

**Wasserstoffionenkonzentration** ist maßgebend dafür, wie stark sauer eine Lösung ist. Es ist üblich, sie zahlenmäßig durch den Logarithmus der Konzentration (mit umgekehrtem Vorzeichen) ( $p_H$ ) anzugeben, s.  $p_H$ , Bd. VIII, 253.

**Wasserstoffsuperoxyd**, Hydroperoxyd,  $H_2O_2$ ;  $HO \cdot OH$ , ist von THÉNARD 1818 in verdünnter, wässriger Lösung zuerst dargestellt worden. HANRIOT (*Compt. rend. Acad. Sciences* 100, 172 [1885]) fand, daß durch Erwärmen verdünnter  $H_2O_2$ -Lösungen im Vakuum eine konz.  $H_2O_2$ -Lösung erhalten werden kann. R. WOLFFENSTEIN (*B. 27*, 3311 [1894]) zeigte, daß  $H_2O_2$  von 3%, das frei ist von alkalisch reagierenden Verbindungen, Schwermetallverbindungen und festen Körpern jeder Art, sich durch Konzentrieren im Vakuum (68 mm) bei 55° in 50% ige  $H_2O_2$  quantitativ überführen läßt, ohne daß nennenswerte Mengen  $H_2O_2$  überdestillieren. Durch fraktionierte Destillation im Vakuum bei Temperaturen, die oberhalb der entsprechenden Siedepunkte des  $H_2O_2$  liegen (s. u.), läßt sich dann daraus vollkommen wasserfreies  $H_2O_2$  gewinnen. Auch das Ausfrieren von hochprozentigem  $H_2O_2$  (STAEDEL, *Ztschr. angew. Chem.* 15, 642 [1902]; AHRLE, *Journ. prakt. Chem.* 79, 129 [1909]) kann benutzt werden; weniger zweckmäßig erscheint das Extrahieren mit Äther (BRÜHL, *B. 28*, 2847 [1895]), weil dabei durch Bildung organischer Peroxyde schwere Explosionen erfolgen können. In neuester Zeit ist reines Hydroperoxyd auf Grund besonders sorgfältiger Arbeit durch MAASS und seine Schüler zur Bestimmung seiner physikalischen Konstanten erhalten worden (MAASS und HATCHER, *Journ. Amer. chem. Soc.* 42, 2548 [1920]).

Wasserstoffsuperoxyd ist im reinen Zustande eine geruch- und farblose, in sehr dicker Schicht blau erscheinende Flüssigkeit, die bei starker Unterkühlung zu klaren Krystallen vom Schmelzpt.  $-0,89^{\circ}$  erstarrt (CUTHBERSTON, G. L. MATHESON und O. MAASS, *Journ. Amer. chem. Soc.* 50, 1120 [1928]). Die Dichte des Wasserstoffsuperoxyds ist stark abhängig von seiner Reinheit und speziell seiner Trockenheit.  $D_4^0$  für 99,91% = 1,4633, für 100% = 1,4649. Bei  $-7,5^{\circ}$  ist die Dichte des flüssigen Wasserstoffsuperoxyds 1,4719, die der Krystalle 1,6437. Die Siedepunkte bei verschiedenen Drucken nach Dampfdruckbestimmungen von MAASS und HIEBERT, *Journ. Amer. chem. Soc.* 46, 2693 [1924], sind:

Druck bei mm Hg	0,55	1,9	11,8	15,0	21,3	31,0	40,0	49,5	72,3
Kp in Graden . .	4,65	24,45	51,95	57,3	63,05	71,25	76,10	81,05	90,35

Oberhalb der letzten Temperatur beginnt die Zersetzung. Der Kp läßt sich bei normalem Druck nur berechnen, u. zw. zu  $152,1^{\circ}$ . Die Oberflächenspannung ist ein wenig höher als die des Wassers. Brechungsexponent des flüssigen  $n_{D_{22}} = 1,4139$ . Wasserstoffsuperoxyd ist diamagnetisch, u. zw. stärker als Wasser und hat bei  $0^{\circ}$  eine Dielektrizitätskonstante von 89,2 gegen 84,4 für Wasser (CUTHBERSTON und MAASS, *Journ. Amer. chem. Soc.* 52, 489 [1930]). Nach neuesten Bestimmungen ist die Dielektrizitätskonstante 93,7 (LINTON und MAASS, *Chem. Ztrbl.* 1931, I, 3334). Die spezifische Wärme ist zwischen  $0^{\circ}$  und  $18,5^{\circ} = 0,5841$ . Die Schmelzwärme ist 74 Cal./g. Die Verdampfungswärme ist besonders hoch: 11 610 Cal. pro Mol.

Die Lösungswärme in Wasser ist etwa 460 Cal. Die Verbindung ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar und bildet ein Hydrat mit 1  $H_2O$ . Die wässrige Lösung hat ausgesprochen sauren Charakter und hat eine Neutralisationswärme von 2,7 Cal. Sie schmeckt herb und bitter, färbt Haut und Schleimhaut weiß und erzeugt Prickeln und nach einiger Zeit Jucken auf der Haut. Doch dauert die Wirkung nicht an, und die weißen Flecke auf der Haut verschwinden allmählich, ohne eine bleibende Schädigung zu hinterlassen. Wasserstoffsuperoxyd kann einer nicht zu stark verdünnten, wässrigen Lösung durch verschiedene Lösungsmittel entzogen werden. Der Verteilungskoeffizient zwischen Äther und Wasser ist für eine etwa 10% ige Lösung 1:9. Über den Verteilungskoeffizienten für eine Reihe anderer Lösungsmittel s. WALTON und LEWIS, *Journ. Amer. chem. Soc.* 38, 1956 [1916]; PERSCHKE und TSCHUFAROW, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* 151, 121 [1926].

Die Konzentration der wässrigen Lösung wird in  $g H_2O_2$  als *Gew.-%*, d. h. pro 100  $g$  Lösung, oder als *Vol.-%*, d. h. pro 100  $cm^3$  Lösung, ausgedrückt bzw. in Volumen aktiven Sauerstoffes, der aus 1  $l$  Lösung entwickelt werden kann. In nachfolgender Tabelle werden die Konzentrationen in der verschiedenen Ausdrucksweise in Abhängigkeit von der Dichte der entsprechenden Lösung angegeben:

Dichte $D_{4}^{18}$	Gew.-%	Vol.-%	Vol. akt. O	Dichte $D_{4}^{18}$	Gew.-%	Vol.-%	Vol. akt. O
0,9986	0	0	0	1,0911	25,0	27,3	90
1,0018	1,0	1,0	3,3	1,1023	27,2	30,0	100
1,0034	1,5	1,5	5	1,1111	30,0	33,33	110
1,0050	2	2,0	6,6	1,1331	35,0	39,7	132
1,0083	3	3,0	10	1,1561	40,0	46,25	153
1,0134	4,5	4,55	15	1,1796	45,0	53,1	175
1,0151	5	5,1	17	1,2031	50,0	63,15	208
1,0187	6	6,15	20	1,2505	60,0	75,05	248
1,0241	7,5	7,7	25	1,2980	70,0	90,85	300
1,0336	10,0	10,35	34	1,3456	80,0	107,65	355
1,0526	15,0	15,8	52	1,3936	90,0	125,4	415
1,0717	20,0	21,45	70	1,4442	100,0	144,4	475

