

### 86. Franz Fischer und Otto Priess: Über die Reduktion unter Druck gelösten Sauerstoffes zu Wasserstoffperoxyd.

[Aus dem Elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 17. Februar 1913.)

Im Jahre 1887 hat Moritz Traube<sup>1)</sup> gezeigt, daß man bei der Elektrolyse unter Anwendung eines Diaphragmas den in der Kathodenflüssigkeit gelösten Sauerstoff zu Wasserstoffperoxyd reduzieren kann nach der Gleichung  $2\text{H} + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_2$ .

Als Elektrolyt diente einprozentige Schwefelsäure, in den Kathodenraum wurde ein Luftstrom eingeblasen, der dauernd Sättigung an Sauerstoff aufrechterhalten sollte und gleichzeitig den Elektrolyten rührte, damit dicht an der Kathode stets genügend gelöster Sauerstoff zur Reduktion zur Verfügung stand. Kathode war ein langer und dünner amalgamierter Golddraht, die Stromdichte betrug nur 0.002 Amp./qdm.

Unter diesen Bedingungen wurde mit einer Stromausbeute von 98.5% der abgeschiedene Wasserstoff zur Reduktion des gelösten Sauerstoffes ausgenutzt. Die höchste Konzentration an Wasserstoffperoxyd, die Traube erreicht hat, war 0.26%  $\text{H}_2\text{O}_2$  im Elektrolyten. Die quantitative Bestimmung geschah durch Titration der Kathodenflüssigkeit mit Permanganat.

Wir haben alle Versuche von Traube, es sind ihrer eine große Anzahl, nachgeprüft und die Angaben dieses außerordentlich sorgfältigen Beobachters in jeder Beziehung bestätigt gefunden.

#### Eigene Versuche unter Atmosphärendruck.

Wir berichten hier nur über die wichtigsten Ergebnisse unserer Arbeit<sup>2)</sup>:

Wir haben zunächst noch Untersuchungen unter Atmosphärendruck angestellt und dabei zunächst beim Durchleiten von Luft durch den Kathodenraum die Abhängigkeit der Ausbeute an Peroxyd von folgenden Bedingungen studiert: 1. Stromdichte, 2. Temperatur, 3. Stärke des Rührens, 4. chemische Zusammensetzung des Elektrolyten, 5. Partialdruck des Sauerstoffs in dem zum Rühren verwendeten Gas, 6. Elektrodenmaterial, 7. Einfluß der Zeit.

1. Die Kurven der Fig. 1 geben die Änderung der Stromausbeute mit der Stromdichte. Die gestrichelte Kurve ist beim Durchleiten von Sauer-

<sup>1)</sup> Berichte der Königl. Preuß. Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 1887, 1041.

<sup>2)</sup> Eine eingehendere Darstellung ist in der bereits erschienenen Dissertation von O. Priess (Berlin 1912, Buchdruckerei Möller und Borel).

stoff, die ausgezogene Kurve beim Durchleiten von Luft erhalten worden. Man sieht daraus ohne weiteres, daß bei reinem Sauerstoff bessere Resultate erhalten werden. Die Dauer jedes Versuches betrug 10 Minuten. Die Stromausbeute nimmt natürlich, worauf schon Traube hingewiesen hat, mit der Zeit in dem Maße ab, als sich Wasserstoffperoxyd anreichert, denn die Reduktion erstreckt sich dann nicht mehr ausschließlich auf den Sauerstoff, sondern es wird auch Wasserstoffperoxyd weiter reduziert zu Wasser nach der Gleichung:  $2\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ .

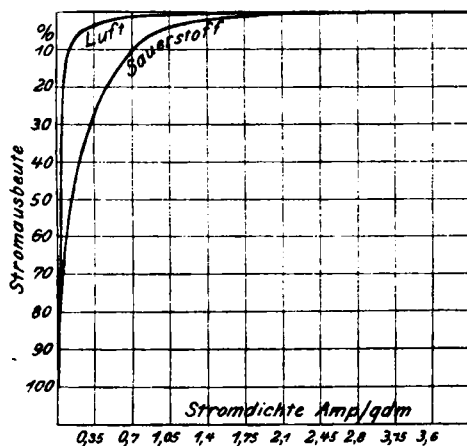


Fig. 1.

Annähernd quantitativ verläuft die Reduktion während zehn Minuten beim Durchleiten von Luft bei Stromdichten, die kleiner sind als 0.01 Amp./qdm, und beim Durchleiten von Sauerstoff bei kleineren Stromdichten als 0.02 Amp./qdm. Dies gilt für eine Temperatur von ca. 20° und bei Anwendung von Quecksilber als Kathode.

