

Sichtbarkeit der Spritzflecken. Ein brauchbares Mittel muß natürlich zum mindesten so fein und weichflockig sein, falls es sich um eine mehr oder weniger grobe Suspension handelt, daß es durch die feinen Zerstäuberdüsen der modernen Spritzapparate hindurchgeht, ohne eine Verstopfung der Düsen hervorzurufen. Die kolloidalen Mittel haben den großen Vorzug, daß derartige üble Möglichkeiten von vornherein ausgeschlossen sind. Die Art der Fleckenbildung ist sehr gut zu studieren auf großen Objektträgern, auf die, aufgespritzt und angetrocknet, das Spritzmittel zur direkten mikroskopischen Beobachtung gelangt. Mittel von hoher Benetzbarkeit *) „verlaufen“ gut, d. h. die eigentliche runde Tropfenform wird nicht angenommen, sondern es entstehen größere und kleinere ineinander übergehende Spritzflecken, die nur kleine Inseln unbenetzter Unterlage (Glas) übriglassen. Auch die Verteilung des Fungizides, d. h. also des giftigen Prinzips einer Spritzbrühe, innerhalb des Spritzfleckens nach der Antrocknung ist mit Hilfe der Objektträgermethode gut feststellbar. Grundsätzlich verschieden in dieser Hinsicht verhalten sich die kolloidalen Mittel zu den nichtkolloidalen. Bei den kolloidalen Mitteln bildet das fungizide Agens dicht gehäuft, wallartig, je nach der Konzentration einen mehr oder weniger breiten peripheren Saum an jedem Spritzfleck, während bei Bordeauxbrühe z. B. der aus Kupferhydroxyd + Kalk gebildete Spritzfleck nach dem Antrocknen im mikroskopischen Bilde ein Kalkkonglomerat von annähernder Kreisform darstellt, in welchem das Kupferhydroxyd niedergeschlagen ist, und zwar am dichtesten im Kern des Konglomerates, nach außen hin an Dichte abnehmend, so daß der Randsaum zumeist aus reinem Kalk besteht. Es ist die Verteilung des fungiziden Agens im Spritzfleck nicht ganz ohne praktische Bedeutung: Je mehr das Gift an die Grenze des Spritzfleckes gerückt ist, um so wirksamer werden die nicht von dem Spritzfleck bedeckten, also giftfreien Zwischenräume eines Blattes vor dem Angriff durch den Parasiten geschützt. Um einen Einblick über die Verteilung auf dem Blatte selbst zu bekommen, kann man, sind die bespritzten Blätter nicht mit dem Binokular zu untersuchen, so verfahren, daß man die Blätter mit Alkohol extrahiert und auf die nunmehr farblos und durchscheinenden Blätter das zu prüfende Mittel spritzt, um dann bei durchfallendem Licht unter dem Mikroskop zu beobachten. Im Prinzip trifft man hier dasselbe Verhalten wie auf den Glasplatten an.

Eine Frage von einer gewissen praktischen Bedeutung ist die der Sichtbarkeit der Spritzflecken (2 d). Diese muß an den Blattarten derjenigen Pflanzen studiert werden, bei welchen das Mittel zur Anwendung gelangen soll. Die gute Sichtbarkeit eines Pflanzenschutzmittels als Spritzfleck auf den damit behandelten Pflanzen ist eine Forderung der großen Praxis, der Rechnung getragen werden soll, die aber niemals ausschlaggebend sein darf für den endgültigen Wert eines Mittels.

Sind nun dergestalt die physiologischen und physikalischen Wertziffern für ein neues Mittel festgestellt, so ergibt sich aus den wichtigsten der so erhaltenen Daten, und zwar aus der Summe des praktischen Giftwertes und des Haftwertes „der voraussichtliche praktische Wirkungswert“. Die Festlegung des sogenannten chemotherapeutischen Index ist bei Saatbeizen recht angebracht, bei welchen diese Bewertung auch mit Erfolg durchgeführt worden ist. Die einfache Beziehung zwischen der dosis curativa und der dosis toxica, deren Quotient der chemotherapeutische Index vorstellt, ist dagegen auf ein Spritzmittel (oder auch Staubmittel) aus mehreren Gründen nicht in gleicher Weise anwendbar und hat auch nicht die Bedeutung, weil die Aufgaben, die Spritz- und Staubmittel im Pflanzenschutz zu erfüllen haben und die Anforderungen, die an sie zu stellen sind, vollkommen verschieden sind von denjenigen der Saatbeizen. Es war also nötig, eine eigene Normierung für diese Mittel, wie es im Vorliegenden versucht worden ist, vorzunehmen.

