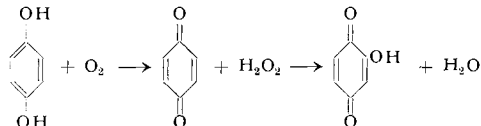


Darstellung von H₂O₂ mit Hilfe von Redoxharzen

Von Privatdozent Dr.-Ing. G. MANECKE, Berlin

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

Im Gegensatz zu vielen organischen Verbindungen verlaufen die Autoxydationen von mehrwertigen Phenolen, Hydrazobenzol, der Leukoform verschiedener Farbstoffe usw. sehr rasch. In vielen Fällen verschwindet jedoch das primär gebildete H₂O₂ in nachfolgenden Reaktionen ebenso schnell, wie es gebildet wird. Die komplizierten Vorgänge untersuchten James, Snell und Weißberger¹⁾ am Hydrochinon und seinen Homologen im schwach alkalischen Gebiet. Der erste Schritt führt wahrscheinlich zum H₂O₂, wobei aus dem gebildeten Chinon mit H₂O₂ ein Oxyhydrochinon entsteht, welches dann weiter zu Huminsäuren polymerisiert²⁾:



Hierbei ist das H₂O₂ nur dann nachweisbar, wenn das gebildete Chinon abgefangen wird. Werden die vier H-Atome des Hydrochinons z. B. durch Methyl-Gruppen ersetzt (Durochinon), so bleibt die Reaktion auf der Chinonstufe stehen und H₂O₂ kann isoliert werden. Durch Einwirkung von O₂ auf Anthrahydrochinon kann auf diese Weise H₂O₂ auch technisch hergestellt werden³⁾.

Früher wurde mitgeteilt, daß man mit Hilfe von Redoxharz-kolonnen (Elektronenaustauschern) den Sauerstoff aus Lösungen weitgehend entfernen kann⁴⁾. Man arbeitet am besten mit einem großen Überschuß an Redoxharz, bei höherer Temperatur und langsamen Durchflußgeschwindigkeiten. Nach einiger Zeit tritt jedoch eine Substanz auf, die an der Meßelektrode reduzierbar ist (elektrochemische Bestimmung des Sauerstoff-Gehaltes der Lösung). Es blieb zunächst offen, ob es sich um Sauerstoff oder eine andere reduzierbare Substanz handelt. Es ist jetzt gelungen, die Substanz anzureichern und sie als H₂O₂ zu identifizieren. Man kann sogar die Reaktionsbedingungen so wählen, daß an eine praktische Herstellung von H₂O₂ mit Hilfe von Redoxharzen gedacht werden kann. Bei größeren Durchflußgeschwindigkeiten

erscheint nach einem H₂O₂- und O₂-freien Vorlauf sehr bald H₂O₂ in der Lösung. Durch mehrmaliges Durchschicken der Lösung durch die Säule kann der H₂O₂-Gehalt gesteigert werden.

Neben der Bildung geht auch eine Zersetzung des H₂O₂ in der Kolonne vor sich, wobei entweder die Oberfläche des Redoxharzes oder Spuren anderer Stoffe die Reaktion: 2 H₂O₂ → 2 H₂O + O₂ katalysieren. Der dabei entstehende O₂ kann wiederum vom Redoxharz zu H₂O₂ reduziert werden. Wahrscheinlich überwiegt dieser Reaktionsverlauf beim Entfernen von Sauerstoff aus Lösungen mit Hilfe von Redoxharzen. Durch Zugabe eines H₂O₂-Stabilisators (z. B. Natriummetaphosphat) wird der Zerfall weitgehend zurückgehalten. Weiterhin kommt eine Redoxreaktion des H₂O₂ mit dem Redoxharz in Frage oder das einkondensierte Hydrochinon könnte vom H₂O₂ hydroxyliert werden. Die Hydroxylierung scheint aber hier durch die Substitution des Hydrochinons durch die vernetzten Methylen-Brücken weitgehend ausgeschaltet zu sein. Durch Einleiten von O₂ in die Lösungen wird die H₂O₂-Ausbeute gesteigert. Tabelle 1 zeigt die Anreicherung an H₂O₂ beim Umpumpen einer mit Natriummetaphosphat (0,1%) stabilisierten Lösung durch eine Redoxharzkolonne. Die Kolonne (70×2,8 cm) war mit ca. 300 g Hydrochinon-Phenol-Redoxharz beschriftet, die Durchflußgeschwindigkeit betrug 15 cm³/min.

