seine Entwicklungslehre eine weitere Ausarbeitung des geistigen Prozesses, der sich im Leben des sich ausbildenden und entwickelnden Künstlers abspielt. Auch der Künstler ist (wie die Natur) in seinem Können beschränkt, jeder hat nur sein ihm eigenes Talent (innere Gesetze), das ihm von Gott verliehen wurde. Dieses Talent kann er aber (wie die Natur) weiter entfalten, aber doch stets nur innerhalb der Grenzen seines Talents.

Das ist, kurz ausgedrückt, *Goethes Stellung* zum Entwicklungsgedanken, welche in dieser Zusammenfassung wohl deutlicher hervortritt als in meinen historisch-kritischen Studien¹⁾, auf welche ich übrigens für die Beweisstellen und alle Details verweisen muß.

Technische Bedeutung und neuere Darstellungsmethoden des Wasserstoffperoxyds.

Von Dr. Max Wolf, Berlin-Charlottenburg.

Schon seit langer Zeit wird das Wasserstoffperoxyd (H_2O_2) im großen Maßstabe dargestellt und findet vorteilhaft zu Oxydationszwecken in der Technik und außerdem in der Medizin und Kosmetik Verwendung. Die Bedeutung der Oxydationsmittel im allgemeinen liegt darin, daß sie sogenannten „aktiven“ Sauerstoff enthalten, welcher viel wirksamer ist als der molekulare Sauerstoff der Luft; die Bedeutung des Wasserstoffperoxyds im besonderen aber ist in der Tatsache zu sehen, daß kein anderer Stoff — prozentual gerechnet — so viel aktiven Sauerstoff gebunden enthält. Wasserstoffperoxyd ist daher der beste Sauerstoffakkumulator, denn auf 34 g kommen 16 g aktiver Sauerstoff, d. h. 47 %, während z. B. beim Chlorkalk auf 127 g 16 g aktiver Sauerstoff zu rechnen sind. Diese Zahlen gelten aber nur für 100 prozentiges Wasserstoffperoxyd und für Chlorkalk von der theoretischen Zusammensetzung $\text{CaCl}(\text{OCl})$. Hinzu kommt noch, daß Wasserstoffperoxyd nach der Oxydationswirkung keine schädlichen Nebenprodukte hinterläßt, denn es zerfällt nach der Gleichung:

Man darf aber nicht verkennen, daß dem Peroxyd manche weniger günstige Eigenschaften anhaften, die seine Verwendungsmöglichkeit ziemlich stark einschränken. Abgesehen von dem im Verhältnis zu anderen Oxydationsmitteln ziemlich hohen Preise ist besonders zu beachten, daß die Hauptmenge des technisch dargestellten Produktes nur in Lösungen von 3—4 Gew.-% H_2O_2 gewonnen wird, wodurch insbesondere der Transport erheblich verteuert wird. Auch sind die verdünnten Lösungen bei der Zersetzlichkeit des Peroxyds wenig haltbar.

Es gibt nun zwei Wege, diesen Übelständen zu begegnen. Entweder man kann das Wasserstoffperoxyd konzentrierter in den Handel bringen (z. B. als 30 proz. Perhydrol), oder aber man führt es über in feste Verbindungen, in Persalze; so ist es gelungen, z. B. Perborate zu gewinnen, die bis 18 % aktiven Sauerstoff, d. h. bis 40 % Peroxyd enthalten. Immerhin muß man aber bedenken, daß die meisten dieser neuen Produkte, die therapeutischen und kosmetischen Zwecken dienen oder als sogenannte „Waschmittel“ in den Handel gebracht werden (Pergenol, Clarax, Persil usw.), das Wasserstoffperoxyd niemals verdrängen werden, denn die große Mehrzahl derselben (außer dem elektrolytisch gewonnenen Persulfat $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]$) wird daraus dargestellt.

Bevor nun auf die Darstellungsmethoden näher eingegangen wird, sei noch einiges über die chemische Konstitution gesagt.