Die Bildungswärme des Wasserstoffsperoxyds aus seinen gasförmigen Elementen ist gleich  $H_2 + O_2 = H_2O_2 + 45\,550 \text{ Cal}$ . Da sie niedriger ist als die des Wassers, so ist die Verbindung in bezug auf dieses endotherm. Es besitzt somit die Tendenz, laut Gleichung  $H_2O_2 = H_2O + \frac{1}{2} O_2 + 23\,450 \text{ Cal}$  in Wasser und Sauerstoff zu zerfallen, d. h. es befindet sich in einem Gleichgewicht, das fast vollkommen zugunsten des Wassers verschoben ist. Bei hohen Temperaturen findet man es in kleinen Mengen im Gleichgewicht, u. zw. bei  $650^{\circ}$  ungefähr  $\frac{4}{10\,000}$  und bei  $1880^{\circ}$  ungefähr  $\frac{1}{4}\%$  (NERNST, *Ztschr. anorgan. Chem.* 45, 126 [1905]). Bei der direkten Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff tritt es als Zwischenprodukt auf, wenn die Geschwindigkeit seiner Bildung diejenige seiner Zersetzung übertrifft, so z. B. in einer abgeschreckten Knallgasflamme (RIESENFELD und WARSMUTH, *Ztschr. physikal. Chem.* 149, 140 [1930]). Auch bei niedriger Temperatur, bei Energiezufuhr und in Abwesenheit von Katalysatoren, die die Zersetzung fördern, tritt  $H_2O_2$  auf, z. B. bei ultravioletter Bestrahlung in Gegenwart von aktiviertem Quecksilberdampf (BONHOEFFER und LOEB, ebenda 119, 474 [1926]), bei stillen elektrischen Entladungen und besonders als Begleiterscheinung der freiwilligen Oxydation anorganischer und organischer Stoffe in feuchter Luft. Die Energie, welche in diesem Falle zur Bildung des Hydroperoxydes aus Wasser notwendig ist, wird durch die Oxydation des Stoffes geliefert, und so findet man  $H_2O_2$  vor, wenn man Phosphor, Calcium, Zink, Natriumamalgam an feuchter Luft stehen läßt; bei der Oxydation von Palladiumwasserstoff, von feuchtem Äther, Terpentinöl, Indigoweiß, Hydrazobenzol u. a. Es befindet sich in atmosphärischen Niederschlägen, u. zw. durchschnittlich 200  $mg$  pro  $t$  Schnee oder Regen. Auch auf feuchten Geweben, die der Sonne bei der Rasenbleiche ausgesetzt sind, wurde es nachgewiesen.

Unter den Bedingungen, die zu seiner Bildung führen, kann sich die Zersetzung des Wasserstoffsperoxydes abspielen, wenn spezifische Katalysatoren zugegen sind. Bereits THÉNARD hat die Wirkung gewisser Metalloxyde, wie Braunstein und Bleioxyd, erkannt. Allgemein sind Metalle, die mehrere Wertigkeitsstufen haben, mit Ausnahme von Zinn, energische Katalysatoren. Am ausführlichsten ist die Zersetzung durch kolloidales Platin durch BREDIG untersucht worden (BREDIG, *Anorganische Fermente*, Leipzig 1901). 1  $g$  Platinsol vermag noch in 300 000  $l$  beliebige Mengen Wasserstoffsperoxyd zu zersetzen. Auch Eisen und Kupfer wirken sehr energisch (WIELAND, *A.* 434, 185 [1926]). Mit Quecksilber tritt eine eigenartige pulsierende Katalyse ein (BREDIG und STARK, *Ztschr. physikal. Chem.*, Abt. B. 2, 282 [1929]). Hydroperoxyd wird auch von Enzymen, den Peroxydasen, katalysiert (WILLSTAETTER,

B. 59, 1871 [1926]), und infolgedessen zersetzt es sich in Kontakt mit Blut, Hefe, Pilzen, Speichel u. s. w. Die Wirkung dieser Katalysatoren kann durch gewisse Substanzen gelähmt oder aufgehoben werden. Die Erscheinung, von BREDIG entdeckt, ist seither als Katalysatorenvergiftung allgemein erkannt worden. Als spezifische Katalysatorengifte bei der Wasserstoffsperoxydzersetzung sind bekannt: Blausäure, Quecksilbersalze, Kohlenoxyd, Anilin u. s. w. Die Geschwindigkeit der Zersetzung wird durch Temperaturerhöhung vergrößert, ebenso durch Bestrahlung.

Die leichte Abspaltbarkeit des Sauerstoffes befähigt das Wasserstoffsperoxyd zu zahlreichen Reaktionen. Seine Reaktionsmöglichkeiten sind folgende: Oxydationen, Reduktionen, Übertragung der *O-O*-Bindung und außerdem Molekülanlagerungen.

Die Oxydationskraft des Wasserstoffsperoxyds äußert sich, wenn es schweflige Säure und deren Salze in Schwefelsäure und Sulfate überführt. Ebenso werden oxydiert: salpetrige Säure und Hydroxylamin in saurer Lösung zu Salpetersäure, Eisenvitriol zu Ferrisulfat, Jodwasserstoff zu Jod, arsenige Säure zu Arsensäure, Schwefelblei zu Bleisulfat, Arsensulfid zu Arsensäure und Schwefelsäure, Chromoxyd in Gegenwart von Alkali zu Alkalichromat, Manganoxydul zu Mangandioxyd u. s. w. Metalle werden in Oxyde übergeführt und ihre Löslichkeit in verdünnten Säuren erhöht. Auf diese Weise lösen sich Silber, Quecksilber, Kupfer, Nickel in Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd in verdünnter Schwefelsäure auf. Wichtig ist die Eigenschaft des Wasserstoffsperoxyds, Indigo und zahlreiche andere Farbstoffe zu entfärben, wovon man in der Bleicherei Gebrauch macht (HALLER, *Monatsschrift der Text. Ind.* 38, 199 [1924]). Seine Oxydationskraft wird erhöht durch dieselben Katalysatoren, die spezifisch bei seiner Zersetzung wirken, wenn ein oxydierbarer Stoff zugegen ist. So wird in Gegenwart von Eisensalzen Alkohol in Essigsäure übergeführt, und ähnliche organische Verbindungen werden katalytisch oxydiert (WALTON, CHRISTIANSEN, *Journ. Amer. chem. Soc.* 48, 2083 [1926]; WALTON, GRAHAM, ebenda 50, 1641 [1928]). Als Oxydationen sind ebenfalls die Reaktionen aufzufassen, in denen der Persauerstoff *O-O* an Basen oder Säuren übertragen wird. Mit Basen reagiert Wasserstoffsperoxyd wie eine schwache Säure und bildet Natriumsperoxyd (Bd. VIII, 95) als Hydrat  $Na_2O_2 \cdot 8 H_2O$ , Bariumsperoxyd (Bd. II, 117) als Hydrat  $BaO_2 \cdot 8 H_2O$ . Auf ähnliche Weise entstehen auch Magnesium-, Calcium- und Zinksperoxyde. Die charakteristische Eigenschaft dieser Wasserstoffsperoxydderivate ist im Gegensatz zu anderen Peroxyden, wie Bleisperoxyd z. B., daß man aus ihnen durch Ansäuern  $H_2O_2$  wieder frei machen kann. Auch mit Säuren gibt Wasserstoffsperoxyd Derivate, so mit Schwefelsäure: CAROSche Säure (Bd. III, 110) und Perschwefelsäure (Bd. VIII, 327), mit Phosphorsäure: die Perphosphorsäuren; und die durch auffällige Farbenreaktionen sich auszeichnenden Überchrom-, Pervanadium-, Permolybdän- und Pertitansäuren. Mit Essigsäureanhydrid gibt es das leicht zu Acetpersäure verseifbare Acetylsperoxyd, mit Benzoylchlorid das Benzoylsperoxyd (s. Bd. II, 285). Percarbonate (Bd. VIII, 321) und insbesondere Perborate (Bd. II, 561) sind wichtige salzartige Abkömmlinge, deren freie Säuren nicht bekannt sind.