Zunehmende Temperatur setzt die Stromausbeute herab. Vermutlich reagiert mit steigender Temperatur der Sauerstoff bei Gegenwart von Schwefelsäure mit dem Quecksilber der Elektrode zu schnell unter Bildung von Quecksilbersulfat. Ein zunehmender Teil der Stromarbeit wird dann zur Wiederabscheidung des Quecksilbers an der Kathode verwendet. Ferner wird natürlich auch schon entstandenes Wasserstoffperoxyd auf katalytischem Wege schneller zerstört und, was vielleicht das wesentlichste ist, die Stromausbeute nimmt deswegen ab, weil infolge der höheren Temperatur weniger Sauerstoff sich im Elektrolyten lösen kann.

3. Je stärker man rührt, desto besser wird die Stromausbeute, weil dadurch stets genügend Sauerstoff dicht an der Kathode zur Reduktion vorhanden ist.

4. Am besten eignen sich als Elektrolyte die Säuren und zwar von diesen sind wiederum am vorteilhaftesten Schwefelsäure und Phosphorsäure. Auch Borsäure ist verwendbar. Die günstigsten Resultate wurden mit

0.1-prozentiger Schwefelsäure und entsprechend starker Phosphorsäure erhalten. Neutralsalze eignen sich nicht, weil sie an der Kathode alkalisch werden. Alkalische Lösungen sind, da das Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung sehr schnell zerfällt, nur dann brauchbar, wenn ein unlöslicher Abkömmling des Wasserstoffoxyds sich ausscheiden kann. So betrug die Stromausbeute bei Verwendung einer mit Ammoniak versetzten Calciumchloridlösung kurze Zeit 68%. Dabei schied sich Calciumperoxydhydrat aus.

5. Bezüglich des Partialdrucks des Sauerstoffs in dem zum Rühren verwendeten Gase ist schon erwähnt, daß die Ausbeuten mit Sauerstoff besser sind als bei Verwendung von Luft

6. Als bestes Elektrodenmaterial ist Quecksilber zu betrachten. Jedoch eignet es sich nur für Versuche unter Atmosphärendruck. Wenn man jedoch den Elektrolyten unter Druck mit Sauerstoff sättigt, wie wir im 2. Teil dieser Arbeit sehen werden, dann geht beim Rühren in den sauren Elektrolyten dauernd Quecksilber in Lösung. Wir sind deshalb bei den Versuchen unter Druck wieder zu der Gold-Elektrode zurückgekehrt, die man zur Beseitigung von rauen Stellen, die die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds katalytisch beschleunigen können, zweckmäßiger Weise amalgamiert.

7. Wir haben schon die Gründe erwähnt, weshalb die Stromausbeute mit der Zeit schlechter wird. Außer der Weiterreduktion des entstandenen Wasserstoffperoxyds zu Wasser kommt noch die Änderung der Acidität des Elektrolyten in Betracht. Die  $\text{SO}_4$ -Ionen wandern in den Anodenraum, und da man von vornherein nur Säure von geringer Konzentration im Kathodenraum angewendet hatte, so beteiligt sich bald das Wasserstoffperoxyd in seiner Eigenschaft als schwache Säure an der Stromleitung und wandert ebenfalls in den Anodenraum, wo es dann an der Anode zerstört wird nach der Gleichung:  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ .

Die Reaktion geht vermutlich in der Weise, daß die beiden Wasserstoffatome, die an der Kathode an das Molekül  $\text{O}_2$  sich angelagert hatten, nun an der Anode durch den naszierenden Sauerstoff nach obiger Gleichung wieder wegoxydiert werden unter Bildung von Wasser und Freigabe des Sauerstoffmoleküls.

Aus den erwähnten Gründen sinkt nicht nur die Stromausbeute mit der Zeit, sondern auch die Konzentration des Peroxyds im Elektrolyten wird nicht nur schließlich konstant, sondern sie nimmt sogar wegen der Fortwanderung schließlich wieder ab. So wurde bei einem Versuche, bei dem Sauerstoff durchgeleitet wurde, nach 23 Stunden eine Konzentration von 0.31%, nach weiteren 24 Stunden eine solche von 0.32% gefunden, und dann begann die Konzentration wieder zu sinken. Es ist dies übrigens die höchste Konzentration, die bei Verwendung von Sauerstoff von Atmosphärendruck erreicht wurde. Beim Durchleiten von Luft haben wir ebenso wie schon Traube höchstens eine 0.26-proz. Lösung von Wasserstoffperoxyd erhalten.

