

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 <sub>4</sub> ccm	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> %	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,450 g akt. O<sub>2</sub> Ausbeute:  $\frac{0,450}{1,736} \cdot \frac{470}{300} \cdot 100 = 40,6\%$ . Mittlere Konzentration des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 0,51%.

Versuch Nr. 6. Aus den verschiedenen Versuchen wurde im ganzen 1632 ccm Destillat gesammelt. 1 ccm = 3,7 ccm KMnO<sub>4</sub>, d. h. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 11,23 g (0,688%).

Nr. der Fraktion	t	V ccm	KMnO <sub>4</sub> ccm	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> %	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 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 Wasserstoffsuperoxydes überein.

Sie zeigen, daß es möglich ist, die Konzentration der Wasserstoffsuperoxyde mindestens bis 23—24 % mit einer Ausbeute von 88—89 % zu führen. (Die zweite Fraktion und der Rest geben zusammen 2,7%iges Wasserstoffsuperoxyd 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 Wasserstoffsuperoxyd 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 Wasserstoffsuperoxyds 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 Wasserstoffsuperoxyds 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 Wasserstoffsuperoxyds. Bei vollständig roher Schwefelsäure sank die Ausbeute um das Doppelte.

Das Verfahren verspricht technische Vorteile, da 1 g Wasserstoffsuperoxyd 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 Wasserstoffsuperoxyd 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 Cyanalkalium von keinem wesentlichen Einfluß auf die Ausbeute.

[A. 233.]

Nr. des Ver- suches	t bei Elektrolyse	Strom- stärke Amp.	Spannung Volt	Stromdichte anodische amp./qdm	Aktiver Sauerstoff			H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Konzen- tration %	Ausbeute bei Destil- lation %	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 id. ohne Zusätze
5	8—12	8,78	9,8—9,6	170	1,736	3,70	2,22	0,51	40,6	29,5	
als Mittel von Nr. 1—5:					6,261	2,95	2,30	0,46	40,1	20,8	
id. ohne Nr. 8:					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 Wasserstoffsuperoxydes durch Destillation im Vakuum.

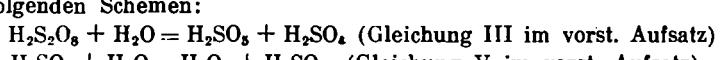
Von A. BRODSKY.

Aus dem Laboratorium f. anorg. Chemie d. Universität Petersburg (1918).

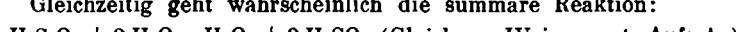
(Eingeg. 13./12. 1923.)

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

Die Übersäuren zerfallen während der Elektrolyse selbst nach folgenden Schemen:



Gleichzeitig geht wahrscheinlich die summiere Reaktion:



Schließlich enthält der Elektrolyt eine wässrige Lösung dreier Schwefelsäuren und von Wasserstoffsuperoxyd. 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, Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure.

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

technischer Erzeugung schwächer als 2 %) Lösung des Wasserstoffsuperoxydes destilliert, die einer zweiten Konzentration unterworfen werden muß. Da in diesem Fall Schwefelsäure ausgeschieden ist, so wird hauptsächlich reines Wasser destilliert, während fast alles Wasserstoffsuperoxyd im Rückstand (wenigstens bis zu gewissen Konzentrationsgrenzen) verbleibt.

Da die Ansicht sehr verbreitet ist, daß das Wasserstoffsuperoxyd nur im Falle seiner völligen Reinheit eine Konzentration aushält und dies auch nur in kleinen Grenzen, so war es zwecks Abschätzung der technischen Möglichkeit seiner elektrolytischen Gewinnung aus Schwefelsäure wichtig, den Grad seiner Beständigkeit unter den erwähnten Bedingungen und beim Gebrauch technischer, nicht völlig reiner Lösungen, zu bestimmen.

Der Untersuchung der Elektrolyse selbst und der ersten Destillation ist eine andere Arbeit des Verfassers, welche gleichzeitig im Druck teilweise erscheint<sup>1)</sup>, gewidmet; hier handelt es sich nur um das Resultat der Untersuchung der erwähnten zweiten Destillation schwächer, technisch reiner Wasserstoffsuperoxydlösungen zwecks Konzentrierung derselben.

Die Destillation wurde in einem gewöhnlichen Apparat aus Würtz's Destillervorlage, Wasserluftpumpe und Brühls Vorlage durchgeführt.

Das Wasserstoffsuperoxyd wurde durch Verdünnung von käuflichem „3%igem“ (2,2 %) bzw. „30%igem“ (ungefähr 23 %) unbekannter Herkunft erzielt. Die erste Sorte war merklich unrein mit wägbarer Trübung und zersetze sich allmählich (eine stark verkorkte Flasche mit derselben platze nach zwei Wochen); die zweite war reiner. Beide waren neutral und wiesen keine Spuren von Konservierungsstoffen auf. Die Lösungen wurden durch Verdünnung von „3%igem“ (Nr. 1 und Nr. 3) und „30%igem“ Wasserstoffsuperoxyd (Nr. 2, 4, 5, 6) mit Wasserleitungswasser hergestellt.