Anfangskonzentration	0,023 n H ₂ O ₂
Gebildete Menge H ₂ O ₂ nach je 24 h Umpumpzeit	14*) mÄqu 25 mÄqu 25 mÄqu 20 mÄqu 15 mÄqu 8 mÄqu 3 mÄqu
Gesamtmenge	110 mÄqu

*) hier nur luftgesättigte Lösung ohne O₂-Zusatz

Tabelle 1

Auch bei stärker konzentrierten H₂O₂-Lösungen, z. B. 1 n bzw. 2 n H₂O₂-Lösungen, wird mit Hilfe der Redoxharzkolonne der H₂O₂-Gehalt in etwa der gleichen Weise gesteigert. Die erschöpfte Kolonne kann wie üblich regeneriert und wieder verwendet werden. Die anfallenden H₂O₂-Lösungen lassen sich, da sie außer dem Stabilisator keinerlei Verunreinigungen aufweisen, direkt verwenden.

Fräulein Dipl.-Chem. Ch. Bahr danke ich für ihre Hilfe bei den Untersuchungen.

Eingegangen am 26. Juli 1956 [Z 371]

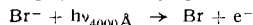
Versammlungsberichte

Chemische Gesellschaft Karlsruhe

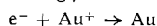
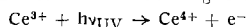
am 28. Juni 1956

J. EGGERT, Zürich: Neues auf photographischem Gebiet in Wissenschaft und Technik.

Bei der Entstehung des latenten photographischen Bildes ist zwischen Primär- und Sekundärvorgang zu unterscheiden. Primär wird durch absorbiertes Licht ein Elektron e⁻ vom Grundband in das Leitfähigkeitsband gehoben, unter gleichzeitiger Bildung eines Brom-Atoms Br (oder physikalisch gesprochen eines Defekt-Elektrons):



Bei tiefer Temperatur besteht der Sekundärprozeß einfach in der Rückkehr des Elektrons in den Grundzustand unter Fluoreszenz. Photographisch interessant sind nur solche Fälle, in denen e⁻ chemische Veränderungen hervorruft. Einen Analogiefall berichtet S. O. Stookey (Photosensitive Corning Glass):



Die im reduzierend hergestellten Glasfluß gleichzeitig anwesenden Au⁺-Ionen übernehmen e⁻ und liefern Au-Atome. Beim Erhitzen des unverändert erscheinend bestrahlten Glases koaguliert das Gold zu einem purpur gefärbten Bilde.

Auch beim Belichten von AgBr muß man eine schon bei Zimmertemperatur erfolgende Koagulation von Ag-Atom annehmen, wobei sich aber ein anderer Mechanismus abspielt. Das in das Leitfähigkeitsband gehobene Elektron wird durch Elektronenfallen gefangen und vermag dort Ag⁺-Ionen, die sich in den Gitterzwischenräumen befinden, heranzuziehen und zu entladen. Als Fallen dienen die beim Reifprozeß an der Kornoberfläche gebildeten Keime in Gestalt von chemisch reduzierten Ag-Atomen, von Silbersulfid oder von Spuren zugesetzten Goldes. Im Inneren des Korns werden die Elektronenfallen durch Fehlstellen im Kristallbau geliefert.

