

299. Franz Fehér: Beiträge zur Kenntnis des Wasserstoffperoxydes und seiner Derivate, IV. Mitteil.*): Präparative Darstellung des reinen D_2O_2 .

[Aus d. Institut für anorgan. u. anorgan.-techn. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]
(Eingegangen am 15. August 1939.)

Will man das Deuteriumperoxyd präparativ herstellen, so ist es von vornherein klar, daß zu diesem Zwecke nur ein Kreisprozeß in Frage kommt, und zwar in dem Sinne, daß man die zur Verfügung stehende Menge des schweren Wassers zuerst in einer geschlossenen Apparatur in ein möglichst hochprozentiges Peroxyd verwandelt, dieses dann durch Destillation an aktivem Sauerstoff bis zu 100% anreichert, dann den Kreisprozeß durch Zurückführung der abfallenden verdünnteren Lösung zum Ausgangspunkt der Apparatur schließt, und diese Operation so lange wiederholt, bis die erforderliche Menge des gewünschten 100-proz. D_2O_2 sich angesammelt hat. Wegen des hohen Preises der Deuteriumverbindungen kann man nämlich nicht etwa daran denken, nach den üblichen Methoden zuerst eine größere Menge einer verdünnten Lösung des Deuteriumperoxydes in schwerem Wasser herzustellen und daraus durch Destillation und anschließende fraktionierte Krystallisation in üblicher Weise das 100-proz. Produkt in einer Operation zu gewinnen. Man müßte zu diesem Zweck mehrere Liter schweres Wasser einsetzen, um die für die in der folgenden Mitteilung geschilderten Raman-Aufnahmen notwendige Menge¹⁾ von etwa 10—20 ccm Deuteriumperoxyd zu erhalten.

Als Grundlage eines solchen Kreisprozesses kann eine der bekannten Darstellungsmethoden des Hydroperoxydes gewählt werden.

Von den in der Monographie von W. Machu²⁾ aufgezählten Verfahren wurden eine ganze Reihe auf Eignung systematisch geprüft. Es zeigte sich, daß die Verhältnisse bei den von Pietsch und Adolph³⁾ ausgearbeiteten und in mehreren Großbetrieben durchgeführten Methoden am günstigsten lagen. Die praktische Durchführung dieses Prozesses besteht bekanntlich darin, daß Wasserdampf durch eine Mischung von Persulfat und Schwefelsäure geblasen und das entstandene H_2O_2 in Dampfform abgeführt wird. Das

*) III. Mitt. Franz Fehér, B. 72, 1778 [1939].

¹⁾ Die Durchführung der Raman-Untersuchung mit einer Mikroanordnung wie sie von Dadiou (Monatsh. Chem. 57, 437 [1937]) und anderen Forschern (Daure, Thèses, Paris, 1929) bei vielen Substanzen mit Erfolg angewendet wurde, war in dem vorliegenden Falle nicht möglich. Vorversuche mit gewöhnlichem 100-proz. Wasserstoffperoxyd zeigten, daß man bei geringeren Substanzmengen als 5 ccm sehr schlechte Aufnahmen erhält. Das Wasserstoffperoxyd zeigt unter der Einwirkung des Quecksilberlichtes eine geringe Zersetzung und damit eine Gasentwicklung. Die Gasbläschen sammeln sich dabei an den Wänden der Raman-Cuvette. Bei zu geringen Querschnitten des Belichtungsrohres kann man das von den an den Wänden sitzenden Gasbläschen gestreute Licht nicht ausblenden. Es gelangt sehr viel Primärlicht in den Spektrographen, und es entsteht ein sehr ungünstiges Verhältnis von der Intensität des Primärlichtes zu der des Raman-Lichtes. Dadurch wird die Qualität der Aufnahme derart verschlechtert, daß die ohnehin schon schlecht anregbaren Raman-Banden von der allgemeinen Schwärzung überdeckt werden.

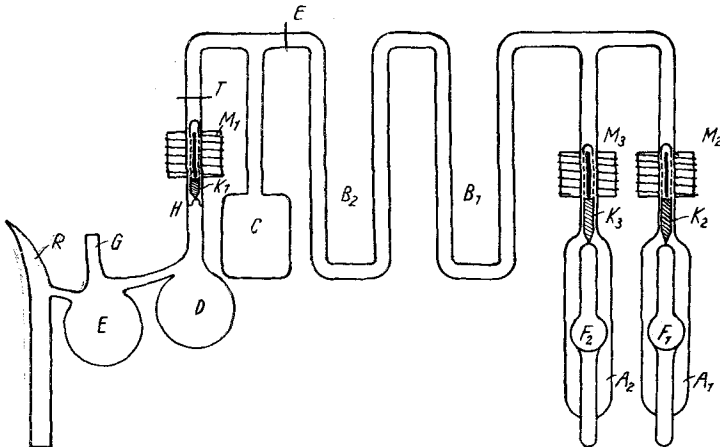
²⁾ Das Wasserstoffperoxyd und die Perverbindungen, Wien, Julius Springer, 1937.