Die Bestimmung wurde mittels  $\frac{1}{10}$  normalem Permanganat (1 ccm = 0,001635 g  $H_2O_2$ ) ausgeführt; die Proben wurden mit einer kalibrierten Pipette von 10 ccm, im Falle stark konzentrierter Lösungen von 1 ccm entnommen. Im letzteren Falle goß man gleich einen Überschuß von Permanganat hinzu, welchen man nachher zurücktitrierte, um den Verlust von aktivem Sauerstoff zu vermeiden.

Das Titrieren wurde in saurer Lösung unter Hinzufügung von  $MnSO_4$  ausgeführt. Die Konzentration ist überall in Gewichtsprozenten angegeben.

Weiter sind einige Versuche angeführt.

Versuch Nr. 1. p etwa 100 mm Hg, t von 49,5–52,0 °; gebraucht wurden 1000 ccm (10,0 ccm = 133,7 ccm  $KMnO_4$ ). Die Destillation dauerte etwa 2 Stunden. Im Destillat 128,1 ccm (10,0 ccm = 0,7 ccm  $KMnO_4$ ). Im Rest 870,1 ccm (10 ccm = 148,0 ccm  $KMnO_4$ ). Die Zusammensetzung verschiedener Fraktionen ist ungefähr die gleiche.

Somit wurden der Destillation 21,88 g  $H_2O_2$ , der Konzentration 2,19 % unterworfen. Im Rest 20,90 g  $H_2O_2$  von 2,40 %. Zersetzt wurden 0,98 g, d. h. 4,48 % der Gesamtmenge. Ausbeute 95,60 %. Im Destillat 0,1 % (Konzentrierung von 2,2 bis 2,4 %).

Versuch Nr. 2. p etwa 120–95 mm Hg, t im Anfang 67 °, am Ende 46 °. Angenommen 300,0 ccm (10,0 ccm = 171,0 ccm  $KMnO_4$ ). Im Rest 31,9 ccm (1,0 ccm = 140,5 ccm  $KMnO_4$ ). Konzentration der Fraktionen: I Fr (128 ccm) — 0,18 %; II Fr (84 ccm) = 0,25 %. Es wurden also der Destillation 8,38 g  $H_2O_2$ , der Konzentration 2,80 % unterworfen. Im Rest 7,32 g von 22,98 %, im Destillat 0,44 g von 0,21 %. Zersetzt wurden 0,58 g, d. h. 6,95 % der Gesamtmenge. Ausbeute: 92,60 %, im Destillat 5,27 % (Konzentrieren von 2,8 bis 23,0 %).

Versuch Nr. 3. p etwa 60 mm Hg, t = 40–48 °. Genommen 500,0 ccm (10,0 ccm = 58,1 ccm  $KMnO_4$ ). Abdestilliert 433 ccm (10,0 ccm = 3,7 ccm  $KMnO_4$ ). Im Rest 54,0 ccm (1,0 ccm = 43,6 ccm  $KMnO_4$ ). Zusammensetzung der Fraktionen: I Fr (162 ccm) — 0,03 %, II Fr (134 ccm) — 0,05 %, III Fr (137 ccm) — 0,12 %.

Es wurden also der Destillation 4,75 g  $H_2O_2$ , der Konzentration 0,95 % unterworfen. Im Rest 3,85 g von 7,13 %; abdestilliert 0,26 g von 0,06 %. Außerdem von den Wänden des Apparates 0,04 g abgewaschen. Zersetzt wurden 0,60 g, d. h. 12,32 % der Gesamtmenge. Ausbeute: 87,38 %, im Destillat und an den Wänden 6,31 % (Konzentrieren von 1,0 bis 7,1 %).

Versuch Nr. 4. Genommen 300,0 ccm (1,0 ccm = 11,5 ccm  $KMnO_4$ ). Im Destillat 260,0 ccm (10,0 ccm = 3,3 ccm  $KMnO_4$ ), im Rest 25,4 ccm (1,0 ccm = 119,5 ccm  $KMnO_4$ ). Die Fraktionen wurden nicht getrennt. Es wurden also der Destillation 5,63 g  $H_2O_2$  von 1,88 % unterworfen. Im Rest 4,96 g von 19,53 %, im Destillat 0,14 g von 0,06 %. Zersetzt wurden 0,53 g, d. h. 9,42 % der Gesamtmenge. Ausbeute: 90,58 %, im Destillat 2,49 % (Konzentrieren von 1,9 bis 19,5 %).

1) Z. f. ang. Ch. 36, 270 [1924].

Versuch Nr. 5. p = 145–150 mm Hg, t etwa 68 °. Genommen 300,0 ccm (1,0 ccm = 16,9 ccm  $KMnO_4$ ). Im Rest 72,6 ccm (1,0 ccm = 63,1 ccm  $KMnO_4$ ). Das Destillat wurde nicht analysiert.