Nunmehr sei als Beispiel an der Bordeauxbrühe als dem ältesten und bekanntesten Pflanzenschutzmittel der Praxis eine Normierung nach den hier gegebenen Methoden durchgeführt. Es wurde gefunden:

Tötungswertziffer: Die Tötungswertziffer liegt sehr niedrig, da selbst nach 200 Stunden eine Abtötung der Sporen in Bordeauxbrühe nicht zu erzielen war, sie ist also sicherlich kleiner noch als 0,5.

Absolute Hemmungswertziffer: Die absolute Hemmungswertziffer ist gleich 0, da die Bordeauxbrühe nicht in der Lage ist, bei optimalen Lebensbedingungen die Keimung der Spore zu verhindern.

*) Nach Abschluß der Arbeit kommt mir die Veröffentlichung einer neuen Methode zur Messung der Benetzungsfähigkeit flüssiger Pflanzenschutzmittel von F. Stellwaag (Nachrichtenbl. f. d. d. Pflanzenschutzdienst Nr. 11 u. 12, 1923) zur Kenntnis, auf die hier nur hingewiesen werden kann.

Relative Hemmungswertziffer: Die relative Hemmungswertziffer ist schwankend, 0,2—0,4, je nach Alkaleszenz der verwendeten Bordeauxbrühe. Je größer die Alkaleszenz, je höher liegt die Hemmungswertziffer.

Praktische Giftwertziffer: Die praktische Giftwertziffer ist gleich 0,2, d. h. die Bordeauxbrühe ist unter den angegebenen Bedingungen nur in der Lage, die Keimung um höchstens 48 Stunden zu verzögern.

Haftwertziffer: Die mittlere Haftwertziffer beträgt 0,5.

Dieses wären die primären Wertziffern, die zu ermitteln vor allem wichtig und zur Wertbestimmung unumgänglich notwendig sind. Die Bestimmung, ob das Mittel verbräunt oder nicht, war in diesem Falle unnötig, da ja bekannt, daß die Bordeauxbrühe Verbräunungserscheinungen im allgemeinen nur dann hervorzurufen vermag, wenn sie unrichtig hergestellt worden ist.

Es folgen die sekundären Wertziffern:

Schwebefähigkeitswert: Der Schwebefähigkeitswert ist gleich 0,5, also gegenüber kolloidalen Mitteln sehr niedrig, da diese einen Wert, wie angegeben, von 10 und mehr haben, aber praktisch immerhin noch genügend.

Sichtbarkeitswert: Der Sichtbarkeitswert ist ein guter.

Spritzfähigkeitswert: Die Spritzfähigkeit ist als eine mittelmäßige anzusprechen.

Danach wäre der „voraussichtliche praktische Wirkungswert“ der Bordeauxbrühe, der sich zusammensetzt aus der Summe des praktischen Giftwertes und des Haftwertes, gleich 0,7. Es hätte also, da der theoretisch zu erreichende Höchstwert eines Pflanzenschutzmittels gleich 2 ist, nach der hier gegebenen Normierung die Bordeauxbrühe eine noch nicht mittlere Wertigkeit. Obgleich also die eigentliche Giftwertigkeit nur mäßig ist, wird durch den relativ hohen Haftwert das Mittel in seinem praktischen Wirkungswert brauchbar. Wir sehen also, welche ausschlaggebende Rolle in der Bewertung eines Pflanzenschutzmittels die Haftfähigkeit spielt. Und zwar: ist der Haftwert gleich 0, so ist von vornherein jedes Präparat, sei der theoretische und praktische Giftwert auch noch so hoch, zu verwerfen. Um ein Beispiel hierfür zu geben, mögen Teerfarbstoffe genannt sein, z. B. das Brillantgrün, welches in hochverdünnten wässrigen Lösungen, wie ich *) zeigen konnte, eine enorme Fungizidität aufweist. Da aber der Haftwert gleich 0 ist, so ist dieser Farbstoff ohne Haftmittelzusatz überhaupt wertlos. Ist andererseits der Haftwert gleich 1, aber der praktische Giftwert sehr niedrig, so ist ebenfalls von vornherein das Mittel als wenig aussichtsreich anzusehen, trotz vorzüglicher Haftfähigkeit. Im allgemeinen soll die Haftfähigkeit in ihrem Werte nicht viel unter 0,5 bleiben, während der praktische Giftwert möglichst über 0,2 zu sein hat. Geringe Verschiebungen sind zulässig, und zwar darf der Haftfähigkeitswert ein wenig geringer sein, je größer der praktische Giftwert ist, und umgekehrt, ist ein relativ geringer praktischer Giftwert um so weniger nachteilig, je höher dabei der Haftwert liegt.