Erwähnt sei noch, daß wir zur Kontrolle einmal den Kathodenraum mit 1-proz. Schwefelsäure beschickt haben, der wir soviel Wasserstoffperoxyd zu-

gesetzt hatten, daß sie 0.49% davon enthielt. Wir haben dann elektrolysiert unter sonst gleichen Verhältnissen wie oben, dabei sank die Konzentration an Wasserstoffperoxyd.

### Versuche unter hohem Sauerstoffdruck.

Aus den vorhergegangenen Versuchen haben wir geschlossen, daß die Reduktion des Sauerstoffs zum Wasserstoffperoxyd ein ganz glatter Prozeß werden muß, wenn man den Elektrolyten unter Druck mit Sauerstoff sättigt und gleichzeitig energisch rührt. Um derartige Versuche durchführen zu können, haben wir uns einen Apparat anfertigen lassen, der im Nachfolgenden kurz beschrieben ist. Das Wesentliche ist alles aus der Fig. 2 zu ersehen.

Die Stahlbombe war zur Aufnahme eines Becherglases eingerichtet, in dem Becherglas befand sich eine Tonzelle, in dieser ein amalgamiertes Goldblech als Kathode mit einem angenieteten Golddraht. Im äußeren Raume diente eine Platinspirale als Anode. Die Stromzuführungen waren isoliert durch die seitliche Bombenwand hindurchgeführt.

Erwähnenswert ist die Rührvorrichtung, die sich als unumgänglich notwendig und sehr praktisch erwiesen hat. Sie besteht aus einer Drahtspule, die über ein starkwandiges Stück Kupferrohr geschoben ist und bei jedem Stromstoß ein Stäbchen aus weichem Eisen innerhalb des Kupferrohres hochzieht. Das Kupferrohr ist oben geschlossen und mit seinem unteren offenen Ende in einem aufschraubbaren Teil der Bombe eingeschraubt und verlötet. An dem auf der Figur schwarz gezeichneten Weicheisen-

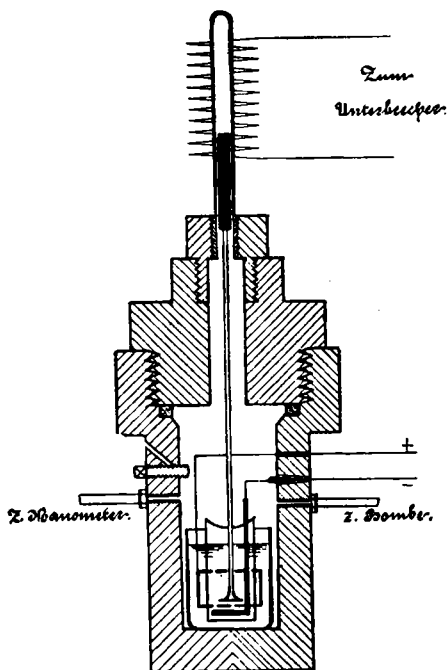


Fig. 2.

stäbchen ist ein Glasstab befestigt, der an seinem unteren Ende tellerförmig verbreitert ist. Das Rühren in dem Kathodenraum (Tonzelle) erfolgt nun in der Weise, daß man der Drahtspule mit einem Unterbrecher in der Sekunde 1–2 Stromstöße gibt; entsprechend oft steigt und fällt das Eisenstück im Kupferrohr, und der Glasteller im Kathodenraum mischt die Flüssigkeit auf das intensivste durch.

## 1. Einfluß des Druckes.

Das Rühren ist durchaus notwendig, weil sonst der komprimierte Sauerstoff in der Bombe nur die obersten Schichten des Elektrolyten sättigt und von da aus ganz langsam nach der Tiefe diffundiert.

Die Bombe war mit einer Stahlflasche, die komprimierten Sauerstoff enthielt und ferner mit einem Manometer durch biegsames Kupferrohr verbunden. Nachfolgende Tabelle zeigt ohne weiteres den enormen Einfluß, den die Sättigung des Elektrolyten durch aufgepreßten Sauerstoff auf die Ausbeute an Wasserstoffperoxyd ausübt. Stromdichte pro qdm = 7.5 Amp. Versuchsdauer 10 Minuten. Oberfläche des Goldbleches 14.3 qcm.

Tabelle 1.

| Or-Druck in Atm. | Stromausbeute in % |
|------------------|--------------------|
| 0.2 (Luft)       | 0.1                |
| 25               | 30                 |
| 50               | 60                 |
| 100              | 90                 |

Das wichtigste Ergebnis dieser Tabelle ist, daß man bei 100 Atm. Sauerstoff selbst bei der großen Stromdichte von 7.5 Amp./qdm mit einer Stromausbeute von 90% den gelösten Sauerstoff zu Wasserstoffperoxyd reduzieren kann. (Innerhalb der ersten 10 Minuten des Versuches!)