Das Wasserstoffperoxyd wurde im Jahre 1818 von *Thénard* entdeckt, als er Versuche anstellte über die Einwirkung verschiedener Säuren auf Bariumperoxyd, *Thénard* glaubte zunächst den Grundkörper für eine neue Klasse von Säuren gefunden zu haben, gelangte aber später zu der Auffassung, daß die von ihm entdeckte Verbindung „oxydiertes Wasser“ sei, also $\text{H}_2\text{O} + \text{O}$. Im Zusammenhange damit betrachtete man das eine Sauerstoffatom im Wasserstoffperoxyd als schwächer gebunden, und so erklärte sich das Oxydationsvermögen dieser Wasserstoff-Sauerstoff-Verbindung auf einfache Weise. Schwierigkeiten bereitete es aber, verständlich zu machen, warum Wasserstoffperoxyd auch *reduzierend* wirken kann, z. B. sind die Zersetzung von Kaliumpermanganat, die Abscheidung von Silber aus Silbernitratlösung solche Vorgänge. Man stellte sich vor, daß das eine schwächer gebundene Sauerstoffatom des Wasserstoffperoxyds mit dem „entgegengesetzt polarisierten“ Sauerstoffatom des zu reduzierenden Körpers ein Molekül Sauerstoff O_2 bildet. In dieser Anschauung ist schon die Antozontheorie *Schönbeins*, des berühmten Chemikers, enthalten, der der Nachwelt besonders durch die Entdeckung des Ozons bekannt geblieben ist.

Schönbein nahm an, daß Sauerstoff „polarisiert“ werden könne und nannte den negativen Ozon $\bar{\text{O}}$, den positiven Antozon $\overset{+}{\text{O}}$, ihre entsprechenden Verbindungen, die wir mit dem gemeinsamen Namen der Peroxyde oder Superoxyde zusammenfassen können, „Ozonide“ und „Antozonide“. Es würde in diesem Zusammenhange zu weit führen, wollte man auf die zahlreichen Untersuchungen und Argumente *Schönbeins* zur Stützung seiner Theorie näher eingehen. Hier genüge die Bemerkung, daß, wenngleich *Schönbein* mit zäher Energie bis an sein Lebensende (1868) seine Anschauung verteidigt hat, doch schon in den sechziger Jahren des vorigen Jahrhunderts starke Zweifel geltend gemacht wurden.

¹⁾ Historisch-kritische Studien über *Goethe* als Naturforscher. Würzburg 1912.

Im Jahre 1870 hat dann *Carl Engler* unzweideutig nachgewiesen, daß *Schönbeins* Antozon und Wasserstoffperoxyd identisch sind.

Moritz Traube hat seit 1882 durch geistreiche und das Problem der Sauerstoffaktivierung erheblich fördernde Versuche die Fragen der Konstitution und der Bildung des Wasserstoffperoxyds wieder aufgenommen, und seine Anschauungen decken sich im wesentlichen auch mit den heute noch geltenden. Vor allem zeigte er, daß Peroxyd *nicht* durch Oxydation von Wasser entstehen kann, daß es also kein Oxydationsprodukt ist; es bildet sich vielmehr im Gegenteil durch einen Reduktionsvorgang, nämlich durch Einwirkung von ionisiertem Wasserstoff auf molekularen Sauerstoff gemäß der Gleichung:

Aus dieser Tatsache erklärt sich auch die Fähigkeit des Wasserstoffperoxyds, reduzierend zu wirken; denn — wie neuere Arbeiten ergeben haben — zerfällt die Verbindung in wässriger Lösung wieder in die Ionen $\text{H}^{\bullet}$ und $\text{HO}_2^{\bullet}$. Diese freien H-Ionen können natürlich unter geeigneten Bedingungen reduzieren. Besonders entscheidend für die Auffassung *Traubes* waren die Resultate der Studien über die Autoxydation. Er konnte zeigen, daß bei der Autoxydation vieler Metalle, z. B. des Zinks, quantitativ Wasserstoffperoxyd gebildet wird. Als Reaktionsgleichung gilt:

Allerdings wirkt Zink dann wieder sekundär auf Wasserstoffperoxyd ein ($\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Zn}(\text{OH})_2$), so daß eine quantitative Ausbeute nur erreicht werden kann, wenn man das Wasserstoffperoxyd im Augenblick des Entstehens bindet, also aus dem Reaktionsgemisch entfernt (etwa durch Baryt oder Kalk). Aus jenem Grunde entzieht sich die Bildung des Peroxyds auch meist der Beobachtung, und nur durch geschicktes Experimentieren gelingt es, dasselbe zu fassen.