Die Art, wie die Entwicklungskeime während der Belichtung aus den Reifkeimen aufgebaut werden, entscheidet über den Ablauf des Entwicklungsvorganges, bei dem etliche Anomalien (Effekte) bekannt sind. Viel studiert ist der Schwarzschild-Effekt: Die gleiche Zahl absorbierter Quanten führt bei Kurzzeit-Belichtung zu anderen entwickelten Schwärzungen als für Langzeitbelichtung, weil im ersten Falle vorwiegend viele kleine, im zweiten weniger aber dafür größere Keime entstehen. Kinetisch betrachtet zeigen die beiden Entwicklungskurven — Schwärzung ist gegen Entwicklungszeit aufgetragen — verschiedene Formen, die sich schneiden (Cabannes-Hoffmann-Effekt), jedoch nur für Oberflächen —, nicht für Innenentwicklung. Entsprechend weist der Schwarzschild-Exponent p sehr verschiedene Werte auf. — Bei Belichtung des latenten Bildes mit Rot oder IR-Strahlung wird das Keimsilber bei konstant bleibender Menge in eine Verteilung größerer Dispersion übergeführt, die weniger entwickelte Schwärzung liefert, die also das Bild an den nachbelichteten Stellen „ausbleicht“ erscheinen läßt (Herschel-Effekt). — Die Innenkeime spielen eine wesentliche Rolle beim Sabbatier-Effekt, welcher auftritt, wenn die Schicht während der Entwicklung kurz belichtet wird.

Auch auf technischem Gebiete sind in letzter Zeit etliche neue Verfahren entwickelt worden: Phenidon, 1-Phenyl-3-pyrazolidon ist eine neue Entwicklersubstanz, von der ein Zehntel der Menge zusammen mit Hydrochinon dasselbe leistet wie Metol, und die auf dem Wege ist, diesen klassischen Stoff zu verdrängen (Ilford, J. D. Kendall, London); Al₂O₃ dient als Bindemittel für AgBr beim alphot-Prozeß (Elox A.G., Baden, Schweiz); eine neue Sicherheits-Unterlage für Filme wurde in Gestalt von Polyterephthalsäureglykolestern gefunden (Cronafolie der DuPont de Nemours & Co., USA); eine neue Kopiermethode arbeitet mit elektronisch gesteuerter Lichtquelle (Log Etronics, USA); Farbstoffkopien mit Polarfiltereigenschaften dienen zur Stereobetrachtung (Vectograph der Polaroid Corp. USA); die Diffusionsüber-

tragungsmethoden zur simultanen Erzeugung von negativen und positiven werden bei Agfa-Copyrapid, Gevaert-Copy und in der Land-Camera (USA) verwendet. Ebenfalls der Herstellung von Schnellkopien, vorwiegend von Dokumenten, dienen die folgenden Verfahren: Verifax (Kodak), das die Farbentwicklung in modifizierter Form verwendet; Kalfax (Morans Sons, Inc. USA), das zur Bilderzeugung die photochemische N_2 -Abspaltung aus Diazonium-Verbindungen benützt; Thermofax, bei dem das Farbstoffbild bei lokaler Erwärmung auf etwa 70 °C entsteht; Xerography und Elektrofax, die die Lichtempfindlichkeit einer Halbleiterschicht, die eine elektrische Doppelschicht trägt, in der Weise verwendet, daß die Doppelschicht bei Bestrahlung aufgehoben wird und dabei die unbelichteten Schichtstellen fähig bleiben, geladenen und gefärbten Harzstaub zum Haften und zur Übertragung zu bringen. [VB 811]

Physikalisch-chemisches Kolloquium des Instituts für Physikalische Chemie und Elektrochemie der T. H. Hannover

am 2. Juli 1956

E. DARMOIS, Paris: Die elektrische Leitfähigkeit sehr dünner Metallfilme.

Die zu untersuchenden Filme wurden im Hochvakuum (10^{-8} Torr) in Zellen aufgedampft, die gut entgas waren und nach dem Aufdampfen von der Apparatur abgeschmolzen wurden. Es wurden Schichten von W, Ta, Mo, Rh, Pt, Fe, Ni, Cu, Au, Ag und Al auf Silicatgläsern, Quarzglas und Diamant untersucht.

Dabei ergab sich, daß zwischen 2° bis 293° K der Widerstand als Funktion der Temperatur gegeben ist durch die Formel

$$R = a \cdot T^{-n} e^{W/kT} \quad (1)$$

mit den Konstanten $1/4 < n < 2$ und $1/1000 \text{ eV} < W < 1/10 \text{ eV}$.

Bei einigen Schichten folgte der Widerstand nicht dem Ohm'schen Gesetz, vielmehr zeigte er eine Abhängigkeit vom elektrischen Feld E, die gegeben ist durch die Formel

$$\log R = a + b \cdot E^{1/2} \quad (2)$$

Theoretisch können die Erscheinungen folgendermaßen erklärt werden.