Es ermöglicht somit auch diese Methodik, an einem Pflanzenschutzmittel noch notwendige Verbesserungen sofort zu erkennen. Schon im Verlaufe der Ausmittlung zeigt sich, ob das in Prüfung befindliche Mittel aussichtsreich ist oder nicht. Je höher der theoretische Giftwert liegt, um so günstiger sind zunächst die Aussichten für den Wert des Präparates; ist also der theoretische Giftwert an sich schon niedrig, so muß dieser zunächst verbessert werden, ehe es sich überhaupt lohnt, das Präparat weiter zu verfolgen. Der praktische Giftwert zeigt darauf, ob es auch als Spritz(oder Staub)mittel den Anforderungen, die an ein solches Präparat gestellt werden müssen, gerecht wird. Genügt es auch hier, so entscheidet endgültig der Haftfähigkeitswertversuch über den praktischen Wert. Versagt dieser, so ist es also die Haftfähigkeit, die unbedingt noch heraufgesetzt werden muß, soll ein brauchbares Mittel erzielt werden.

[A. 53.]

Die Gewinnung des Wasserstoffsuperoxyds aus Überschwefelsäuren.

Von A. BRODSKY.

Aus dem Laboratorium f. allgem. Chemie d. Berginstituts Jekaterinoslaw (1916).

(Eingeg. 13/12 1923.)

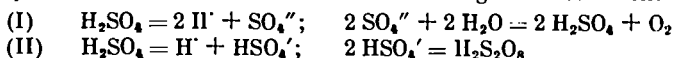
Vorliegende Arbeit stellt einen Teil der Untersuchungen der Schwefelsäureelektrolyse und ihrer Produkte dar, die von mir im Jahre 1915—1916 auf Anregung und unter der Leitung von Herrn Prof. L. Pissargewsky in seinem Laboratorium vorgenommen wurden.

*) Über die fungizide Wirkung von Teerfarbstoffen (Centralbl. f. B. II. Abt. Bd. 60, 1923, S. 329).

Die Elektrolyse der Schwefelsäure unter gewissen Bedingungen verläuft, wie bekannt, mit der Bildung von Überschwefelsäure, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, welche sich dann, während der Elektrolyse selbst, teilweise in Carosche Säure H_2SO_5 und Wasserstoffsuperoxyd zersetzt. Da beide Übersäuren auch leicht unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zerfallen, kann dieses Verfahren für die Gewinnung des letzten angewandt werden.

Die Bedingungen einer guten Ausbeute an aktivem Sauerstoff bei der Elektrolyse werden von mir besonders studiert und sind Gegenstand einer anderen Mitteilung; hier werden nur die Bedingungen der Bildung und Trennung des Wasserstoffsuperoxyds von dem Elektrolyten untersucht.

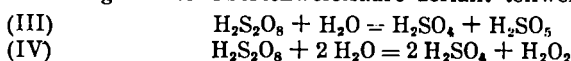
Je nach den Experimentbedingungen vollzieht sich die Elektrolyse der Schwefelsäure nach einem der folgenden Schemen:



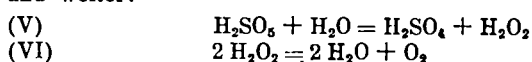
Die Reaktion (I) ist vom Standpunkte der Stromverwertung zu vermeiden. Die Ausbeute an aktivem Sauerstoff wird durch das Verhältnis der Zahl der H_2SO_4 -Molekeln, die nach (II) sich zersetzen, zu der Gesamtzahl der sich nach (I) und (II) zersetzenden bestimmt.