## 2. Einfluß der Stromdichte.

Der Einfluß der Stromdichte wurde bei verschiedenen Drucken studiert. Er sei hier für einen Druck von 25 Atm. an einem Beispiel gezeigt.

Tabelle 2.

| Stromstärke | Stromdichte  | Ausbeute |
|-------------|--------------|----------|
| 0.17        | 1.2 Amp./qdm | 100 %    |
| 0.34        | 2.4 »        | 96 »     |
| 0.57        | 4.0 »        | 68 »     |
| 0.85        | 6.0 »        | 37 »     |
| 1.16        | 8.0 »        | 29 »     |

Wie man sieht, bekommt man innerhalb 10 Minuten (so lange dauerten alle diese Versuche) noch bei einer Stromdichte von 2.4 Amp./qdm eine Stromausbeute von 96%.

Ähnliche Verhältnisse herrschen auch, wenn man statt Sauerstoff von 20 Atm. Druck gewöhnliche Luft von 100 Atm. in den Apparat

preßt. Auch dann bekommt man 10 Minuten lang bei einer Stromdichte von 2 Amp./qdm eine Stromausbeute von fast 100%.

Wir möchten hier nicht unerwähnt lassen, daß bei Verwendung von Luft zweifellos eine ganz geringfügige Reduktion des Stickstoffs zu Ammoniak an der Kathode stattfindet. Eine derartige Beobachtung ist bei Atmosphärendruck schon vor mehr als 100 Jahren von Davy gemacht, später aber von Rayleigh bestritten worden. Welches aber die besten Bedingungen dafür sind, wissen wir noch nicht.

### 3. Maximalkonzentration und Stromausbeute dabei.

Wir haben schon bei den Versuchen unter Atmosphärendruck darauf hingewiesen, daß die Stromausbeute mit der Zeit abnimmt und auch eingehend die Gründe hierfür erörtert. Dieselbe Beobachtung macht man natürlich auch bei den Versuchen unter Druck, nur erreicht man dabei erheblich höhere Konzentrationen an Wasserstoffperoxyd. Es sei hier daran erinnert, daß beim Durchleiten von Sauerstoff bei Atmosphärendruck im Kathodenraum nur eine 0.32-proz. Lösung erhalten werden konnte. Betrachten wir dagegen die Tabelle 3 und Tabelle 4.

Tabelle 3 gilt für Sauerstoff von 25 Atm. Druck, also ungefähr auch für Luft von 100 Atm.

Tabelle 3.

Druck 25 Atm. Gewicht der Kathodenflüssigkeit 30 g.

| Zeitdauer | Stromstärke | Stromdichte | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ber. | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> gef. | Konzentration | Stromausbeute |
|-----------|-------------|-------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------|---------------|
| Min.      | Amp.        | Amp./qdm    | mg                                 | mg                                 | %             | %             |
| 10        | 0.34        | ca. 2.4     | 36.3                               | 34.7                               | 0.11          | 96            |
| 60        | 0.32        | » 2.4       | 203                                | 150                                | 0.5           | 74            |
| 120       | 0.33        | » 2.4       | 420                                | 265                                | 0.88          | 63            |
| 180       | 0.31        | » 2.4       | 602                                | 334                                | 1.1           | 55            |
| 400       | 0.4         | 2.8         | 1767                               | 596                                | 2             | 34            |

Man sieht, daß man unter einem Druck von 25 Atm. unter den gegebenen Verhältnissen eine 2-proz. Lösung von Wasserstoffperoxyd nur erreicht, wenn man sich mit einer durchschnittlichen Stromausbeute von 34% begnügt. Eine 1-proz. Lösung erreicht man mit einer Stromausbeute von ca. 60%.

Erheblich besser werden die Resultate bei dem Druck von 100 Atm., worüber die Tabelle 4 Auskunft gibt.

Tabelle 4.

Druck 100 Atm. Gewicht der Kathodenflüssigkeit 30 g.

| Zeitdauer | Stromstärke | Stromdichte | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ber. | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> gef. | Konzentration | Stromausbeute |
|-----------|-------------|-------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------|---------------|
| Min.      | Amp.        | Amp./qdm    | mg                                 | mg                                 | %             | %             |
| 60        | 0.33        | 2.3         | 212                                | 211                                | 0.72          | 99            |
| 120       | 0.33        | 2.3         | 432                                | 389                                | 1.3           | 90            |
| 200       | 0.33        | 2.3         | 919                                | 774                                | 2.7           | 83            |
| 400       | 0.33        | 2.3         | 1419                               | 736                                | 2.5           | 51            |

Während bei 25 Atm. Druck eine 2-prozentige Lösung nur mit einer Stromausbeute von 34% erreicht wurde, bekommt man bei 100 Atm. Druck eine solche Lösung mit ungefähr 87% Stromausbeute. Die höchste Konzentration, die hier beobachtet wurde, ist 2.7%, nachher nahm sie wieder ab. Zwischendurch kann die Konzentration natürlich höher gewesen sein als 2.7%, man muß eben im richtigen Moment unterbrechen. Erwähnt sei, daß wir bis zu einer 4.8-prozentigen Peroxydlösung allerdings mit schlechterer Stromausbeute bei einer Reihe von anderen Versuchen gelangten.