Die Reduktionskraft des Wasserstoffsperoxyds beruht darauf, daß es unter Verwandlung in molekularen Sauerstoff 2 Wasserstoffatome abgeben kann. So wird Kaliumpermanganat in saurer Lösung zu Manganosalz, Chlorkalk und Hypochlorite zu den entsprechenden Chloriden und Ozon zu Sauerstoff reduziert. Aus saurem Goldchlorid wird in verdünnter Lösung das Metall gefällt. Die Reduktion findet vielfach in den gleichen Fällen statt wie die Oxydation, jedoch abhängig von den Versuchsbedingungen. So werden in neutraler und saurer Lösung Ferrocyanide in Ferricyanide, in alkalischer Lösung im Gegenteil die Ferricyanide in Ferrocyanide umgewandelt. Metalle, aus deren saurer Lösung sich die Oxyde bilden, werden in alkalischer Lösung aus deren Oxyden gefällt, so z. B. Silber und Quecksilber (JIRSA, *Ztschr. anorgan. Chem.* 158, 33 [1927]). Oft tritt nach vorangegangener Oxydation durch einen Überschuß von Wasserstoffsperoxyd plötzlich die Reduktion

der eben gebildeten Verbindung ein. Dies ist der Fall für fast alle Säurederivate, wie CAROSche Säure, Pervanadiumsäure (MEYER, *Ztschr. anorgan. Chem.* **161**, 321 [1927]), Pertitansäure, Überchromsäure, die sich sämtliche mit Wasserstoffsuperoxyd gegenseitig zersetzen.

Wasserstoffsuperoxyd besitzt auch als Molekül chemische Affinität und bildet mit Vorliebe an Stelle des Wassers Krystalsalze, so mit Kaliumfluorid, Natrium-, Ammoniumsulfat, Alaun, Borax, Natriumacetat und -phosphat (s. auch MÜNZBERG, *Chem. Ztrbl.* **1931**, I, 2302). Mit Wasser bildet es ein Hydrat,  $H_2O_2 \cdot H_2O$  (MAAS, HERZBERG, *Journ. Amer. chem. Soc.* **42**, 2569 [1920]); mit Ammoniak entsteht  $(NH_4)_2O_2 \cdot H_2O$ . Ähnliche Reaktionen erhält man mit vielen organischen Verbindungen (RIECHE, Alkylperoxyde u. Ozonide, Studien über peroxydischen Sauerstoff). Mit Harnstoff und Hexamethylentetramin entstehen  $H_2O_2$ -haltige schön kristallisierte Körper.

Konstitution. Die allgemein benutzte Konstitutionsformel  $H-O-O-H$  wird der vielseitigen Reaktionsfähigkeit des Wasserstoffsuperoxydes und dem verschiedenen Verhalten seiner beiden Sauerstoffatome nicht gerecht. In neuerer Zeit wird infolgedessen folgende Formel angenommen:  $\begin{matrix} H \\ | \\ H > O = O \end{matrix}$ . Auf diese Weise erklärt sich die leichte Abspaltbarkeit des einen Sauerstoffatoms, und die 4-Wertigkeit des Sauerstoffes ist auch in anderen Verbindungen bekannt. Eine Entscheidung ist jedoch bis jetzt nicht möglich (RYKOW, *Ztschr. anorgan. Chem.* **189**, 36 [1930]), und selbst diamagnetische Messungen (F. W. GRAY und J. FARGUHARSON, *Philos. Magaz.* **10**, 190 [1930]) ergeben beide Formeln als existenzfähig.

**Gewinnung.** Aus den angeführten Bildungsweisen und chemischen Reaktionen des Wasserstoffsuperoxyds ergeben sich die 2 Prinzipien seiner Darstellungsmethoden: die direkte Synthese, die entweder nach  $H_2 + O_2$  oder nach  $H_2O + \frac{1}{2}O_2$  ausführbar ist; oder die mittelbare Darstellung, die entweder von den Peroxyden oder von den elektrolytisch hergestellten Persäuren bzw. deren Salzen ausgeht. Die Synthese ist im Großbetrieb bis jetzt nicht eingeführt. Doch fehlt es nicht an bereits fortgeschrittenen Versuchen, sie zu verwirklichen. Ihre thermische Grundlage ist die Gleichung  $H_2O + \frac{1}{2}O_2 = H_2O_2 - 23,5 \text{ Kcal}$ . Denn selbst wenn man von der exothermen Vereinigung des Sauerstoffes mit Wasserstoff ausgeht, wird letzterer aus der Wasserzersetzung erhalten, und man kommt somit thermisch auf dieselbe Gleichung. Diese zeigt aber für 1000 g  $H_2O_2$  einen theoretischen Energieverbrauch von 691 Cal. = rund 0,8 KWh an, so daß eine KWh theoretisch ungefähr 1250 g  $H_2O_2$  zu liefern hätte. Das beste Verfahren des Großbetriebes begnügt sich jedoch mit weniger als 10% dieses theoretischen Wertes, und es bleibt der zukünftigen Forschung vorbehalten, diesen Prozentsatz zu erhöhen.

Aus Wasserdampf und Sauerstoff Wasserstoffsuperoxyd zu erhalten, ist wenig versucht worden (A. F. KAHLBAUM, *D. R. P.* 197 023). Erfolgreiche Versuche unter hohem Druck sind nicht bekannt, obgleich die Reaktion  $2 H_2O + O_2 = 2 H_2O_2$  mit einer Volumenverminderung um ein Drittel verläuft und somit durch hohen Druck begünstigt werden müßte (HAUSER, Dissertation, Berlin 1922). Die Oxydation des Wassers läßt sich erreichen, wenn man elektrolytisch erzeugtes Fluor mit Wasser in Reaktion bringt. Es bilden sich dabei Wasserstoffsuperoxyd und Flußsäure (FICHTER, BLADEGROEN, *Helv. chim. Acta* **10**, 549 [1927]).

Aus Wasserstoff und Sauerstoff. Weit zahlreicher sind die Versuche, durch diese Synthese Wasserstoffsuperoxyd zu erhalten. Man arbeitet dabei im Knallgasgemisch, das natürlich den Nachteil der Explosivität hat. Das *D. R. P.* 461 635 der I. G. (W. FRANKENBURGER und CH. STEIGERWALD) arbeitet durch Bestrahlung mit einer Metaldampflampe in den Gasen, welche mit Metaldampf beladen sind, und schreibt eine Sauerstoffkonzentration von niedriger als 5% vor. Das *A. P.* 1 659 382 der *Du Pont* arbeitet ähnlich mit Quecksilber. Die thermische Vereinigung ist von

PEASE (*Journ. Amer. chem. Soc.* 52, 5106 [1906]; 53, 3188 [1931]) näher studiert worden. Bei 530°–550° erhält er ein Reaktionsprodukt, worin das Verhältnis  $H_2O_2:H_2O=0,12$  bis 0,27 ist. HENCKEL & CO. und WEBER (*D. R. P.* 296 357) lieben sich gewisse Katalysatoren, und L'AIR LIQUIDE die Anwendung von hohen Drucken (*F. P.* 667 594) bei der Wasserstoff-Sauerstoff-Vereinigung schützen. Durch Einwirkung von stillen elektrischen Entladungen haben DE HEMPTIENNE (*Bull. Ac. Roy. Belge Scienc.* 14, 450 [1928]) und I. G. (*E. P.* 300 282) Wasserstoffsuperoxyd erhalten.