Von neueren Autoren seien genannt *Brühl*, *Spring*, *Haber*, *Manhot* und vor allem *Engler*. Die Ansicht *Englers* kann man als Weiterführung des *Traubeschen* Gedankens bezeichnen. Auch nach seiner Auffassung ist die Bildung des Wasserstoffperoxyds ein Reduktionsvorgang, wobei angenommen wird, daß das Sauerstoffmolekül ein ungesättigtes System darstellt, welches das Bestreben hat, in eine gesättigte Verbindung überzugehen. Man kann in diesem Zusammenhange die Bildung des Peroxyds direkt in Parallele stellen zu der von *Sabatie* beobachteten Addition von Wasserstoff an Aethylen mit Hilfe von Nickelpulver bei 300°.

oder

Was nun die *Bildung und Darstellung* des Wasserstoffperoxyds betrifft, so besteht das älteste Verfahren zur Gewinnung, nach dem auch heute noch der größte Teil des technischen Produktes erzielt wird, in der Zersetzung von Bariumperoxyd durch Säuren: z. B.

Diese Reaktionsgleichung zeigt, wie sich an den Sauerstoff des Antozonides (BaO_2) die aus der Schwefelsäure stammenden Wasserstoffionen anlagern. An Stelle von Schwefelsäure hat man auch Salzsäure, Phosphorsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure, Kohlensäure verwendet, an Stelle des Bariumperoxyds die Peroxyde der Alkalien oder der anderen Erdalkalien. Auf diesem Wege erhält man Lösungen von ca. 3—4 Gew.% Wasserstoffperoxyd. Dieselben lassen sich durch Konzentrieren auf dem Wasserbade, Destillieren im Vakuum, Extrahieren mit Äther (*Wolfenstein*) oder durch fraktionierte Kristallisation (*Stüdel - Ahrlé*) schließlich bis zu 100%igem Wasserstoffperoxyd verarbeiten.

Das reine Produkt ist eine farblose, in dicker Schicht bläuliche, ölige Flüssigkeit, die sich in Äther löst. Sie ist bei Gegenwart auch nur geringer Mengen von Verunreinigungen leicht zersetzlich, sogar explosiv. Bei tiefer Temperatur erstarrt sie zu schön ausgebildeten säulenförmigen Kristallen.

Aus Persäuren oder deren Salzen erhält man mit Wasser oder einer Säure Lösungen von Wasserstoffperoxyd. So ist der Firma *Merck* in Darmstadt vor einigen Jahren ein Verfahren patentiert worden, wonach aus Bariumperkarbonat durch Einwirkung von Wasser oder einer Säure Wasserstoffperoxyd gebildet wird, im Sinne folgender Gleichungen:

oder

Sehr gute Resultate soll auch im Großbetriebe das Persulfatverfahren von *Adolph* und *Pietsch* geliefert haben. Dasselbe beruht auf der Umsetzung von elektrolytisch gewonnenem Persulfat in Carosche Säure H_2SO_5 und auf der Spaltung dieser in Wasserstoffperoxyd und Schwefelsäure im Sinne der Gleichungen:

Das Wasserstoffperoxyd wird abdestilliert, und die Bisulfatlauge kann wieder zur elektrolytischen Darstellung des Persulfats dienen; so ergibt sich ein Kreisprozeß, in dem eigentlich nur elektrische Energie verbraucht wird.

Die bisher besprochenen Verfahren beruhten sämtlich auf rein chemischen Umsetzungen und Spaltungen von Peroxyden und Persalzen, es sei nun eingegangen auf diejenigen, die zu ihrer Aus-

führung hoher Temperaturen oder elektrischer Energie bedürfen.