³⁾ Pietsch u. Adolph, Dtsch. Reichs-Pat. 241 702; Dtsch. Reichs-Pat. 243 366; Dtsch. Reichs-Pat. 256 148; Dtsch. Reichs-Pat. 293 087.

Persulfat wird bei Gegenwart von Schwefelsäure durch eine Art Hydrolyse in Wasserstoffperoxyd und Kaliumbisulfat verwandelt. Systematische Untersuchungen von Pietsch und Adolph zeigten, daß das Destillat umso mehr an Peroxyd enthält, je konzentrierter die angewandte Schwefelsäure ist. Man kann auf diese Weise in einer Operation 40—60-proz. Peroxydlösungen gewinnen. Auf Grund dieser Tatsache war zu hoffen, daß die wiederholte Durchführung des Vorganges genügen müßte, um die erforderliche Menge von D_2O_2 zu erhalten. Es war nur notwendig, in Vorversuchen mit gewöhnlichem Wasser die besten Bedingungen und die zweckmäßigste Arbeitsweise festzulegen, um aus einer beschränkten Menge Wasser (es sollten 60 g D_2O eingesetzt werden) soviel wie möglich in D_2O_2 umzuwandeln. Die sorgfältigen Untersuchungen von Pietsch und Adolph³⁾, Sidersky⁴⁾ und K. Anders⁵⁾ konnten dabei nur zur Orientierung dienen, denn der leitende Gesichtspunkt dieser Forscher war die Forderung, möglichst große Ausbeuten an aktivem Sauerstoff zu erzielen. Im Gegensatz dazu spielt bei der vorliegenden präparativen Darstellung die Ausbeute an aktivem Sauerstoff nur eine sekundäre Rolle. Um die Notwendigkeit, den Kreisprozeß zu häufig laufen lassen zu müssen, zu vermeiden, mußten Vorversuche unter solchen Bedingungen durchgeführt werden, unter denen die Ausnutzung des Persulfates zwar schlecht oder nur mäßig ist, aber die entstehenden Destillate von vornherein möglichst konzentriert sind.

a) Darstellung von D_2SO_4 .

Es sei zunächst die Apparatur zur Darstellung der zu den Versuchen notwendigen schweren Schwefelsäure beschrieben. Sie ist in Abbild. 1 schematisch dargestellt.



Abbild. 1. Apparatur zur Darstellung von D_2SO_4 .

tisch dargestellt. Es wurden 2 Ampullen von Schwefeltrioxyd, F_1 , F_2 , in zwei Glasgefäßen, A_1 , A_2 , in der in Abbild 1 ersichtlichen Weise so eingeschmolzen, daß die Spitzen jeweils in eine gerade Führung kamen, in denen sich je ein

⁴⁾ Über die Gewinnung des Wasserstoffperoxyds aus Persulfat, Dissertat. 1934.

⁵⁾ Über die Gewinnung von Wasserstoffperoxyd aus Überschwefelsäure und deren Salzen, Dissertat. 1913.