Die Vereinigung von  $H_2$  und  $O_2$  vollzieht sich besonders günstig für die  $H_2O_2$ -Bildung, wenn man den während einer Elektrolyse an der Kathode entstehenden Wasserstoff benutzt und dieser im status nascendi in genügendem Überschuß Sauerstoff vorfindet (TRAUBE, *Ber. der Preuß. Ak. Wissensch.* 1887, 1041; FOERSTER, *Ztschr. angew. Chem.* 34, 354 [1921]). In einer Elektrolysezelle mit Diaphragma wird schwach angesäuertes Wasser (1%  $H_2SO_4$ ) zersetzt und dabei Sauerstoff an die Kathode geblasen, die aus amalgamiertem Golddraht besteht und mit 0,003 *Amp./cm<sup>2</sup>* belastet ist. Man kann auf diese Weise mit etwa 80% Stromausbeute eine 0,5% ige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd erhalten. Infolge der schwachen Konzentration der Lösung scheint es geeignet zu sein (*D. R. P.* 302 735, HENCKEL & CO.), den aktiven Sauerstoff in Form von Natriumperborat zu verwerten. Zu diesem Zwecke werden der Kathodenlösung Salze der Borsäure zugefügt. Als Kathode benutzt man in diesem Falle amalgamiertes Kupfer- oder Silberdrahtnetz. Die kathodische Stromdichte und die erhaltene Wasserstoffsuperoxydkonzentration können wesentlich vergrößert werden, wenn man den Sauerstoff unter hohem Druck einführt und so elektrolysiert (*D. R. P.* 266 516, HENCKEL & CO.; FISCHER, PRIESZ, *B.* 46, 698 [1913]). In diesem Falle kann bei sonst ähnlichen Bedingungen (Diaphragma, amalgamierte Goldkathode, 1% ige  $H_2SO_4$ -Lösung) eine 10fache Stromdichte 0,025–0,05 *Amp./cm<sup>2</sup>* angewandt, eine 90% ige Ausbeute und eine bis zu 3% ige Wasserstoffsuperoxydlösung erhalten werden. Die Spannung der Zelle ist 2 V. Man hätte somit pro 1000 g  $H_2O_2$  einen Verbrauch von etwa 3,5 *kWh*. Dieses Verfahren würde viel Anreiz bieten, wenn seine apparative Seite nicht zu schwierig wäre; doch sind zahlreiche Verbesserungen und Varianten vorgeschlagen: an Stelle der amalgamierten Kathoden Kathodenmaterial aus *Ta*, *Wo*, *Ni* und Metallen der Platingruppe, auch Quecksilber (*D. R. P.* 273 269 bzw. 279 073, HENCKEL & CO.); ebenso Metalle mit glatt polierter Oberfläche, die in den angewandten Lösungen unangreifbar sind, wie V2A-Stahl in 1% iger  $HNO_3$ -Lösung, Silberdraht in 0,7% iger  $H_3PO_4$ -Lösung (*F. P.* 636 330, I. G.). Anstatt die Kathode zu amalgamieren, kann man auch dem Elektrolyten Quecksilbersalze zusetzen (*E. P.* 316 648, I. G.). Die Druckelektrolyse soll nach dem *D. R. P.* 488 481 der I. G. vermieden werden können, indem die Lösungen lediglich unter Druck an Sauerstoff gesättigt werden und man dann ohne Druckenwendung elektrolysiert. Andererseits soll man die Elektrolyse unter Sauerstoffdruck ausführen, indem man auch an der Anode so arbeitet, daß Perverbindungen entstehen, d. h.: Diaphragma, Anode aus Platin mit 0,2 *Amp./cm<sup>2</sup>*; Kathode amalgamiertes Gold, 0,04 *Amp./cm<sup>2</sup>*; Anolyt saure Ammonsulfatlösung; Katholyt 0,5% ige  $H_2SO_4$ -Lösung. Wird der Strom dabei auch doppelt verwertet, so ist die Zellenspannung doch fast annähernd die doppelte (3,7 V). Die jüngsten Patente der I. G. weisen darauf hin, daß daran gearbeitet wird, das Verfahren möglichst kontinuierlich und als Kreislauf zu gestalten. Der Elektrolyt soll an der Kathode in dünner Schicht vorbeifließen (*D. R. P.* 464 288); er wird dabei, ebenso wie die Quecksilberfläche der Kathode, ständig erneuert (*D. R. P.* 514 172). Der Sauerstoffstrom wird automatisch auf seinen Wasserstoffgehalt geprüft (*F. P.* 596 373) und soll auch bei der Konzentration bzw. Destillation des entstehenden Wasserstoffsuperoxyds mitwirken (*D. R. P.* 485 053). Das *F. P.* 696 150 der I. G. gibt einige Einzelheiten über die Apparatur.

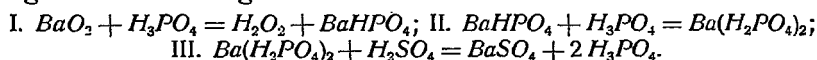
Nach dem *D. R. P.* 528 461 von ELISABETH LUTHER liefert Kühlung auf  $-40^\circ$  auch bei gewöhnlichem Drucke günstige Resultate. RIESENFELD und SOLOWJAN (*Ztschr.*

*physikal. Chem.*, BODENSTEIN-Festband 405 [1931]) unterziehen einem näheren Studium die gleichzeitige Darstellung an Anode und Kathode in strömendem Elektrolyten.

**Technische Herstellung.** Die Technik bedient sich zur Gewinnung von Wasserstoffsperoxyd seiner indirekten Darstellung über Perverbindungen, u. zw. werden Bariumsperoxyd, Natriumsperoxyd, Perschwefelsäure und ihre Salze benutzt.

Aus Bariumsperoxyd. Das älteste Verfahren arbeitet über Bariumsperoxyd und hat sich anlehnd an die Versuche von THÉNARD entwickelt. Ein Jahrhundert lang war es ausschlaggebend; doch seit etwa 10 Jahren ist es im Verschwinden begriffen. In Deutschland werden nur noch etwa 7% der Gesamtproduktion auf diese Weise hergestellt, ähnlich in den Vereinigten Staaten; noch geringer ist sein Anteil in Frankreich. England allein bleibt bis jetzt dieser Methode treu. Das Prinzip des Verfahrens besteht in der Zersetzung von Bariumsperoxyd durch eine Säure (Schwefelsäure, Phosphorsäure) unter Bildung eines unlöslichen Bariumsalzes. Damit beim Arbeiten mit  $H_2SO_4$  das ausfallende  $BaSO_4$  Teile des Bariumsperoxyds nicht umhüllt, trägt man feuchtes Bariumsperoxyd in etwa 20%ige  $H_2SO_4$  unter gutem Rühren ein, bis die Lösung fast neutral ist. Man preßt vom  $BaSO_4$  ab, wäscht aus und entfernt in der Lösung den letzten Rest  $H_2SO_4$  mit Barytwasser. Man fügt der Aufschlußsäure geringe Mengen von Salzsäure zu, wodurch eine völlige Umsetzung des Bariumsperoxyds erreicht wird. Die Apparatur besteht aus mit Blei ausgeschlagenen und mit guten Rührwerken versehenen Holzbottichen und aus Filterpressen mit hölzernem Rahmen. Man erhält somit einerseits eine etwa 3–6%ige  $H_2O_2$ -Lösung und andererseits Bariumsulfat (Blanc fixe), das aber zuweilen durch Beimengungen des technischen Bariumsperoxyds etwas verunreinigt ist.