Die Bildung von Wasserstoffperoxyd kann je nach den Bedingungen, von denen man ausgeht, sowohl als ein endothermer wie auch als ein exothermer Vorgang aufgefaßt werden. Betrachtet man die Bildung aus Wasser und Sauerstoff, so liegt ein endothermer Prozeß vor, denn die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

Geht man aber von den Elementen aus, d. h. von Wasserstoff und Sauerstoff, so stellt sich die Wasserstoffperoxyd-Bildung als ein exothermer Vorgang dar:

Aus diesen beiden Gleichungen ergibt sich ohne weiteres, daß die erste Reaktion nur unter Wärmeabsorption vor sich gehen kann. Will man also aus Wasser plus Sauerstoff Wasserstoffperoxyd erhalten, so muß man Wärme zuführen, d. h. man muß bei hoher Temperatur arbeiten. Man kann aber aus einem gegebenen Volumen Wasser und Sauerstoff nur eine ganz bestimmte, durch die Temperatur beeinflusste Ausbeute an Wasserstoffperoxyd erhalten. Es stellt sich nämlich schnell ein Gleichgewicht ein:

das sich mit steigender Temperatur immer mehr nach rechts verschiebt, wie Arbeiten von *Nernst* ergeben haben. Aber bei so hoher Temperatur ist auch die Zerfallsgeschwindigkeit sehr groß, und deswegen ist rapide Abkühlung der erhitzten Gase auf einen Temperaturbereich mit geringer Zerfallsgeschwindigkeit dringend notwendig, wenn man die im Gleichgewicht gebildete Menge Peroxyd gewinnen will.

Nach diesem Prinzip hat man die Bildung von Wasserstoffperoxyd mehrfach herbeiführen können. *Traube* hat zuerst gezeigt, daß, wenn man eine Wasserstoffflamme auf Wasser richtet, d. h. also die Verbrennungsgase plötzlich abkühlt, Wasserstoffperoxyd entsteht. Neuere Autoren auf diesem Gebiete sind *Franz Fischer* und seine Mitarbeiter. Wenn man Wasserdampf oder Wasserdampf plus Sauerstoff gegen eine Wasserstoffflamme blies, durch glühende Röhrchen preßte, usw., wenn man unexplosible Gemische von Wasserstoff und Sauerstoff über glühende Drähte leitete, und die Reaktionsprodukte schnell abkühlte, ergaben sich stets wasserstoffperoxydhaltige Lösungen. Auf der gleichen Erscheinung beruht ein Patent der Firma *C. A. F. Kahlbaum*, Berlin, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß wasserdampfhaltige Gase oder Wasserdampf allein

und Heizquellen, wie elektrische Flammenbögen, glühende Nernststifte, Funkenstrecken usw. gegeneinander mit einer Geschwindigkeit von mindestens 1 m pro Sekunde bewegt werden.

Für die technische Verwertung aber dürften all diese Methoden unbrauchbar sein, hauptsächlich weil wegen der Gegenwart von Wasserdampf immer nur sehr verdünnte Lösungen erhalten werden können. Viel mehr Erfolg von diesem Gesichtspunkt aus versprechen die elektrischen Methoden, besonders auch deswegen, weil man nach diesen das Wasserstoffperoxyd in größerer Konzentration erhalten kann.

Es ist oben gesagt worden, die Bildung von Wasserstoffperoxyd geschähe durch Anlagerung von Wasserstoffionen an molekularen Sauerstoff ($2\text{H}^{++} + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_2$). Ein billiges und bequemes Mittel, ionisierten Wasserstoff zu erzielen, ist die Elektrolyse, und so hat schon *Traube*, als er an die Kathode eines Elementes Sauerstoff leitete, mit quantitativer Ausbeute Wasserstoffperoxyd erhalten können. Diese Versuche haben in neuester Zeit *Franz Fischer* und *Otto Prieß* wieder aufgenommen¹⁾. Durch Anwendung von sehr großen Sauerstoffdrücken und durch starkes Rühren des Elektrolyten während des Stromdurchganges ist es ihnen gelungen, ein Verfahren auszuarbeiten, welches technisch sehr wertvoll werden dürfte, welches vielleicht sogar berufen ist, den alten Prozeß der Zersetzung von Bariumperoxyd zu verdrängen; denn die Stromausbeute betrug bei 100 at. Druck ca. 300–400 g Wasserstoffperoxyd pro K. W. St. Auf diesen Prinzipien beruht ein Patent, welches erst kürzlich der Firma *Henckel & Co.* in Düsseldorf erteilt worden ist, wonach man durch kathodische Reduktion von Sauerstoff unter hohem Druck kontinuierlich Wasserstoffperoxyd gewinnt.