Die dünnen Filme sind aus Mikrokristallen aufgebaut, zwischen denen sich ein zweidimensionales Elektronengas befindet. Unter Berücksichtigung der durch das Gleichgewicht Metall-Gas geforderten Gleichheit der Aktivitäten von Elektronen im Gas und Metall ergibt sich für einen Film der Länge L und Breite l der Widerstand R zu

$$R = \frac{L \cdot h^2 \cdot v}{2 \pi k T e^2 \lambda l} e^{\psi/kT} \quad (3)$$

wobei v die mittlere Elektronengeschwindigkeit und λ die mittlere freie Weglänge bedeuten. v/λ hat, wie experimentell gefunden wurde, die gleiche Größenordnung wie in dreidimensionalen Metallen ($3 \cdot 10^{13}$). Die Gleichung (3) ist völlig analog der empirischen Gleichung (1).

Die Austrittsarbeit ψ , die W in Gleichung (1) entspricht, soll für die Metallkörnerchen vom Radius a gleich der für kompakte Metalle vermindert um e^2/a sein. Weiter nimmt Votr. an, daß der auftretende Feldeffekt dem Schottky-Effekt gleichzusetzen ist. [VB 816]

GDCh-Ortsverband Bonn

am 12. Juni 1956

B. BLASER, Düsseldorf: Neue Säuren des Phosphors¹⁾.

Zu den drei bisher bekannten Säuren des Phosphors mit 2 P-Atomen in der Molekel — pyrophosphorige Säure (Amat), Pyrophosphorsäure und Unterphosphorsäure — konnten (teilweise zusammen mit K. H. Worms) zwei weitere Säuren hinzugefügt und ihre Konstitutionen festgelegt werden. Von diesen stellt die eine, der der Name diphosphorige Säure gegeben wurde, das Isomere der pyrophosphorigen Säure mit der Brutto-Formel $H_4P_2O_5$ dar. In dieser neuen Säure sind die Phosphor-Atome direkt miteinander verbunden, die Oxydationszahlen des Phosphors sind II und IV, und die Säure ist 3-basisch. Die andere Säure stellt das Anhydrid zwischen phosphoriger Säure und Orthophosphorsäure dar mit der Brutto-Formel $H_4P_2O_6$. Sie besitzt zum Unterschied von der isomeren Unterphosphorsäure eine P—O—P-Bindung und ist 3-basisch. In ihren Eigenschaften und in ihrer hydrolytischen Beständigkeit stellt diese sogenannte Isounterphosphorsäure das Zwischenglied zwischen der pyrophosphorigen Säure und der Pyrophosphorsäure dar. Beide neuen Verbindungen wurden als Natrium-Salze isoliert. Das Natriumdiphosphit wurde aus

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 67, 409 [1955]; Chem. Engng. News 34, 2124 [1956].

Hydrolysaten des PBr_3 isoliert, während für Natriumisobsubphosphat mehrere Darstellungsmethoden ausgearbeitet wurden, z. B. Umsatz von $POCl_3$ mit neutraler Phosphit-Lösung, Umsatz von PCl_3 mit Phosphat-Lösung, Neutralisation von Entwässerungsgemischen der phosphorigen Säure und der Orthophosphorsäure, ferner eine neuartige Reaktion, die „Umanhydrierung“ genannt wurde.

Bei dieser „Umanhydrierung“ reagiert Natriumpyrophosphit auch in verdünnter wäßriger, annähernd neutraler Orthophosphat-Lösung mit hoher Ausbeute zu Isosubphosphat und Phosphit. Die Reaktion ist verallgemeinerungsfähig. So konnte aus Natriumpyrophosphit und Natriumsubphosphat-Lösung das Natrium-Salz einer Säure mit 3 P-Atomen in der Molekel isoliert werden, die das Anhydrid zwischen phosphoriger Säure und Unterphosphorsäure darstellt. Auch diese neue Säure ist einer „Umanhydrierung“ fähig, indem sie mit Orthophosphat-Lösung reagiert zu Isosubphosphat und Subphosphat.