Ein völlig reines  $BaSO_4$ , das auch als Röntgenkontrastmittel Verwendung finden kann, erhält man neben  $H_2O_2$  von 12–15 Vol.-% nach dem *D. R. P.* 435 900 von WEBER, ALCOOCK, LAPORTE LTD., Luton (vgl. auch *D. R. P.* 294 874, BARIUMOXID G. M. B. H., Hönningen), unter Benutzung der Angaben von SCHWYZER (Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte, Berlin 1931). Der Vorgang ist aus folgenden Gleichungen ersichtlich:



Es wird also aus den Ausgangsmaterialien neben  $H_2O_2$  unlösliches  $BaHPO_4$  gebildet. Dieses wird nach II in lösliches  $Ba(H_2PO_4)_2$  verwandelt, wobei die Unreinigkeiten ungelöst bleiben. Aus der Lösung wird dann mit  $H_2SO_4$  reines  $BaSO_4$  ausgefällt unter gleichzeitiger Regenerierung der  $H_3PO_4$ . Die Umsetzung des feinst gemahlene  $BaO_2$  mit der 50%igen  $H_3PO_4$  erfolgt bei 5°; das erhaltene sehr beständige  $H_2O_2$  hat 12 Vol.-%, und der Verlust an  $H_3PO_4$  beträgt etwa 2%.

Man kann zur Zersetzung des  $BaO_2$  auch Salzsäure allein in so konzentrierter Form benutzen, daß sich Bariumchlorid ausscheidet (*D. R. P.* 403 253, RHENANIA CHEM. FABRIK). Salzsäure kann auch vollständig durch Salpetersäure ersetzt werden (*A. P.* 1 364 558). Phosphorsäure (*A. P.* 1 398 468), die zur Bildung des löslichen primären Salzes dient (*D. R. P.* 458 189, 458 190, BODENSTEIN), kann auch in Verbindung mit Flußsäure, die das lösliche primäre Salz zersetzt, angewandt werden. WOLFFENSTEIN (*B.* 43, 278 [1908]) und *Merck* (*D. R. P.* 179 771, 179 826) benutzten Kohlendioxyd unter Druck für die Bariumsperoxydzersetzung. Nach den *D. R. P.* 452 266, 465 763 von ASKENASY (s. auch *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* 189, 10 [1930]) steigt die Ausbeute durch hohen Druck und kurze Reaktionsdauer. Eine wesentliche Rolle bei der Ausbeute an Wasserstoffsperoxyd spielt die physikalische und chemische Beschaffenheit des Bariumsperoxydes. Das *D. R. P.* 378 609 empfiehlt mit  $CO_2$  in Gegenwart von Ammonsalzen zu arbeiten.

Aus Natriumsperoxyd, genau so wie aus Bariumsperoxyd läßt sich Wasserstoffsperoxyd mit Säure aus Natriumsperoxyd (Bd. VIII, 92) darstellen. Der

Vorteil gegenüber dem Bariumperoxydverfahren besteht in der Möglichkeit, höher konz. Lösungen zu erhalten. Da Natriumperoxyd aus metallischem Natrium und dieses durch Elektrolyse erhalten wird, so kommt, wenn auch indirekt, in diesem Falle ein Stromverbrauch für die Wasserstoffsuperoxyddarstellung in Anwendung. Er beträgt etwa 50 kWh pro 1000 g  $H_2O_2$ . Wesentlich für die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens ist die Möglichkeit, das Natrium in Form eines wertvollen Salzes zurückzugewinnen. So arbeitete in Frankreich jahrelang die SOCIÉTÉ D'ELECTRO-CHIMIE nach dem D. R. P. 132 090 (HULIN, SCHUMANN), nach welchem das Natriumperoxyd mit Flußsäure zersetzt und das Fluornatrium durch Zusatz von Aluminiumfluorid in Form von künstlichem Kryolith ausgefällt wurde. Ein anderes Verfahren besteht nach dem D. R. P. 253 284 (Verein) darin, daß das schwerlösliche saure Fluornatrium ausgeschieden wird.

In den Vereinigten Staaten dagegen besteht ein Verfahren, wonach das Natriumperoxyd mit Schwefelsäure zersetzt wird; das Natriumsulfat aber wird mit Alkohol ausgefällt, wodurch man höhere Konzentrationen an Wasserstoffsuperoxyd erreichen kann (A. P. 1 627 325).

Kleine Betriebe benutzten ebenfalls Schwefelsäure, und die Umsetzung erfolgt nach SCHWYZER in der in Abb. 126 dargestellten Apparatur.

In das 600 l fassende Tongefäß I, das Tonröhren und Tonsieb besitzt und mit Platingaze überspannt ist, füllt man ein Gemisch von 400 l destilliertem Wasser und 115 kg reiner  $H_2SO_4$ , bringt die Säure

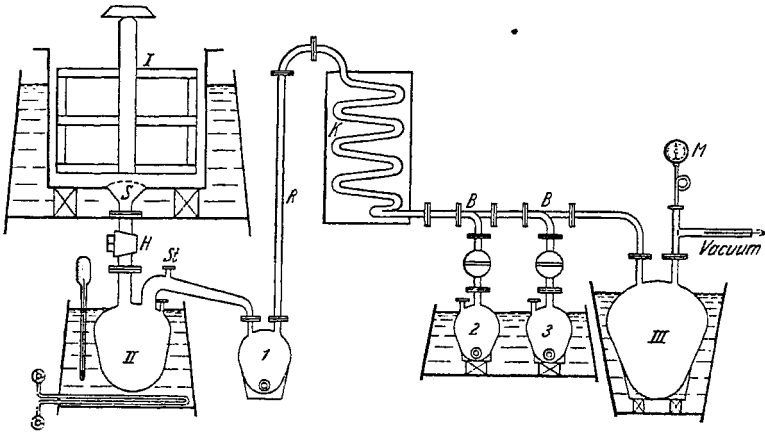


Abb. 126. Anlage zur Herstellung von Wasserstoffsuperoxyd, 100 Vol.-%, nach SCHWYZER.

durch gekühlte Sole auf  $7^{\circ}$  und streut mittels Schüttelapparats 100 kg Natriumsuperoxyd ein. Die Temperatur soll nicht über  $10^{\circ}$  steigen und die Lösung am Schluß noch sauer auf Kongo reagieren. Nach beendeter Umsetzung fügt man 45 kg wasserfreies Natriumsulfat hinzu, rührt noch 1 h und läßt die  $H_2O_2$ -Lösung durch den Hahn H nach der Destillierblase II abfließen. Hieraus wird sie bei 5–8 mm Druck und höchstens  $35^{\circ}$  destilliert. In I sammelt sich verdünntes  $H_2O_2$ ; das Steigrohr R wirkt als Dephlegmator. Der Tonkühler K, die Vorlagen 2, 3 für das  $H_2O_2$  von etwa 35 l Inhalt und das Vakuumreservoir III sind durch kalte Sole gekühlt. Alle freistehenden Teile der Apparatur, auch die Rohre B für das Kondensat, sind mit Drahtnetz eingehüllt. Die Ausbeute beträgt 90–120 kg  $H_2O_2$  30% = 100 Vol.-% und ist abhängig vom Vakuum und dem Gehalt des Natriumsuperoxydes. Ob es zweckmäßig ist, wie in Abb. 126 angegeben, das Destillationsgefäß II direkt mit dem Zersetzer I zu verbinden, erscheint zweifelhaft, desgleichen die angegebene Destillations-temperatur von  $35^{\circ}$  und die Kühlung der Gefäße 2, 3, III mit Sole.