Der Destillation wurden 8,28 g  $H_2O_2$  von 2,76 % unterworfen. Im Rest 7,49 g von 10,32 %. Ausbeute: 90,48 % (Konzentrieren von 2,8 bis 10,3 %).

Versuch Nr. 6. p = 130–140 mm Hg, t = 59–67 °. Genommen 200,0 ccm (10,0 ccm = 67,3 ccm  $KMnO_4$ ). Im Rest 33,4 ccm (1,0 ccm = 38,3 ccm  $KMnO_4$ ). Das Destillat wurde nicht untersucht. Es wurden also 2,20 g  $H_2O_2$  von 1,10 % der Destillation unterworfen. Im Rest 2,09 g von 6,27 %. Ausbeute: 95,00 % (Konzentrieren von 1,1 bis 6,3 %).

Die Resultate können in folgender Tabelle zusammengesetzt werden:

Nr. des Ver- suches	Genommen $H_2O_2$		Erhalten $H_2O_2$		Im Destillat $H_2O_2$		Ausbeute	
	g	%	g	%	g	%	d. konzen- trierten $H_2O_2$	ge- samte
1	21,9	2,19	20,9	2,40	0,02	0,01	95,6	95,6
2	8,38	2,80	7,32	23,0	0,44	0,21	92,4	92,6
3	4,75	0,95	3,85	7,13	0,30	0,06	81,1	87,4
4	5,63	1,88	4,96	19,5	0,14	0,54	88,1	90,6
5	8,28	2,76	7,49	10,3	—	—	90,5	—
6	2,20	1,10	2,09	6,27	—	—	95,0	—

Aus diesen Daten folgt: je weiter die Konzentration geführt wird, desto größer ist der Verlust von Wasserstoffsuperoxyd und desto mehr geht davon ins Destillat.

Der Einfluß der Verunreinigungen macht sich in der Verminderung der Ausbeute im Versuch Nr. 3 bemerkbar.

Aus den angeführten Versuchen ist deshalb im allgemeinen herzuheben, daß die Wasserstoffsuperoxydlösungen ohne besondere Schwierigkeiten und bei verhältnismäßig schwachem Vakuum bis 23 % mit Ausbeute der Ordnung 90 % konzentriert werden können, wobei 2–4 % außerdem unzersetzt in das Destillat übergehen. Die Konzentrierung in den erwähnten Grenzen ist also leicht ausführbar und auch technisch vorteilhaft (wenigstens im Glasgeschirr).

Als Durchschnitt der Experimente Nr. 2–6 können folgende Daten angenommen werden: Der Destillation wurden 29,24 g unterworfen mittlerer Konzentration von 1,83 %, welche 25,71 g mittlerer Konzentration von 11,1 % mit der Ausbeute 87,9 % ergaben. Aus den übrig gebliebenen 12,1 % kann man etwa 5 % aus dem Destillat regenerieren, und nur 7–8 % werden zersetzt.

Die speziellen Versuche des Konzentrierens ohne Erwärmen im Vakuumexsiccator mit Schwefelsäure im Verlauf einiger Tage haben keine besseren Resultate ergeben. Zusatz von Barbitursäure, Acetanilid oder anorganischen Säuren als Konservierungsmittel verhindert nicht das Zersetzen von Wasserstoffsuperoxyd beim Kochen. Gleichfalls erlitt die Zersetzung beim Gebrauch von glasiertem Porzellan statt Glasgeschirr keine Veränderung.

Zum Schluß spreche ich meinen Dank Herrn Prof. L. Pisarski aus, auf dessen Anregung die Untersuchung der elektrolytischen Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd ausgeführt wurde; ebenso möchte ich meine leider verspätete Dankbarkeit dem kürzlich verschiedenen Prof. Akad. L. Tschugaeff für das Überlassen eines Platzes in seinem Laboratorium zum Ausdruck bringen.

[A. 232.]

## Über die Verwendung von Meßgefäßen bei von der Normaltemperatur abweichenden Wärmegraden.

Von Prof. Dr. N. Schoorl, Utrecht.

Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Laboratorium der Universität Utrecht.

(Eing.-Nr. 17 3. 1924.)

Unter oben angegebenem Titel hat Dr. G. Bruhns in dieser Zeitschrift 37, 51–52 [1924] seine Ansichten über die Bezeichnungen auf unsern Meßgefäßen (Kolben, Pipetten, Büretten, Pyknometern) veröffentlicht und dabei zu einer mehr rationellen Bezeichnung angeregt. Obgleich es mir nicht möglich ist, einen bestimmten Fehler in den Behauptungen des Herrn Dr. Bruhns nachzuweisen, möchte ich doch eine abweichende Ansicht verteidigen.

Alles was Dr. Bruhns über den Gebrauch von Meßgefäßen behauptet, ist unbedingt richtig, aber großenteils ganz überflüssig, und eben weil es überflüssig ist, imstande, Begriffsverwirrung zu stiften. Ich frage, welcher Analytiker die Meinung hegen wird, daß das Volum eines Meßkolbens durch Eichung garantiert bei einer