Aus dem dritten Versuche der Tabelle 4 läßt sich auch einiges folgern, was technisch von nicht geringem Interesse ist.

Die erhaltene 2.7-prozentige Lösung enthielt 774 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Aufgewendet wurden dazu 0.33 Amp. 200 Minuten lang, also ca. 1.1 Amp.-Std. Da die Spannung kaum über 2 Volt zu betragen braucht, so liefern 2.2 Wattstunden 774 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Eine Kilowattstunde erzeugt also ca. 350 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Form von 13 l einer 2.7-prozentigen Lösung.

Da man in der Technik heute ohne Schwierigkeiten, insbesondere bei Zimmertemperatur, bei viel höheren Drucken als 100 Atm. arbeiten kann, so lassen sich die Ausbeuten und die erreichbaren Konzentrationen sicherlich noch weiter erhöhen.

#### 4. Sauerstoffdruck und Klemmenspannung.

Bei der Darstellung von Wasserstoffperoxyd unter Druck trifft es sich günstig, daß, während man die Ausbeuten durch Steigerung des Druckes verbessert, die zur Elektrolyse erforderliche Spannung kleiner wird. Demgemäß wächst, wenn man eine konstante Klemmenspannung anwendet, mit steigendem Druck die Stromstärke, wie man ohne weiteres aus nachstehender Tabelle (S. 705) ersieht.

Es liegt dies wohl an der Konzentrationszunahme des Depolarisators an der Kathode. Wir haben in unserer Stahlbombe diese Frage nach der theoretischen Seite hin noch nicht untersucht, und es wäre sehr zu wünschen, wenn dies von irgend einer Seite geschähe, da wir

beide in absehbarer Zeit uns mit diesem Thema nicht wieder befassen können. Interessant wäre die Untersuchung jedenfalls auch im Hinblick auf den stromliefernden Vorgang und die Anomalien der Grove'schen Gaskette.

| Volts | Milliamperes    |                |                |                |
|-------|-----------------|----------------|----------------|----------------|
|       | bei<br>0.2 Atm. | bei<br>20 Atm. | bei<br>40 Atm. | bei<br>60 Atm. |
| 0.4   | 0.0             | 0.0            | 0.0            | 0.0            |
| 0.8   | 0.0             | 0.0            | 0.0            | 0.0            |
| 1.0   | 0.0             | 0.0            | 0.0            | 0.0            |
| 1.2   | 0.2             | 0.2            | 0.4            | 0.4            |
| 1.5   | 0.9             | 3.5            | 3.6            | 3.7            |
| 1.8   | 2.0             | 24.3           | 33             | 37             |
| 2.2   | 3.5             | 72             | 100            | 143            |
| 2.7   | 4.5             | 129            | 188            | 248            |
| 3.0   | 22              | 162            | 238            | 322            |

##### 5. Abkömmlinge des Wasserstoffperoxyds.

Die bisherigen Versuche sind alle mit 1-prozentiger Schwefelsäure durchgeführt worden, weil diese die besten Ausbeuten gab. Ebenso wie bei den Versuchen unter Atmosphärendruck haben wir auch unter hohem Sauerstoffdruck Versuche mit anderen Konzentrationen der Schwefelsäure und anderen Elektrolyten ausgeführt.

Die Konzentration der Schwefelsäure haben wir in den weitesten Grenzen bis zur konzentrierten Säure variiert. Bei keinem Drucke und keiner Stromdichte war es möglich, nachzuweisen, daß an Stelle des Wasserstoffperoxyds bei hohen Säurekonzentrationen etwa Caro'sche Säure oder Überschwefelsäure auftraten. Es wurde nur festgestellt, daß bei 50-prozentiger Schwefelsäure und 100 Atm. Sauerstoffdruck nur noch Spuren von  $H_2O_2$  sich bilden. Im Anodenraum war natürlich Überschwefelsäure entstanden.