Die Reaktion (II) wird durch große Schwefelsäurekonzentration, große Anodenstromdichte und niedrige Temperatur begünstigt.

Die gebildete Überschwefelsäure zerfällt teilweise nach:



und weiter:



Zugleich zersetzt sich auch die Überschwefelsäure und Carosche Säure unter Freiwerden von Sauerstoff. Alle diese Reaktionen führen zum Verlust des aktiven Sauerstoffes, deshalb muß man zwecks Vergrößerung seiner Ausbeute die Elektrolyse möglichst unter Vermeidung der direkten Bildung von Wasserstoffsuperoxyd führen, d. h. die Reaktion im ersten Stadium unterbrechen.

Die gewonnenen wässrigen Lösungen von Schwefelsäuren und Wasserstoffsuperoxyd (das letztere in kleiner Menge) ergeben bei schwachem Erwärmen leicht und vollständig nach (III), (IV) und (V) Wasserstoffsuperoxyd, welches nachher durch Destillation im Vakuum (oder durch ein anderes Verfahren) aus der sauren Lösung abgeschieden werden kann. Der letzte Prozeß wird von einem Verlust an aktivem Sauerstoff begleitet; zur Bestimmung der Höhe dieses Verlustes wurde eben vorliegende Arbeit unternommen.

Als Elektrolyt verwandte ich immer Schwefelsäure mittlerer Reinheit (in manchen Fällen sogar ganz rohe Schwefelsäure), um mich den Verhältnissen technischer Gewinnung mehr anzupassen. (Sie war immer bis spez. Gew. 1,44 verdünnt.) Die Elektrolyse dauerte 2 Stunden, bei einer Stromart von 3,5–4,0 Amp. und 8–12 Volt. Die Flüssigkeitsmenge betrug 300–500 ccm. Die Elektrolyse verlief ohne künstliche Abkühlung. Die Temperatur stieg oft bis 30–40°. Nur in einem Falle wurde die Temperatur durch Wasserkühlung auf 8–10° gehalten.

Die Anode war aus Platin (Stromdichte 150–200 Amp./qdm), die Kathode aus Aluminium (Stromdichte etwa 10 Amp./qdm). Dabei wurde die Kathode dicht unter der Flüssigkeitsfläche befestigt, um die reduzierende Wirkung des Wasserstoffes zu vermeiden. Die Elektrolyse wurde so lange fortgesetzt, bis der Gehalt an aktivem Sauerstoff 2,5–3,5 g/l erreichte.

Die erwähnten Bedingungen sind, wie es in einer anderen Veröffentlichung gezeigt wird, die meist günstigen; sie führten zu einer Stromausbeute von 40–65 %, welche in manchen günstigeren Fällen (Abkühlung) 73 % erreichte.

Nach Schluß der Elektrolyse wurde der Elektrolyt im Vakuum destilliert (30–100 cmm Quecksilber) in einer Würtzchen Vorlage. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß bereits vor dem Beginn der Destillation (bei etwa 55°), die Überschwefelsäure und Carosche Säure vollständig und ohne Verlust zerfallen, so daß die der Destillation unterworfenen Flüssigkeit nur aus wässriger Lösung von Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure besteht.

Das Destillat stellt eine schwache, neutrale Lösung von Wasserstoffsuperoxyd dar, während die Schwefelsäure in dem Destillationsgefäß bleibt und regeneriert werden kann, ohne daß die Ausbeute sich bei einer zweiten Elektrolyse vermindert.

Bis 120° (p = 50–100 cmm) geht das gesamte Wasserstoffsuperoxyd in das Destillat über und eine Fortführung der Destillation ist deshalb zwecklos. Die Verdünnung des Elektrolyten vor der Destillation blieb, wie es aus den untenstehenden Versuchen zu ersehen ist, ohne Einfluß auf die Ausbeute und die Konzentration.

Weiteres Konzentrieren der auf diesem Wege erhaltenen schwachen (meistens unter 1 %) Lösungen geschieht ohne Schwierigkeiten, wie es aus dem Versuch Nr. 6 und im besonderen aus den speziellen Versuchen mit käuflichem Wasserstoffsuperoxyd, die gleichzeitig mit dieser Arbeit veröffentlicht werden, zu ersehen ist¹⁾.