Durch Elektrolyse von borsäurehaltigen Lösungen mit überlagertem Wechselstrom hat *Ernst Bürgin*²⁾ Wasserstoffperoxyd anodisch erhalten. Nach seiner Auffassung geht die Bildung im Sinne folgender Gleichung vor sich:

Die Stromausbeute betrug an Zinkanoden 60 %.

Die stille elektrische Entladung hat sich mehrfach als ein ausgezeichnetes Mittel erwiesen, elektrische Energie in feiner Verteilung und so wenig heftig auf Gase wirken zu lassen, daß die Reaktionsprodukte nicht sogleich einem sekundären Zerstörungsprozeß erliegen. Auf dieser Erfahrung basieren die Verfahren von *Alexandre de Hemptinne*³⁾ und unabhängig davon von *Fr. Fischer* und *Max Wolf*⁴⁾, welche dadurch gekenn-

¹⁾ *Fischer* und *Pries*, Ber. d. D. Chem. Ges. 46, 698 (1913).

²⁾ *Bürgin*, Beiträge zur Kenntnis der Entstehung von Perboraten durch Elektrolyse. Diss. Berlin 1911.

³⁾ *Hemptinne*, Ann. de la Société scientifique de Bruxelles, 1911.

⁴⁾ *Wolf*, Zeitschr. f. Elektrochemie, 20, 204 (1914).

¹⁾ Diese Gleichung deutet scheinbar im Widerspruch zu dem oben Gesagten eine Oxydation von Wasser an. Man muß aber bedenken, daß bei der hohen Temperatur ein Teil des Wassers dissoziiert ist, so daß tatsächlich die Reaktion zwischen den Elementen vor sich geht.

zeichnet sind, daß unexplosible Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff mit Wasserstoffüberschuß der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt werden. Diese bewirkt offenbar durch Ionenstoß die Dissoziation der Wasserstoffmoleküle. Sekundär findet dann die Anlagerung dieser Atome an Sauerstoffmoleküle, d. h. die Bildung von Wasserstoffperoxyd statt. Die Arbeitsweise *Hemphinnes* ist nun derart, daß er das Gasgemisch aus einem Gasometer durch eine Berthelotsche Röhre und dann zur Absorption des gebildeten Wasserstoffperoxyds durch Wasser im Kreislauf leitet. Auf diesem Wege kann er natürlich niemals zu hochkonzentriertem Produkt gelangen. Aus seinen Zahlen läßt sich berechnen, daß er Lösungen von 0,08 Gew.-% Wasserstoffperoxyd erhalten hat.

Dagegen ist es *Fischer* und *Wolf* gelungen, unter Einhaltung genau studierter Versuchsbedingungen 100 proz. Peroxyd zu gewinnen. Das Produkt wurde durch tiefe Temperatur in der Berthelotschen Röhre kondensiert. Dieses Verfahren hat den großen Vorzug, daß man bei Anwendung reiner Gase durch direkte Synthese ein absolut reines Produkt herstellen kann. Allerdings sind die Stromkosten ziemlich hoch, und es bleibt abzuwarten, ob es möglich sein wird, dieselben so weit herabzusetzen, daß das Verfahren konkurrenzfähig wird.

Mögen diese kurzen Ausführungen gezeigt haben, mit welchem Eifer und in welchem Sinne Wissenschaft und Technik an dem Problem arbeiten, die wertvollen Eigenschaften des Wasserstoffperoxyds allgemein nutzbar zu machen.

Über einige scheinbare physikalisch-chemische Anomalien.

Von Dr. F. Marshall, Halle a. S.

Nachdem kürzlich das schöne Werk von *Weinbergs* „Kinetische Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen“¹⁾ erschienen ist, fällt es an der Hand der kinetischen Theorien nicht schwer, auch einige scheinbare Widersprüche auf anorganischem Gebiete aufzuklären, ohne auf stereochemische Verhältnisse selbst näher einzugehen.