Es lassen sich ferner, wenn man Phosphorsäure oder Borsäure statt der Schwefelsäure als Elektrolyt benutzt, direkt schwefelsäurefreie Lösungen von Wasserstoffperoxyd erhalten. Wendet man Borsäure an, so bekommt man direkt für manche Zwecke verwendbare wasserstoffperoxyd-haltige Borsäurelösungen. Die Stromausbeuten sind aber lange nicht so gut wie bei der Schwefelsäure.

Wir haben auch Calciumhydroxydlösungen bzw. Kalkmilch elektrolysiert, um auf diese Weise Calciumperoxyd zu erhalten. Und schließlich machten wir den Versuch, ohne Anwendung eines Diaphragmas bei 100 Atm. Sauerstoff, Kalkmilch mit Wechselstrom von 50 Perioden in Calciumperoxyd zu verwandeln. Es gelang aber nicht. Vielleicht war die Periodenzahl des Wechselstromes noch zu groß. Es kann aber auch daran liegen, daß das

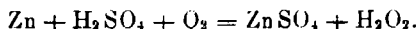


beim kathodischen Stromstoß entstehende Wasserstoffperoxyd nicht schnell genug von der Elektrode wekommt, so daß es durch den darauffolgenden anodischen Stromstoß wieder zerstört wird. Auch hier liegt ein Gebiet vor, das zahlreiche Fragen stellt.

Wir haben übrigens auch noch Versuche gemacht, um das bei der Elektrolyse der Schwefelsäure entstehende Wasserstoffperoxyd vor Zerstörung zu schützen und haben sogenannte stabilisierende Zusätze gemacht, aber ohne nennenswerten Erfolg.

## 6. Peroxydbildung unter Druck ohne Strom.

Moritz Traube hat schon vor langer Zeit gezeigt, daß Zink, Kupfer und ähnliche Metalle beim Schütteln mit Luft und verdünnter Schwefelsäure in Lösung gehen unter Bildung von Wasserstoffperoxyd nach der Gleichung



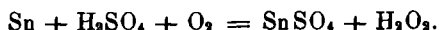
Wir haben nun gefunden, daß diese Reaktion bei einem Druck von 25 Atm. Sauerstoff sehr viel energischer geht. Die Versuche wurden, wenn nichts anderes gesagt ist, in der Weise gemacht, daß Bleche von 25 qcm Oberfläche in 60 ccm 1-prozentiger Schwefelsäure bei einem Druck von 25 Atm. Sauerstoff 10 Minuten lang bewegt wurden. Es wurden folgende Metalle untersucht: Platin, Palladium (wasserstofffrei), Gold, Silber, Quecksilber, Kupfer, Wasserstoff (in Palladium gelöst), Zinn, Blei, Nickel, Eisen, Cadmium, Zink, Aluminium, Gold. Das Kupfer und das Zink wurden auch amalgamiert verwendet, Blei und Zink auch als flüssige Amalgame. Nach 10 Minuten wurde jeweils die Bombe geöffnet und die Flüssigkeit mit Titansäure versetzt. Die stärkste Färbung, tiefbraunrot, lieferte Zinkamalgam. Es waren ungefähr 2 g  $\text{H}_2\text{O}_2$  pro Liter entstanden. In der Lösung wurde Zink nachgewiesen.

Ordnet man die Metalle nach der Stärke der Färbung, so erhält man folgende Reihe, in der hinter dem Metall jeweils die geschätzte Anzahl Gramm Peroxyd pro Liter angegeben ist, die colorimetrisch ermittelt wurde<sup>1)</sup>. Nickel 0.7, Wasserstoff-Palladium 0.4, amalgamiertes Zink 0.3, flüssiges Bleiamalgam 0.3, Kupfer 0.12, Cadmium 0.1, Zink 0.05, Kupfer-Zink 0.05 und amalgamiertes Kupfer 0.03. Alle die erwähnten Metalle wurden jeweils in der Lösung nachgewiesen, abgesehen vom Quecksilber der Amalgame. Reines Quecksilber bildet nur Spuren von Wasserstoffperoxyd.

Daß die relativ edlen Metalle Platin, Gold, Silber und Palladium (wasserstofffrei), kein  $\text{H}_2\text{O}_2$  bilden bzw. bestehen lassen, ist verständ-

<sup>1)</sup> Damit ist aber nichts über die auf das in Lösung gegangene Metall bezogene Ausbeute gesagt!

lich. Daß Blei und Aluminium keines bilden, erklärt sich bei beiden durch ihre Unangreifbarkeit in verdünnter Schwefelsäure infolge der bekannten Deckschichtenbildung. Daß Zinn kein Wasserstoffperoxyd bildet, kann man ebenfalls verstehen, denn hier müßte die Gleichung gelten:



Das dabei entstehende Wasserstoffperoxyd reicht genau aus, um das Stannosulfat zu Stannisulfat zu oxydieren. Es tritt also beim Zinn gleich Stannisulfat bzw. Zinnsäure auf und das vorübergehende Auftreten von  $\text{H}_2\text{O}_2$  entzieht sich der Beobachtung.