Die Bestimmung des aktiven Sauerstoffes in dem Elektrolyten wurde, wie gewöhnlich, durch die Oxydationsmethode bzw. gasometrisch geführt. Der Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd wurde in sauren Lösungen mittels $\frac{1}{10}$ n.-Permanganat bestimmt (1 ccm = 0,00186 g Wasserstoffsuperoxyd). Immer wurden Proben von 1,0 ccm mittels einer sauber kalibrierten Pipette entnommen. Der Gehalt ist stets in Gewichtsprozenten angegeben.

Weiter sind einige besonders charakteristische Versuche angeführt.

Versuch Nr. 1. Die Elektrolytmenge 310 ccm mit 0,889 g aktivem Sauerstoffgehalt. Es wurden 300 ccm destilliert und mit 100 ccm Wasser verdünnt. p am Anfange 30 mm.

Nr. der Fraktion	t	V ccm	KMnO ₄ ccm	H ₂ O ₂ %	H ₂ O ₂ g
1	55–65	35,1	1,0	0,186	0,0653
2	65–75	40,8	2,4	0,446	0,1801
3	75–85	30,0	5,0	0,930	0,2790
4	85–105	30,2	5,5	1,023	0,3090
5	105–120	22,1	0,5	0,093	0,0206
im ganzen:					0,8540

In H_2O_2 0,402 g akt. O_2 Ausbeute: $\frac{0,402 \cdot 310}{0,889 \cdot 300} \cdot 100 = 46,7\%$. Mittlere Konzentration des H_2O_2 : 0,54 %.

Versuch Nr. 2. Die Elektrolytmenge 300 ccm mit 0,952 g aktivem Sauerstoffgehalt. Es wurden 300 ccm destilliert und mit 100 ccm verdünnt. p etwa 70 mm.

Nr. der Fraktion	t	V ccm	KMnO ₄ ccm	H ₂ O ₂ %	H ₂ O ₂ g
1	52–75	61,2	3,0	0,558	0,3415
2	75–90	27,7	1,7	0,316	0,1003
3	90–115	86,3	1,5	0,279	0,2390
im ganzen:					0,6808

In H_2O_2 0,319 g akt. O_2 Ausbeute: $\frac{0,319 \cdot 300}{0,952 \cdot 200} \cdot 100 = 50,3\%$. Mittlere Konzentration des H_2O_2 : 0,38 %.

Versuch Nr. 3. Die Elektrolytmenge 600 ccm mit 1,291 g aktivem Sauerstoffgehalt. Es wurden 300 ccm ohne Verdünnung destilliert. p etwa 40 mm.

Nr. der Fraktion	t	V ccm	KMnO ₄ ccm	H ₂ O ₂ %	H ₂ O ₂ g
1	55–65	35,0	0,8	0,149	0,0521
2	65–75	39,9	1,6	0,298	0,1189
3	75–85	35,1	1,7	0,316	0,1109
4	85–110	35,0	0,7	0,130	0,0455
im ganzen:					0,3274

In H_2O_2 0,154 g akt. O_2 Ausbeute: $\frac{0,154 \cdot 600}{1,291 \cdot 300} \cdot 100 = 23,9\%$. Mittlere Konzentration des H_2O_2 : 0,23 % (die Schwefelsäure war dunkelbraun ganz roh).

Versuch Nr. 4. Die Elektrolytmenge 450 ccm mit 1,393 g aktivem Sauerstoffgehalt. Es wurden 300 ccm ohne Verdünnung destilliert.

Nr. der Fraktion	t	V ccm	KMnO ₄ ccm	H ₂ O ₂ %	H ₂ O ₂ g
1	55–65	33,2	2,9	0,550	0,1790
2	65–75	16,7	4,4	0,819	0,1366
3	75–85	14,8	5,2	0,968	0,1430
4	85–105	34,7	4,3	0,800	0,2775
5	105–120	12,1	0,4	0,074	0,0090
im ganzen:					0,7451

In H_2O_2 0,348 g akt. O_2 Ausbeute: $\frac{0,348 \cdot 470}{1,393 \cdot 300} \cdot 100 = 39,2\%$. Mittlere Konzentration des H_2O_2 : 0,67 % (zu dem Elektrolyten wurden 0,005 g Cyanalkalium zugefügt).