Natriumperborat liefert mit Säuren ebenfalls Wasserstoffsuperoxyd (D. R. P. 355 866, Scheideanstalt). Sämtliche genannten Verfahren, bei denen das erhaltene  $H_2O_2$  nicht durch Destillation gereinigt wird, hinterlassen in der Lösung des Wasserstoffsuperoxyds mehr oder weniger Spuren der Ausgangsmaterialien, so z. B. fluorhaltige Verbindungen, die störend wirken können bei dem Bleichen von Seide oder Elfenbein.

Um ein reines Produkt zu erhalten, muß eine Destillation (s. auch die Arbeiten von WOLFFENSTEIN, S. 420) angewandt werden (s. Abb. 126), die so durchzuführen ist, daß man es im gleichen Arbeitsgang als hochkonzentrierte Lösung erhält. Mehrere bereits genannte Patente schreiben auch nach der Umsetzung eine anschließende Destillation vor (D. R. P. 464 353, SCHULZE). Merck hat als erster reines 30%iges Wasserstoffsuperoxyd technisch hergestellt und unter dem Namen

Perhydrol in den Handel gebracht. Die Ausbeute bei der Destillation hängt von der Reinheit der Ausgangsmaterialien und von der Apparatur ab. Die Lösungen werden vorerst entsprechend gereinigt. So wird Eisen durch Phosphorsäure oder lösliche Phosphate ausgefällt (D. R. P. 418 321, RHENANIA, CHEMISCHE FABRIKEN). Wenn Salzsäure zugegen ist, wird sie in Natriumchlorid übergeführt. Für gutes Vakuum (15–30 mm) muß Sorge getragen werden, ebenso für regelmäßige Heizung und selbstverständlich für Abwesenheit von schädlichen Katalysatoren. Die Wasserstoffsperoxyddämpfe verlassen das Gemisch gemeinsam mit dem Wasser und werden möglichst getrennt kondensiert. Für ein Vakuum von etwa 30 mm ist die

Kondensationstemperatur der 30% igen Lösung 35°. Bei gut durchgeführter Destillation muß die Ausbeute annähernd 90–95% betragen. Die Apparatur hat im Anschluß an die Entwicklung der elektrolytischen Verfahren manche Anregung erhalten. Für die Heizung sind Tantaldrähte als elektrischer Widerstand (D. R. P. 441 259) sowie direkte Anwendung von Wechselstrom vorgeschlagen worden (D. R. P. 374 975), für die Kondensation Zinn- oder verzinnete Röhren (A. P. 1 536 213, ROESSLER, HASSLACHER CO.). Eine rationelle Destillation wird in den D. R. P. 482 725 und 525 923 des PEROXYD-WERKES SIESEL A.-G. beschrieben (s. auch I. G., E. P. 264 535), deren Prinzip darin besteht, daß das verdünnte Wasser-

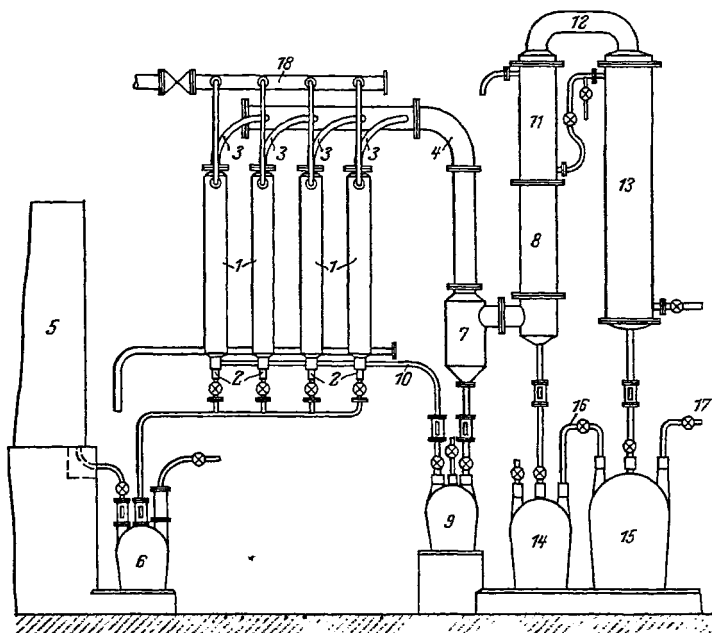


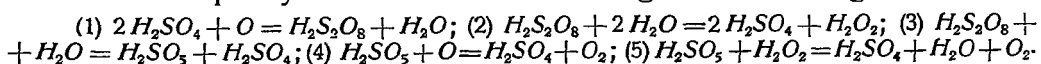
Abb. 127. Destillation für Wasserstoffsperoxydlösungen nach dem D. R. P. 525 923 der PEROXYD-WERKE SIESEL A.-G.

1 Verdampfer mit Heizmantel für Dampf; 2 Stredüsen für den Eintritt der verdünnten Lösung von  $H_2O_2$ ; 3 Krümmen, welche die Dämpfe abführen; 4 Sammelrohr; 5 Vorratbehälter für verdünnte Lösung von  $H_2O_2$ ; 6 Druckautomat; 7 Säureabscheider; 8 RASCHIG-Kolonne; 9 Vorlage für abgeschiedene Säure; 10 Rückflußleitung von nicht verdampfter Lösung; 11 Kondensator; 12 Doppelkrümmer; 13 Wasserdampfkondensator; 14 Vorlage für konz.  $H_2O_2$ ; 15 Vorlage für Wasser; 16 Verbindungsleitung für Vakuum; 17 Vakuumleitung; 18 Heizdampfsammelleitung.

stoffsuperoxyd nur in dem Maße in den Reaktionsraum eingeführt wird, wie die Verdampfung und Destillation vor sich geht (Abb. 127).

Eine eigenartige Konzentrierung der 3% igen zu 30% iger Lösung bzw. der 30% igen zu etwa 90% iger Lösung kann durch Destillation mit Xylol bzw. Cymol erzielt werden, wobei das Wasser abgetrieben wird (HURD und PUTTERBAUGH, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 950 [1930]; Chem. Ztrbl. 1930, I, 3534).

