 %. Die Haltbarkeitsuntersuchung der Pulver zeigte 13 - 16 % Verlust an akt. O_2 im Jahr.

Es wird nun versucht, diese Ansätze mit grösseren Mengen (Ansätze von 50 - 400 Ltr.) im grossen Krause- und Welterturm durchzuführen. Es wurden hierbei ^{bisher} wegen starker Zersetzung nicht über 50 % Ausbeute an akt. O_2 erhalten. Die Versuche müssen daher unter anderen Sprüh-Bedingungen (Aenderung der Düsen, Lufterhitzung und Luftströmung) fortgesetzt werden.

Trocknen auf dem Vacuum-Walzentrockner.

Durch Eindampfen des oben beschriebenen Percarbonat-Ansatzes im Vacuum-Walzentrockner bei einem Druck von ca. 50 mm Hg und einer Temperatur von 65 - 70° C wurde ein Produkt mit 9 - 10 % H_2O_2 (entspr. 20 1/2 - 23 % Na_2O_2) erhalten. Die Ausbeute an akt. O_2 betrug 75 - 79 %.

Da der Betrieb von Vacuum-Walzentrockner für eine Grossanlage verhältnismässig teuer ist, wurden die Versuche nach dieser Arbeitsweise nicht weiter fortgesetzt.

Trockenmischung aus Na_2O_2 und Bicarbonat.

Nach dem DRP 482 998 der Degussa (Herstellung eines Percarbonat enthaltenden Produktes) soll durch einfaches Vermischen von Na_2O_2 mit $NaHCO_3$ bei Gegenwart von wenig Wasser, ein mahlfähiges und haltbares Produkt erhalten werden. Bei der Nachprüfung dieses Verfahrens zeigte sich, dass auch bei sehr vorsichtiger Arbeitsweise eine starke Zersetzung auftritt. Wurde dagegen

feingepulvertes Na_2O_2 und Bicarbonat im Mol-Verhältnis 1 : 2 trocken vermischt, so traten keine wesentlichen Verluste auf. Es zeigt sich jedoch, dass diese Mischprodukte sowohl allein als auch mit wasserarmer Bleichsoda gemischt (entsprechend einer Sil-Mischung) nur sehr schlechte Lagerhaltbarkeit haben. Es ist anzunehmen, dass die erwünschte Umsetzung nach der Formulierung $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaHCO}_3 \rightarrow 2 \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ beim trocknen Vermischen noch nicht stattfindet. Erst durch Hinzukommen von Luftfeuchtigkeit beim Lagern erfolgt teilweise Umsetzung unter gleichzeitiger Zersetzung des gebildeten H_2O_2 .

III. Diaphragma für die Persulfat-Elektrolyse.

Es wurden Versuche mit einer Versuchszelle in der Pietzsch-Anordnung (Graphitstab als Kathode, Platindraht als Anode) durchgeführt. Als Diaphragma wurde ein 4 cm breiter Gewebestreifen aus IC-Faser (bezogen von Firma Schrupp und Müller, Beisdorf) auf die Graphitkathode gewickelt.

Bei der Elektrolyse wurde mit normaler Belastung (10 Amp. entspr. 1,0 Amp./ 1 cm² Anodenoberfläche) und folgenden verschiedenen Persulfat-Elektrolyten gearbeitet :

nach Pietzsch:	enthält im Ldt.	320 g	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	100 g	H_2SO_4
		40 g	K_2SO_4	0,1 g	NH_4SCN
" Schmidt :	" " "	240 g	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	290 g	H_2SO_4
		-		0,1 g	NH_4SCN .

Die Elektrolysen-Versuche brachten bei je 6-stündigem Betrieb ohne Durchlauf eine Stromausbeute von 77 % im Pietzsch-El. bzw. 73 % im Schmidt-El. Nach über 400 Betriebsstunden war ausserlich an dem Gewebe keine Aenderung wahrzunehmen. Die Festimmung der Festigkeit ergab eine Abnahme der Festigkeit um ca. 17 %.

Die Versuche sollen noch fortgesetzt werden, um festzustellen, ob das Material einer länger dauernden Einwirkung des Elektrolyten standhält.

IV. Schmidt-Anlage in Abteilung 45/6.

Im Destillationsbetrieb der Schmidtanlage (Abteilung 45/6) traten vor einiger Zeit durch schlechtes Vacuum sehr starke Störungen (Ueberhitzung und Zersetzung) auf. Bei längerer Beobachtung und Evakuierungs-Versuchen konnte festgestellt werden, dass das schlechte Vacuum in der Anlage lediglich auf das schlechte Arbeiten des Dampfstrahlers zurückzuführen war. Nach dem Einsetzen neuer Düsen in den Strahler wurde sofort sehr gutes Vacuum erhalten. Seither läuft die Anlage ohne technische Störungen. Besonders gut bewährt sich der (auch auf Veranlassung von Abteilung 51) für die Verbindung der Destillations-Rohre mit den Destillations-Kugeln zumehr verwendete Vinnol-Schlauch, der von der Firma A. Wacker-Werke 1. Burghausen hergestellt wird.

V. Wasserglas.

1) Untersuchungen an Kritis für Abteilung 50.

Es wurden im Laboratorium folgende Untersuchungen über K_9 durchgeführt :

- a) Bestimmung der Bildungswärme und Kristallisationswärme.
Siehe Bericht Dr. Welde vom 25. November 1939.
- b) Bestimmung der Dampfdrucke von Kritisansätzen.
Siehe Bericht Dr. von Freyhold vom 14. Dezember 1939.

2) Löslichkeit von festem Wasserglas in Wasser.

Auf Veranlassung von Herrn Ladwig - Abt. Wasserglas - Verkauf - wurden im Laboratorium Versuche begonnen, um ein Wasserglas zu finden, welches als Rohmaterial für keramische Glasuren geeignet ist.

Zu diesem Zweck wurden zunächst die Löslichkeiten unserer verschiedenen Wasserglas-Fabrikate bestimmt (Siehe Bericht Dr. Welde vom 23. Dezember 1939).

Es werden nun Versuche durchgeführt, um durch Behandlung mit hochgespanntem Wasserdampf oder durch Beimischung von anderen Metalloxyden die Löslichkeit des festen Wasserplanes zu verringern.

3) Wasserplan für Tarnung.

Siehe Aktennotiz Dr. Weldes vom 29. Dezember 1939.

Dr. Weldes - 4. 1. 1940

REEL NO 281-J

End of Item

No 108