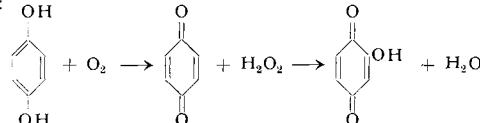


## Darstellung von $H_2O_2$ mit Hilfe von Redoxharzen

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  $H_2O_2$  in nachfolgenden Reaktionen ebenso schnell, wie es gebildet wird. Die komplizierten Vorgänge untersuchten James, Snell und Weissberger<sup>1)</sup> am Hydrochinon und seinen Homologen im schwach alkalischen Gebiet. Der erste Schritt führt wahrscheinlich zum  $H_2O_2$ , wobei aus dem gebildeten Chinon mit  $H_2O_2$  ein Oxyhydrochinon entsteht, welches dann weiter zu Huminsäuren polymerisiert<sup>2)</sup>:



Hierbei ist das  $H_2O_2$  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  $H_2O_2$  kann isoliert werden. Durch Einwirkung von  $O_2$  auf Anthrahydrochinon kann auf diese Weise  $H_2O_2$  auch technisch hergestellt werden<sup>3)</sup>.

Früher wurde mitgeteilt, daß man mit Hilfe von Redoxharz-Kolonnen (Elektronenaustauschern) den Sauerstoff aus Lösungen weitgehend entfernen kann<sup>4)</sup>. 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  $H_2O_2$  zu identifizieren. Man kann sogar die Reaktionsbedingungen so wählen, daß an eine praktische Herstellung von  $H_2O_2$  mit Hilfe von Redoxharzen gedacht werden kann. Bei größeren Durchflußgeschwindigkeiten

<sup>1)</sup> T. H. James, J. M. Snell u. A. Weissberger, J. Amer. chem. Soc. 60, 98, 2084 [1938].

<sup>2)</sup> W. Eller u. K. Koch, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 1469 [1920].

<sup>3)</sup> G. Pfleiderer, D.R.P. 649234 [1934]; A. J. Reid u. G. Pfleiderer, AP. 2215883 vom 24. Sept. 1940; DBP. 671318 vom 8. April 1937.

<sup>4)</sup> G. Manecke, diese Ztschr. 67, 613 [1955].

erscheint nach einem  $H_2O_2$ - und  $O_2$ -freien Vorlauf sehr bald  $H_2O_2$  in der Lösung. Durch mehrmaliges Durchschicken der Lösung durch die Säule kann der  $H_2O_2$ -Gehalt gesteigert werden.

Neben der Bildung geht auch eine Zersetzung des  $H_2O_2$  in der Kolonne vor sich, wobei entweder die Oberfläche des Redoxharzes oder Spuren anderer Stoffe die Reaktion:  $2 H_2O_2 \rightarrow 2 H_2O + O_2$  katalysieren. Der dabei entstehende  $O_2$  kann wiederum vom Redoxharz zu  $H_2O_2$  reduziert werden. Wahrscheinlich überwiegt dieser Reaktionsverlauf beim Entfernen von Sauerstoff aus Lösungen mit Hilfe von Redoxharzen. Durch Zugabe eines  $H_2O_2$ -Stabilisators (z. B. Natriummetaphosphat) wird der Zerfall weitgehend zurückgehalten. Weiterhin kommt eine Redoxreaktion des  $H_2O_2$  mit dem Redoxharz in Frage oder das einkondensierte Hydrochinon könnte vom  $H_2O_2$  hydroxyliert werden. Die Hydroxylierung scheint aber hier durch die Substitution des Hydrochinons durch die vernetzenden Methylen-Brücken weitgehend ausgeschaltet zu sein. Durch Einleiten von  $O_2$  in die Lösungen wird die  $H_2O_2$ -Ausbeute gesteigert. Tabelle 1 zeigt die Anreicherung an  $H_2O_2$  beim Umpumpen einer mit Natriummetaphosphat (0,1 %) stabilisierten Lösung durch eine Redoxharz-Kolonne. Die Kolonne (70×2,8 cm) war mit ca. 300 g Hydrochinon-Phenol-Redoxharz beschichtet, die Durchflußgeschwindigkeit betrug 15 cm<sup>3</sup>/min.

Anfangskonzentration	0,023 n $H_2O_2$
Gebildete Menge $H_2O_2$	14*) mÄqu
nach je 24 h Umpumpzeit	25 mÄqu
	25 mÄqu
	20 mÄqu
	15 mÄqu
	8 mÄqu
	3 mÄqu
Gesamtmenge . . . . .	110 mÄqu

\*) hier nur luftgesättigte Lösung ohne  $O_2$ -Zusatz

Tabelle 1

Auch bei starker konzentrierten  $H_2O_2$ -Lösungen, z. B. 1 n bzw. 2 n  $H_2O_2$ -Lösungen, wird mit Hilfe der Redoxharz-Kolonne der  $H_2O_2$ -Gehalt in etwa der gleichen Weise gesteigert. Die erschöpfte Kolonne kann wie üblich regeneriert und wieder verwendet werden. Die anfallenden  $H_2O_2$ -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

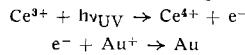
am 28. Juni 1956

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):

$$Br^- + h\nu_{4000\text{A}} \rightarrow Br + e^-$$

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 hervorrufen. Einen Analogefall berichtet S. O. Stokey (Photosensitive Corning Glass):



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

Auch beim Belichten von  $\text{AgBr}$  muß man eine schon bei Zimmertemperatur erfolgende Koagulation von  $\text{Ag}$ -Atom annehmen, wobei sich aber ein anderer Mechanismus abspielt. Das in das Leitfähigkeitsband gehobene Elektron wird durch Elektronenfallen gefangen und vermag dort  $\text{Ag}^+$ -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  $\text{Ag}$ -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 absorbiert 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 „ausgebleicht“ erscheinen läßt (*Herschel-Effekt*). — Die Innenkeime spielen eine wesentliche Rolle beim *Sabattier-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);  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dient als Bindemittel für  $\text{AgBr}$  beim alphot-Prozeß (Elox A.G., Baden, Schweiz); eine neue Sicherheits-Unterlage für Filme wurde in Gestalt von Polyterephthalsäureglykol-estern gefunden (Cronarfolie der DuPont de Nemours & Co., USA); eine neue Kopiermethode arbeitet mit elektronisch gesteuerter Lichtquelle (Log Electronics, USA); Farbstoffkopien mit Polarfiltereigenschaften dienen zur Stereobetrachtung (Vectograph der Polaroid Corp. USA); die Diffusionsüber-