¹⁾ Z. f. ang. Ch. 37, 272 [1924].

Versuch Nr. 5. Die Elektrolytmenge 470 ccm mit 1,736 g aktivem Sauerstoffgehalt. Es wurden 300 ccm + 200 ccm Wasser destilliert.

Nr. der Fraktion	t	V ccm	KMnO ₄ ccm	H ₂ O ₂ %	H ₂ O ₂ g
1	55—65	45,1	2,7	0,502	0,2262
2	65—72	47,5	3,1	0,577	0,2738
3	72—85	20,3	6,0	1,115	0,2267
4	85—100	31,2	3,6	0,640	0,2058
5	100—117	44,1	0,3	0,056	0,0246

im ganzen: 0,9571

In H₂O₂ 0,450 g akt. O₂ Ausbeute: $\frac{0,450}{1,736} \cdot \frac{470}{300} \cdot 100 = 40,6\%$. Mittlere Konzentration des H₂O₂: 0,51%.

Versuch Nr. 6. Aus den verschiedenen Versuchen wurde im ganzen 1632 ccm Destillat gesammelt. 1 ccm = 3,7 ccm KMnO₄, d. h. H₂O₂ = 11,23 g (0,688 %).

Nr. der Fraktion	t	V ccm	KMnO ₄ ccm	H ₂ O ₂ %	H ₂ O ₂ g
1	40	1217	0,2	0,037	0,45
2	40—120	3,27	5,2	0,967	3,16
Rest	> 120	27,0	127,0	23,62	6,38

Im ganzen: 9,99

Ausbeute $\frac{9,99}{11,23} \cdot 100 = 88,9\%$. Mittlere Konzentration des Restes: 23,7%.

Die Resultate des letzten Versuches stimmen voll mit den Versuchen des Konzentrierens schwacher Lösungen des käuflichen Wasserstoffsperoxydes überein.

Sie zeigen, daß es möglich ist, die Konzentration der Wasserstoffsperoxyde mindestens bis 23—24 % mit einer Ausbeute von 88—89 % zu führen. (Die zweite Fraktion und der Rest geben zusammen 2,7%iges Wasserstoffsperoxyd mit einer Ausbeute von 85,0 %.)

In der untenstehenden Tabelle sind die allgemeinen Resultate von 5 Elektrolysen mit nachfolgender Destillation gesammelt.

Diese Versuche zeigen, daß die Reinheit der Säure für die Aus-

beute von großer Bedeutung bei der Destillation ist und fast ohne Einfluß auf die Ausbeute des aktiven Sauerstoffs während der Elektrolyse bleibt.

Z. B. die dekantierte Säure gab eine Ausbeute an Wasserstoffsperoxyd von 46,7—50,3 %; mit schwimmender Trübung 39,2—40,6 % und ganz rohe 23,9 %.

Die Verdünnung des Elektrolyten vor der Destillation ist überflüssig, da sie weder die Menge noch die Konzentration des Wasserstoffsperoxyds beeinflußt.

Die Destillation einer Säure von spez. Gew. 1,44 mit 2,0—3,5 g aktivem Sauerstoff ist vollständig zulässig.

In den genannten Bedingungen wird der größte Teil des Wasserstoffsperoxyds zwischen 65 und 90° und nur eine geringe Menge bei einer Temperatur über 100° destilliert.

Die mittlere Konzentration des Destillats war 0,46 %. Es verträgt sehr gut eine weitere Konzentration bis 24 % sowie längeres Aufbewahren.

Zusammenfassend kann man folgende Durchschnittszahlen annehmen:

Die Ausbeute im Verhältnis zum theoretischen Stromverbrauch bei der Elektrolyse etwa 65 %, bei der ersten Destillation etwa 40 %, bei der zweiten Destillation etwa 90 %, insgesamt etwa 23 % beim Gebrauch von technischer Säure, ohne künstliche Abkühlung und bei Gewinnung eines 20—24 % igen Wasserstoffsperoxyds. Bei vollständig roher Schwefelsäure sank die Ausbeute um das Doppelte.

Das Verfahren verspricht technische Vorteile, da 1 g Wasserstoffsperoxyd nur 1,75 Amp.-Std. oder etwa 17 Watt-Std. verbraucht, bei fast vollständigem Regenerieren der Schwefelsäure.

