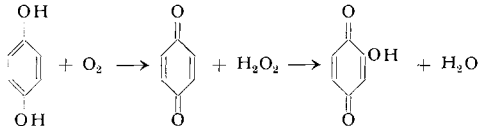


Darstellung von H_2O_2 mit Hilfe von Redoxharzen

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 Weißberger¹⁾ 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 polymerisiert²⁾:



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 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 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

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: $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ 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 vernetzten 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 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_2O_2
Gebildete Menge H_2O_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 O_2 -Zusatz

Tabelle 1

Auch bei stärker konzentrierten H_2O_2 -Lösungen, z. B. 1 n bzw. 2 n H_2O_2 -Lösungen, wird mit Hilfe der Redoxharzkolonne 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]

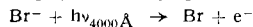
Versammlungsberichte

Chemische Gesellschaft Karlsruhe

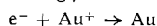
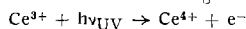
am 28. Juni 1956

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):



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 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); Al_2O_3 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-