Anders verhält sich die Sache beim Eisen. Hier haben wir keine Erklärung dafür, daß kein Wasserstoffperoxyd auftritt. Denn wenn man dieselbe Reaktion wie beim Zinn annimmt, dann müßte erst auf 1 Molekül Ferrosulfat sich 1 Molekül  $\text{H}_2\text{O}_2$  bilden. Da aber zum Übergang in Ferrisulfat nur  $\frac{1}{2}$  Molekül  $\text{H}_2\text{O}_2$  pro Atom Eisen gebraucht wird, so müßte die Hälfte des primär entstandenen Wasserstoffperoxyds übrig bleiben. Es läßt sich im Elektrolyten aber auch nicht eine Spur davon, sondern nur dreiwertiges Eisen nachweisen.

Wir haben die Versuche mit Blei, Aluminium und Eisen wiederholt, indem wir statt der Schwefelsäure etwa 1-proz. Kieselfluorwasserstoffsäure anwendeten, weil von dieser Blei und Aluminium angegriffen werden. In der Tat gab jetzt Aluminium  $\text{H}_2\text{O}_2$  und zwar so viel als früher in der Schwefelsäurelösung das Cadmium. Das Blei gab nur den zehnten Teil davon, das Eisen wiederum keine Spur. Es war aber dreiwertig in großer Menge in Lösungen nachzuweisen. Daß Eisen kein  $\text{H}_2\text{O}_2$  bildet, ist schon Schönbein und später M. Traube aufgefallen. Schönbein hat gezeigt, daß Eisenamalgam, welches langsamer zerstörend auf  $\text{H}_2\text{O}_2$  einwirkt als Eisen, etwas Wasserstoffperoxyd bildet. Ferner hat Traube gezeigt, daß, wenn man eisenhaltiges Zinkpulver mit sauerstoffhaltigem Wasser schüttelt, kein Zinkperoxyd entsteht. Wohl aber bildet sich solches, wenn man reines Zink verwendet.

Die von Schönbein und von Traube erwähnten Peroxydmengen sind stets sehr klein gewesen im Vergleich zu den Resultaten, die wir unter hohem Sauerstoffdruck erhalten haben. Wir haben zahlreiche von den früher bei Atmosphärendruck ausgeführten Versuchen unter hohem Sauerstoffdruck wiederholt und stets entsprechend bessere Resultate erhalten.

Das Ergebnis des vorliegenden Abschnittes ist, daß beim Schütteln ohne Strom Zinkamalgam weitaus am meisten Wasserstoffperoxyd liefert. Etwas mehr als den dritten Teil davon liefert auffallender-

weise Nickel, und dann kommen erst die anderen Metalle. Das dem Nickel sonst so nahe stehende Eisen liefert auch nicht eine Spur Wasserstoffperoxyd.

Gold geht nicht in Lösung und liefert kein Wasserstoffperoxyd, Quecksilber steht gerade an der Grenze der angreifbaren Metalle, und so erklärt es sich wohl auch, daß die amalgamierte Goldelektrode sich bei den elektrolytischen Versuchen am besten bewährt hat. Metalle, die in Lösung gehen, verlieren nämlich während der Elektrolyse infolge der Wiederausfällung des Metalles ihre glatte Kathodenoberfläche und wirken dann zerstörend auf  $\text{H}_2\text{O}_2$  ein. Ein Edelmetall mußte also genommen werden, und da Platin das  $\text{H}_2\text{O}_2$  bekanntlich schnell zerstört, fiel die Wahl auf Gold, was außerdem den Vorzug hat, erheblich billiger als Platin zu sein. Schließlich hatte die Amalgamierung der Elektrode den Zweck, die Oberfläche von den letzten Rauheiten zu befreien.

#### Zusammenfassung.

1. Es wurden die von Moritz Traube angestellten Versuche über die Entstehung von Wasserstoffperoxyd an der Kathode beim Durchleiten von Luft durch die Kathodenflüssigkeit wiederholt und bestätigt.

2. Die Versuche wurden auf Sauerstoff von Atmosphärendruck ausgedehnt und dabei wurde festgestellt, daß man 0.32-prozentige Peroxydlösungen an der Kathode erhalten kann, während man beim Durchleiten von Luft nur 0.26 % erhält. Die Stromdichte beträgt dabei ca. 0.02 Amp./qdm.