In letzter Zeit wurden durch partielle Oxydation von rotem Phosphor in alkalischer Suspension mit Halogenen gut kristallisierte, schwer lösliche Natrium- und Kalium-Salze erhalten. Auf Grund vorläufiger Untersuchungen scheint es sich um Verbindungen zu handeln, die mehrere P-Atome in der Molekel enthalten, und in denen die P-Atome zum großen Teil, wenn nicht ausschließlich, direkt miteinander verbunden sind. Die mittlere Oxydationszahl des Phosphors in diesen Verbindungen liegt nahe bei III. [VB 813]

GDCh-Ortsverband Köln

am 6. Juli 1956

HARALD SCHÄFER und B. MORCHER, Münster: Das System Si/J bei Temperaturen um 1000 °C.

Zahlreiche Bodenkörper sind durch reversible Einstellung von heterogenen Gleichgewichten im Temperaturgefälle transportierbar¹⁾. So gelingt auch der Silicium-Transport über das Dichlorid, Dibromid oder Dijodid. Wegen der komplizierteren Verhältnisse im System Si/J wurde dieses eingehend untersucht.

Der thermische Zerfall des Silicium(IV)-jodids wurde mit einer statischen Methode gemessen. Bei Temperaturen über 1000 °C besteht die Gasphase aus SiJ_4 , SiJ_2 , J_2 und J. Das Monojodid SiJ tritt nicht merklich in Erscheinung. Für das Gleichgewicht



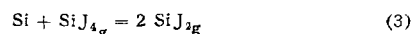
gilt:

$$\log (P_{SiJ_2} \cdot P_{SiJ_4}^2 / P_{SiJ_4})_{mm} = 18,759 - 21,186/T \quad (1361-1526^\circ K)$$

$$\Delta H_{1441} = 96,95 \text{ Kcal}; \Delta S_{1441} = 59,5 \text{ cl}$$

Nur bei kleinen Drucken, — so z. B. wenn der SiJ_4 -Anfangsdruck bei 1160 °C weniger als 15 mm Hg beträgt, — entsteht elementares Silicium: $SiJ_{4g} = Si + 4 J \quad (2 J_2)$ (2)

Durch Variation von Druck und Temperatur können P/T-Paare ermittelt werden, bei denen die Silicium-Abscheidung beginnt. Diese bei Strömungsversuchen beobachteten „kritischen SiJ_4 -Zersetzungsdrucke“ liefern bei Kombination mit dem Gleichgewicht (1) Aussagen über die Reaktionsgleichgewichte (2) und (3):



Das Zusammenspiel der Vorgänge (2) und (3) ist dafür maßgebend, daß der Silicium-Bodenkörper im Temperaturgefälle (z. B. 1150/950 °C) neben kleineren SiJ_4 -Drucken in die heißere, neben größeren SiJ_4 -Drucken aber in die kältere Zone wandert. Die Versuchsbedingungen, bei denen diese Richtungskehr im Silicium-Transport eintritt, lassen sich aus den gemessenen Gleichgewichten ableiten. Auch die Transportleistung ist angenähert berechenbar. Das Verfahren gestattet die Reinigung von Silicium, wobei man die Versuchsbedingungen so wählen kann, daß das Silicium im Temperaturgefälle wandert, oder auch so, daß das Silicium in der heißen Zone verbleibt, während die Verunreinigungen abtransportiert werden. [VB 819]

Symposium der Internationalen Union für Kristallographie

2.—7. April in Madrid

Der Leitsatz für das Symposium war „Struktur im Bereich zwischen atomaren und mikroskopischen Dimensionen“. Gleichzeitig fanden Sitzungen der Ausschüsse für apparative und für Lehrfragen statt, bei denen spezielle, international wichtige Probleme erörtert wurden. Neben einigen Sitzungen mit allgemeinen Übersichtsvorträgen, wurden eine ganze Reihe spezieller Forschungsergebnisse aus den verschiedensten Fachgebieten behandelt, wobei metallkundliche und organische Strukturprobleme im Vordergrund standen.

¹⁾ Vgl. H. Schäfer, diese Ztschr. 67, 525 [1955].