Aus Perschwefelsäure. Während die von Peroxyden ausgehenden Verfahren stets ein Nebenprodukt ergeben, wird Wasserstoffsperoxyd ohne jedes Nebenprodukt nach dem Verfahren über die Perschwefelsäure erzeugt (s. Bd. VIII, 337). Man erhält auf diesem Umwege als Endresultat die Oxydation des Wassers zu Wasserstoffsperoxyd. Der Prozeß ist aus folgenden Gleichungen ersichtlich:

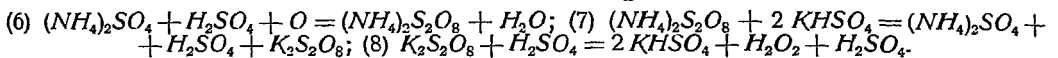




Gleichung 1 entspricht der Herstellung von Perschwefelsäure durch elektrolytische Oxydation an der Anode, Gleichung 2 der Zersetzung der Perschwefelsäure in der Wärme und unter Vakuum, wobei  $H_2O_2$  entsteht, das abdestilliert. Beide Gleichungen bilden gemeinsam die zwei Phasen des Kreisprozesses. Die 3 folgenden Gleichungen sind Nebenreaktionen, die den Hauptvorgang und die Ausbeute zum Teil beeinträchtigen. Es entsteht nämlich CAROSche Säure (Gleichung 3) und umso mehr, je stärker die Lösung sauer ist. CAROSche Säure zersetzt sich leicht und zerstört dabei den anodischen Sauerstoff (Gleichung 4) bei der Elektrolyse und das Wasserstoffsuperoxyd bei der Destillation (Gleichung 5).

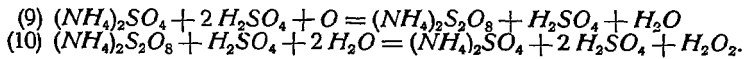
Das vorstehende Verfahren ist durch DR. TEICHNER und das *Consortium* in der 1908 errichteten FABRIK DER ÖSTERREICHISCHEN CHEMISCHEN WERKE, Weissenstein, Kärnten, in die Technik eingeführt worden (TEICHNER, *Chem.-Ztg.* 55, 402, 784, 876 [1931]; ZOTOS, *Chem.-Ztg.* 54, 665, 686 [1930]). Die ÖSTERREICHISCHEN CHEMISCHEN WERKE verbesserten dann mit LÖWENSTEIN [1910] die Destillation der Perschwefelsäurelösungen durch Anwendung einer Rieselverdampfung und das Niederschlagen der  $H_2O_2$ -Dämpfe durch fraktionierte Kondensation.

Aus Persulfaten. Inzwischen hatten PIETZSCH und ADOLF [1909] einen anderen Weg eingeschlagen. Es kommt ihnen das hervorragende Verdienst zu, die perschwefelsauren Salze für die Wasserstoffsuperoxydgewinnung herangezogen zu haben. Ihr Verfahren verläuft nach den Gleichungen:



Gleichung 6 ist die Elektrolyse einer Ammoniumbisulfatlösung, welche verhältnismäßig wenig sauer ist, so daß die störende CAROSche Säure fast nicht auftritt und die Stromausbeute fast nicht beeinträchtigt wird. Das gewonnene, sehr lösliche Ammonpersulfat wird durch Kaliumbisulfat als Kaliumpersulfat ausgefällt und so der Elektrolyt wieder regeneriert (Gleichung 7). Das Kaliumpersulfat gibt, mit Schwefelsäure versetzt und unter Vakuum erhitzt, Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumbisulfat. Ersteres destilliert ab, letzteres bleibt zurück. Perschwefelsäure tritt nur intermediär auf (Gleichung 8), so daß die schädliche Wirkung der CAROSchen Säure auch bei der Destillation in diesem Verfahren sich weniger äußert. Das Verfahren stellt einen Kreisprozeß dar, der jedoch aus 3 Phasen besteht. Die erste Anlage ist in Höllriegelskreuth b. München von PIETZSCH und ADOLPH [1911] errichtet worden.

Vergleicht man die beiden letzten Verfahren, so liegt die Versuchung nahe, durch Elektrolyse Lösungen eines Persulfates herzustellen, sie dann aber, ohne ein festes Salz auszufällen, direkt ähnlich wie die der Perschwefelsäure zu destillieren. Dies ist mit hoher Ausbeute, trotz der ansehnlichen Zahl der in der Zwischenzeit erschienenen Patente, erst in letzter Zeit LÖWENSTEIN in Gemeinschaft mit der RIEDEL-DE HAEN A. G., Berlin, gelungen. Dieses dritte Verfahren entspricht den Gleichungen:



Es vereinigt Vorteile der beiden ersten Verfahren, da es sich einerseits in einem Kreislauf von nur 2 Phasen abspielt und andererseits die hohe Stromausbeute besitzt (L. LÖWENSTEIN, *Ztschr. Elektrochem.* 34, 784 [1928]; *Chem.-Ztg.* 53, 821 [1929]). Die erste Fabrikationsanlage nach diesem Verfahren kam 1928 in Villers St. Sépulcre (Frankreich) bei der STÉ. D'ELECTRO-CHEMIE in Betrieb.

Durchführung der Elektrolyse. Die Herstellung von Perschwefelsäure und deren Salzen durch Elektrolyse ist in Bd. VIII, 327 besprochen (s. auch FÖRSTER, *Elektrochemie wässriger Lösung*; GRUBE, *Grundzüge der Elektrochemie*; J. BILLITER, *Technische Elektrochemie*, Halle 1924). Die Ausführung der Perschwefelsäure-Elektrolyse ist schwieriger als die der Salze, da die Zerstörung der entstandenen Verbindungen wegen des besprochenen Auftretens der CAROSchen Säure nicht allein an der Kathode, sondern auch an der Anode zu befürchten ist. Es besteht

Zusammenstellung der Patente bezüglich der  $H_2O_2$ -Gewinnung aus Perschwefelsäure und deren Salzen.