1. Öfters ist zum Beispiel bereits die Frage aufgeworfen worden: wie kommt es, daß Wasser, welches aus zwei gasförmigen Komponenten gebildet wird, flüssig ist, während der nahe verwandte Schwefelwasserstoff, der aus einem gasförmigen und einem festen Elemente gebildet wird, selbst gasförmig ist. Wie ist es ferner zu erklären, daß bei der völligen Unschädlichkeit des als Nahrungsmittel für Tiere und Pflanzen unentbehrlichen Wassers das Schwefelwasserstoffgas ein gefährliches Gift ist? In diese Verhältnisse vermag nun die kinetische Anschauungsweise Licht zu brin-

gen. Die Atome eines jeden Elementes enthalten einen Betrag von Energie und zwar Bewegungsenergie, bei der Vereinigung von Atomen verschiedener Elemente pflegt nun in der Mehrzahl der Fälle diese Bewegungsenergie der beteiligten Atome um einen bestimmten Betrag vermindert zu werden, und zwar wird sie in Form von Wärme, der sogenannten Bildungswärme der betreffenden Verbindung, abgegeben. Je größer nun diese Bildungswärme ist, um so geringer wird die Energiesumme sein, die in der Verbindung der Atome zurückbleibt, d. h. mit anderen Worten die Beweglichkeit der Atome. Umgekehrt, je geringer die Bildungswärme, desto größere Beweglichkeit verbleibt den verbundenen Atomen. Muß man endlich gar, wie in einer Anzahl von Fällen (endothermische Verbindungen) noch Energie zuführen, um eine Vereinigung von Atomen verschiedener Elemente zu erzielen, so ist die Beweglichkeit der Einzelatome so groß, daß sie zu plötzlicher explosionsartiger Zersetzung der Verbindung führen kann.

Aus einem Vergleich der Bildungswärmen können wir nun ohne weiteres folgern, daß im Wasser (68,3 Kal.) die Einzelatome weit weniger beweglich sind als im Schwefelwasserstoff (4,6 bzw. 2,8 Kal.), was des weiteren auch durch die viel größere Beständigkeit des Wassermoleküls gegenüber dem leicht zersetzbaren Schwefelwasserstoffmolekül bewiesen wird. — Daß die Beweglichkeit der Atome einen starken Einfluß auf den Aggregatzustand des Moleküls hat, ist ohne weiteres klar. Durch Erwärmen verstärken wir bekanntlich den Bewegungsgrad von Atomen und benutzen diese Tatsache auch vielfach, um Reaktionen zu erleichtern, durch Erwärmen vermögen wir aber zugleich feste Körper zu schmelzen und zu vergasen. Weitere Beweise für die relative Starrheit des Wassermoleküls im Vergleich zum Schwefelwasserstoffmolekül sind zunächst die erst bei 1000° beginnende Dissoziation des Wassers, während Schwefelwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich zersetzt wird. Ferner gelingt die Bildung von Wasserstoffperoxyd nur unter Energiezufuhr, während Schwefelwasserstoff verhältnismäßig leicht 1—3 Atome Schwefel addiert. Die Beständigkeit dieser Wasserstoffsupsulfide läßt sich beträchtlich erhöhen, wenn man in ihnen die Atombewegungen hemmt, also eine Belastung im von Weinbergschen Sinne herbeiführt, so existiert eine kristallisierte Verbindung von Strychnin mit Wasserstofftrisulfid und eine solche von Bruzin mit Wasserstoffdisulfid. Endlich wäre noch in Betracht zu ziehen, daß das Wasser ein Verbrennungsprodukt ist, während beide Komponenten des Schwefelwasserstoffs noch brennbar sind, d. h. also noch ihre ganze Verbrennungswärme abzugeben vermögen.

Die Giftigkeit des Schwefelwasserstoffes muß gleichfalls als eine Folge des lebhaften Bewegungszustandes angesehen werden, dafür ist zwar

¹⁾ von *Weinberg*, „Kinetische Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen“. Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, 1914.