Es ist zu erwarten, daß bei gewissen Vorsichtsmaßregeln (künstliche Abkühlung, reinere Säure und größere Vorsicht während der Destillation), eine Steigerung der Ausbeute erreichbar ist.

Jedenfalls ist die in der Literatur verbreitete Meinung, daß die Gewinnung von Wasserstoffsperoxyd auf elektrolytischem Wege unter besonderen Vorsichtsmaßregeln und bei besonders reiner Schwefelsäure geschehen muß, sehr übertrieben.

Möglich, daß hier manche Schutzkatalysatoren, die sich entweder in Schwefelsäure befinden, oder sich aus Elektroden bei der Elektrolyse bilden, eine gewisse Rolle spielen. Übrigens war der Zusatz von Cyankalium von keinem wesentlichen Einfluß auf die Ausbeute.

[A. 233.]

Nr. des Versuches	t bei Elektrolyse	Stromstärke Amp.	Spannung Volt	Stromdichte anodische amp./qdm	Aktiver Sauerstoff			H ₂ O ₂ Konzentration %	Ausbeute bei Destillation %	Gesamt-ausbeute %	Bemerkungen
					nach Elektrolyse g	nach Elektrolyse g l	Vor Destillation g/l				
1	mittlere	3,44	9,0—9,2	155	0,889	2,87	2,15	0,54	46,7	19,1	„roh Kahlbaum“. Spez. Gew. 1,44 vom Niederschlag dekantiert roh, dunkelbraun schmutzig. Spez. Gew. 1,44
2	„	3,72	9,3—9,4	168	0,952	3,17	2,11	0,38	50,3	20,0	
3	„	3,78	—	170	1,291	2,15	2,15	0,22	23,9	12,9	
4	„	3,78	—	170	1,393	3,10	3,10	0,67	39,2	21,9	„roh Kahlbaum“. Spez. Gew. 1,44 nicht dekantiert Zusatz von KCN
5	8—12	3,78	9,8—9,6	170	1,736	3,70	2,22	0,51	40,6	29,5	id. ohne Zusätze
als Mittel von Nr. 1—5:					6,261	2,95	2,30	0,46	40,1	20,8	
id. ohne Nr. 3:					4,970	3,25	2,39	0,51	43,0	22,5	

(Dauer der Elektrolyse: immer 120 Minuten.)

Über das Konzentrieren der schwachen Lösungen des Wasserstoffsperoxydes durch Destillation im Vakuum.

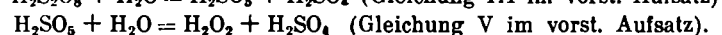
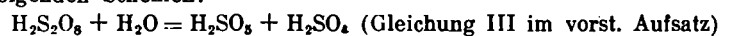
Von A. BRODSKY.

Aus dem Laboratorium f. anorg. Chemie d. Universität Petersburg (1916).

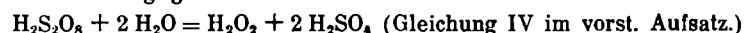
(Eingeg. 13./12. 1923.)

Die Gewinnung des Wasserstoffsperoxydes durch Elektrolyse der Schwefelsäure hat ihre Trennung von anderen Produkten der Elektrolyse notwendigerweise im Gefolge. Bei dieser Elektrolyse wird bei gewissen Bedingungen Überschwefelsäure, Caro'sche Säure und nur in geringer Menge freies Wasserstoffsperoxyd gebildet.

Die Übersäuren zerfallen während der Elektrolyse selbst nach folgenden Schemen:



Gleichzeitig geht wahrscheinlich die summarische Reaktion:



Schließlich enthält der Elektrolyt eine wässrige Lösung dreier Schwefelsäuren und von Wasserstoffsperoxyd. Das Abscheiden des letzteren wird zweckmäßig durch Destillieren im Vakuum erzielt. Die obenerwähnten Reaktionen gehen dabei bis zu Ende, und bereits vor Beginn der Destillation enthält die Lösung nur Wasser, Wasserstoffsperoxyd und Schwefelsäure.

Die Gegenbeziehungen der Partialdrucke der Dämpfe dieser drei Stoffe sind derart, daß eine neutrale, schwache (bei Bedingungen