3. Es wurde die Abhängigkeit der Ausbeute bei der kathodischen Reduktion des Sauerstoffs zu  $\text{H}_2\text{O}_2$  von den verschiedensten Bedingungen untersucht.

4. Es wurde ein Stahlapparat konstruiert, der gestattete, Elektrolysen bei Drucken bis zu 100 Atm. bei gleichzeitigem Rühren auszuführen.

5. Bei der Elektrolyse unter hohem Sauerstoffdruck wachsen die Ausbeuten und die erreichbaren Konzentrationen mit wachsendem Sauerstoffdruck. Gleichzeitig fällt die notwendige Klemmenspannung.

6. Bei einer Klemmenspannung von 2 Volt und einer Stromdichte von über 2 Amp./qdm kann man bei 100 Atm. Druck 2.7-proz. Peroxydlösungen erhalten mit einer Energieausbeute von 300–400 g Wasserstoffperoxyd pro Kilowattstunde. (Stromausbeute 83 %.)

7. Sowohl die erreichbaren Konzentrationen als die Ausbeuten pro Kilowattstunde sind durch Anwendung noch höherer Drucke einer weiteren Verbesserung fähig.

8. Unter Verzicht auf gute Stromausbeute sind wir bis zu einer 5-prozentigen Peroxydlösung gekommen.

9. Es wurden noch andere Elektrolyte als 1-proz. Schwefelsäure und andere Elektrodenmaterialien untersucht, 1-proz. Schwefelsäure als Elektrolyt und amalgamiertes Gold als Elektrode haben sich aber am zweckmäßigsten erwiesen.

10. Bei der Untersuchung über die Angreifbarkeit der Elektrodenmaterialien durch 1-proz., unter 25 Atm. mit Sauerstoff gesättigte Schwefelsäure zeigte sich, daß alle Metalle, die ohne Strom in Lösung gehen, gleichzeitig Wasserstoffperoxyd liefern, mit Ausnahme von Zinn und Eisen.

Charlottenburg, im Februar 1913.

### 87. E. Hepp, R. Uhlenhuth und Fr. Römer: Über das Anthraflavon G.

(Eingegangen am 20. Februar 1913.)

Der unter dieser Bezeichnung von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in den Handel gebrachte und in der Patentschrift 199756 beschriebene Farbstoff soll nach einem von R. Bohn<sup>1)</sup> vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrag eine dem Indanthren ganz analoge Konstitution aufweisen, jedoch an Stelle der Hydro-azingruppe zwei Methingruppen besitzen und in einfacher Weise aus 2 Molekülen 2-Methylantrachinon durch Oxydation mittels Bleioxyd gewonnen werden.

In Übereinstimmung mit den Angaben der zitierten Patentschrift hält demnach R. Bohn den Farbstoff für ein (1.2.5.6)-Diphthaloylantracen, das der Formel  $C_{30}H_{14}O_4$  entspricht.

Über die Darstellung ist dort angegeben, daß sie durch Behandeln von 2-Methylantrachinon oder dessen in der Seitenkette halogensubstituierten Derivaten mit Kondensationsmitteln erfolgt und daß sich als solche Alkali-hydrat bezw. alkoholisches Kali, Alkali und Alkaliacetat bewährt haben. Die Anwendbarkeit von Bleioxyd zum selben Zweck wurde erst später durch ausländische Patentschriften<sup>2)</sup> der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik bekannt. Ebenso wurde erst dort darauf aufmerksam gemacht, daß man den Farbstoff auch aus  $\omega$ -Dihalogen-methylantrachinonen und Kalkmilch erhalten kann, indem man z. B. 1 Tl.  $\omega$ -Dichlor-2-methylantrachinon mit 20 Tln. einer 20-prozentigen Kalkmilch 10 Stunden unter Druck auf 210–220° erhitzt.

Beim Nacharbeiten dieses Verfahrens hat sich gezeigt, daß neben dem Farbstoff größere Mengen Anthrachinon-2-carbonsäure gebildet werden, so daß die Annahme gerechtfertigt erscheint, daß der bei dem Prozeß zunächst zu erwartende Anthrachinon-2-aldehyd im Entstehungszustande in die entsprechende Säure und Phthaloylbenzylalkohol gespalten wird, und daß der Farbstoff letzterem seine Entstehung verdankt. Dem Anthraflavon würde dann nicht die Formel

<sup>1)</sup> B. 43, 1001 [1910]; vergl. R. Scholl und W. Tritsch, M. 32, 997 [1911]; R. Scholl, B. 44, 2373 [1911].

<sup>2)</sup> E. P. 10677/05, A. P. 837840.