Patentnehmer	Patentnummer	Inhalt
<i>Consortium</i>	<i>D. R. P.</i> 195 351 [1905]	$H_2O_2$ -Gewinnung aus Lösungen, die Persalze (Percarbonate, Perborate z. B.) enthalten, durch Ätherextraktion
	" " " 199 958 [1905]	$H_2O_2$ -Gewinnung durch Behandlung einer Perschwefelsäurelösung, die frei von Katalysatoren ist, in der Wärme
	" " " 217 538 [1905]	Kontinuierlicher Kreisprozeß von Elektrolyse und Destillation der Perschwefelsäure, deren Lösungen periodisch durch einen sehr schwachen Strom gereinigt werden
	" " " 217 539 [1905]	Destillation der Perschwefelsäurelösungen im Vakuum
URBASCH	<i>F. P.</i> 358 806 [1905]	Zusammenfassung der vorstehenden Patente Elektrolyse und darauffolgende Vakuumdestillation von Perschwefelsäurelösungen mit und ohne Salze in Lösung
	<i>F. P.</i> 371 043 [1906]	
PIETZSCH und ADOLPH	<i>D. R. P.</i> 241 702 [1909]	Gereinigte, feste perschwefelsaure Alkalisalze werden in der Wärme mit $H_2SO_4$ behandelt
	" " " 243 366 [1909]	Gewinnung von Kaliumpersulfat aus Ammoniumpersulfat durch doppelte Umsetzung
ELEKTRO-CHEMISCHE WERKE, DR. ADOLPH & PIETZSCH	" " " 256 148 [1910]	Vakuumdestillation eines Gemisches von Kaliumpersulfat und $H_2SO_4$
	<i>F. P.</i> 421 164 [1910]	
ÖSTERR. CHEMISCHE WERKE und LÖWENSTEIN	<i>D. R. P.</i> 293 087 [1912]	Einführung von Wasserdampf in ein Gemisch von Kaliumpersulfat und $H_2SO_4$ zwecks Destillation
	<i>D. R. P.</i> 249 893 [1910]	Destillation von Perschwefelsäurelösung in dünner Schicht an der Innenwand von Röhren, die von außen über die Destillationstemperatur erhitzt werden (s. Z.)
L. LÖWENSTEIN A. HEMPEL	<i>A. P.</i> 1 013 791 [1912]	entspricht <i>D. R. P.</i> 249 893
	<i>F. P.</i> 445 096 [1911]	Destillation von Perschwefelsäurelösung in Röhren, wobei sofort nach Entstehung die Dämpfe durch Stutzen entfernt werden
" " 17 505 [1911]		
PATEK	<i>A. P.</i> 1 234 380 [1914]	Kreisprozeß unter Anwendung von saurer Ammonsulfatlösung zur Elektrolyse und folgender Destillation
DAVID LEVIN	<i>A. P.</i> 1 299 485 [1916]	Verfahren mit Natriumbisulfatlösungen, die periodisch gereinigt werden
DAVID LEVIN und L. MOLIN	<i>A. P.</i> 1 323 075 [1916]	Verdampfung von Perschwefelsäure- und Persulfatlösungen in Röhren aus beständigen Metallen
WOODLAND und PATEK	<i>E. P.</i> 186 840 [1921]	Destillation der Lösung in dünner Schicht in Berührung der hocherhitzten Oberfläche einer Flüssigkeit ( $H_2SO_4$ ) oder eines geschmolzenen Salzes ( $NaHSO_4$ )
ÖSTERR. CHEMISCHE WERKE	<i>E. P.</i> 265 141 [1926]	Perschwefelsäure und ihre Salze werden erhalten, wenn man z. B. eine Lösung, die 500 g $H_2SO_4$ in 1 l enthält, in einer Diaphragmazelle mit <i>Pt</i> -Anode und <i>Pb</i> -Kathode bei 20–21° mit einem Strom mehr als 200 <i>Amp.</i> elektrolysiert
<i>Scheideanstalt</i>	<i>D. R. P.</i> 504 498 [1925]	Ein rundes Reaktionsgefäß mit Röhren, in dem die flüssige Reaktionskomponente unter der Wirkung der Zentrifugalkraft bis zu dessen Rand hochgetrieben und das Reaktionsprodukt abgeführt wird
RIEDEL-DE HAËN A. G. Erfinder: L. LÖWENSTEIN	<i>D. R. P.</i> 510 064 [1924]	Destillation aus Lösungen, die in geheizten Rohren von unten nach oben durchgesaugt werden
	<i>E. P.</i> 287 281 [1926]	
	<i>F. P.</i> 634 195 [1926]	

Patentnehmer	Patentnummer	Inhalt
RIEDEL-DE HAËN A. G. ÖSTERR. CHEMISCHE WERKE	<i>E. P.</i> 287 281 [1926] <i>E. P.</i> 283 755 [1927] <i>F. P.</i> 657 188 [1928]	wie <i>D. R. P.</i> 510 064 Zur Destillation Verwendung von engen Röhren, bei denen die mit der erhitzten Flüssigkeit in Berührung kommenden Teile aus <i>Pb</i> - oder säurebeständigem Eisen und die mit den Dämpfen in Berührung kommenden Teile aus keramischem Material bestehen. Die zu destillierende Lösung und die <i>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i> -Dämpfe strömen in gleicher Richtung
Scheideanstalt	<i>F. P.</i> 687 143 [1929] <i>E. P.</i> 330 255 [1930]	Destillation in einem Rohr von mehr als 10 <i>m</i> Länge, besonders in Schlangenform, aus Blei, welches von den Dämpfen und der Flüssigkeit in gleicher Richtung durchströmt wird, wobei das Vakuum die Flüssigkeit einsaugt
RIEDEL-DE HAËN A. G.	<i>E. P.</i> 354 520 [1930]	Zerstäubung der Perschwefelsäure oder Persulfatlösungen durch Wasserdampf in geheizten Röhren zwecks Destillation
<i>I. G.</i>	<i>E. P.</i> 295 137 [1927]	Verwendung von Apparaten aus <i>Ag</i> oder unedlen Massen oder Legierungen, die frei von <i>Hg</i> sind, in hochpoliertem Zustande

eine Maximalkonzentration von Perschwefelsäure, über die hinaus die Ausbeute rasch fällt. Notwendig ist es, ein hohes Anodenpotential zu haben, was durch Anwendung von Platinanoden erreicht wird. Anoden aus anderem Material, z. B. aus Bleisuperoxyd oder Manganooxyd, wie sie vorgeschlagen wurden, haben sich nicht bewährt. Das Platin wird an der Anode mit Strom hoch belastet. Man übersteigt jedoch nicht den Wert von ungefähr 1,0 *Amp./cm<sup>2</sup>*. Die Kathoden bestehen aus Blei und zur Herstellung der Persulfate auch aus Graphit. Auch andere Metalle mit niedriger Wasserstoffüberspannung, z. B. Aluminium, Zinn, Gold (SIEMENS & HALSKE, *F. P.* 603 043) u. s. w., sind empfohlen worden. Um die kathodische Reduktion zu vermeiden, kann hohe kathodische Stromdichte, die die an der Anode angewandte zum mindesten übersteigt, benutzt werden. Jedoch wächst die Spannung dabei so beträchtlich, daß ein Diaphragma nicht unvorteilhafter erscheint. Für Perschwefelsäure werden Diaphragmen aus Tonmasse, für die Persulfate auch solche aus Asbestschnur benutzt (*D. R. P.* 257 276, PIETSCH und ADOLPH). In neutraler Lösung kann man ohne Diaphragma auskommen; doch ist neutrale Lösung unzulässig, wenn man im Kreisprozeß arbeiten will. Die technisch angewandten Bäder aus säurebeständigen Materialien, meist Steinzeug, sind für Stromstärken von etwa 500 *Amp.* bestimmt. Von großer Bedeutung ist eine gute Kühlung. Bei der Persulfatelektrolyse begnügt man sich mit Zimmertemperatur, da bei niedriger Temperatur die Spannung rasch zunimmt. Für Perschwefelsäure muß aber bis zu 10° gekühlt werden; auch Kühlung der Anode soll in diesem Falle günstig wirken. Wesentlich ist, daß die Konzentration der Perschwefelsäure möglichst rasch steigt, so daß die CAROSCHE Säure keine Zeit findet, sich zu bilden. Dies wird erreicht durch geringes Elektrolytvolumen pro angewandtem Strom; so kann z. B. Perschwefelsäure mit 200 *Amp./l* erhalten werden. Für die Anfangskonzentration gilt der Befund von ELBS und SCHÖNHERR, nach welchem Säure mittlerer Konzentration, etwa 45–50%, am günstigsten ist. Bei Herstellung der Perschwefelsäure wird möglichst hohe Konzentration bei noch verhältnismäßig guter Ausbeute angestrebt, bei der der Persulfate bleibt man tunlichst unter der Löslichkeit der entsprechenden Salze. In akt. Sauerstoff ausgedrückt, erhält man Lösungen für Perschwefelsäure von 30 *g*, für Ammonpersulfat von 20 *g* und in Gegenwart von Kaliumpersulfat von 10 *g* akt. Sauerstoff pro *l*. Die Stromausbeute bei der Perschwefelsäureherstellung beträgt 60–70%, für Ammonpersulfat 85–95%. Die Zellenspannung ist im ersten Falle 6–7 *V*; im zweiten 5–6 *V*.