Glaskörper, K_2 und K_3 , mit Eisenkern befand. Durch Heben des am unteren Ende verstärkten Glaskörpers mit Hilfe der Elektronmagnete, M_2 , M_3 , konnten die Ampullen im Vakuum geöffnet werden. Das im Vakuum aus den Ampullen entweichende Schwefeltrioxyd wurde zunächst durch zwei mit Phosphor-pentoxyd gefüllte U-Rohre geleitet und in der mit Kohlensäure-Äther-Mischung gekühlten Vorlage C kondensiert. Während dieser Sublimation wurde bei der Öffnung C die in Schwefelsäure zu verwandelnde Menge des D_2O eingefüllt. Nach dem Gefrieren des letzteren (die Vorlage E wurde ebenfalls mit Kohlensäure-Äther-Mischung gefüllt) wurde auch dieser Teil der Apparatur evakuiert, der gegen die übrigen Teile der Apparatur bei H durch eine Glaswand abgeschlossen war. Es wurde dann bei G abgeschmolzen. Nach Beendigung der Sublimation des SO_3 wurde bei E abgeschmolzen und die Glaswand H durch Heben und Fallenlassen des einen Eisenkern enthaltenden Glaskörpers K_1 mit Hilfe des Elektromagneten M_1 zertrümmert. Die Falle D diente zum Auffangen der bei der Zertrümmerung entstehenden Glassplitter. Jetzt konnte man das durch Sublimation gereinigte Schwefeltrioxyd auf das schwere Wasser kondensieren. War aus C alles nach E über-sublimiert, dann wurde die Apparatur bei J abgeschmolzen. An der Vorlage E war ein Raman-Belichtungsrohr R angebracht, so daß von der erhaltenen schweren Schwefelsäure sofort Raman-Aufnahmen⁶⁾ gemacht werden konnten, und zwar bei wechselndem SO_3 -Gehalt des Systems. Das zuerst in Überschuß eingesetzte SO_3 konnte nämlich dem Reaktionsgut stufenweise durch Kühlen der Vorlage D entzogen werden. Die beschriebene Apparatur wurde im Modellversuch mit gewöhnlichem Wasser erprobt und dann erst D_2O eingesetzt. Der endgültige Versuch wurde mit 60 g D_2O und 100 g SO_3 durchgeführt.

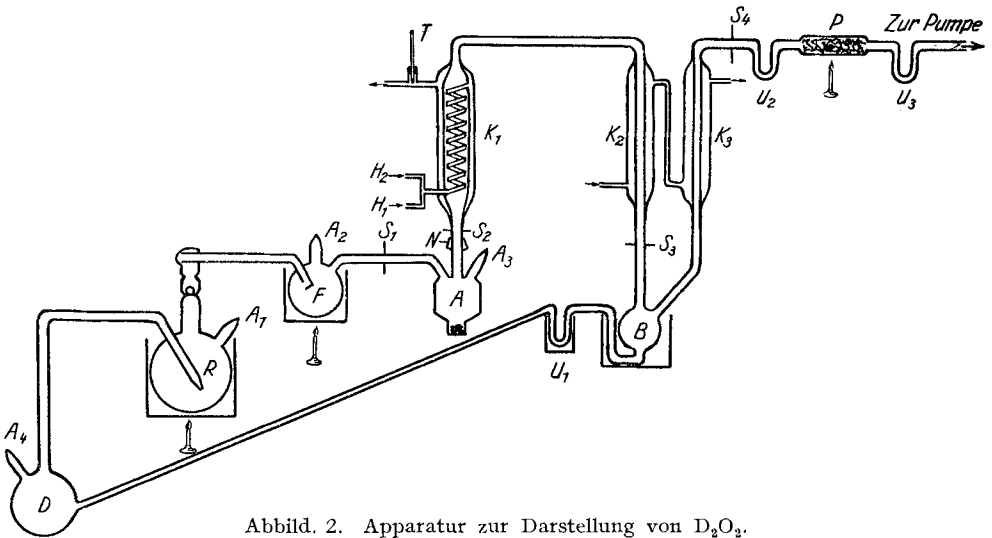
b) Darstellung des D_2O_2 .

Die bei der präparativen Darstellung des D_2O_2 verwendete Apparatur (Abbild. 2) bestand aus einem 1.5-l-Destillierkolben R für die Aufnahme des Reaktionsgutes. Um das Mitreißen von Schwefelsäure und Kaliumpersulfat zu verhindern, war der Hals des Kolbens besonders in der in Abbild. 2 ersichtlichen Weise ausgebildet.

Ein weiterer Bestandteil der Apparatur war der Kolben D, welcher zur Aufnahme des D_2O diente und im Kolben R knapp über dem Boden mündete, so daß das verdampfte schwere Wasser die Reaktionsmischung passieren mußte. Zwischen dem kalibrierten Gefäß A, welches zur Aufnahme der Hauptfraktion des schweren Peroxydes diente, und dem Kolben R war noch eine Falle F als letzte Sicherung eingebaut, um u. U. doch mitgerissene feste Bestandteile zurückzuhalten. Weiterhin bestand die Apparatur aus drei Kühlern, von denen der erste, K_1 , ein Intensivkühler, durch den Hahn H_1 mit einem Ostwaldschen Thermostaten, der dauernd auf etwa 35° gehalten wurde und durch Hahn H_2 mit der Wasserleitung verbunden war. Das warme Wasser der Thermostaten wurde mit einer Umlaufpumpe in Zirkulation gesetzt. Man konnte durch Regulierung der Hähne H_1 und H_2 in dem Kühler K_1 beliebige Temperaturen zwischen 14 und 35° augenblicklich einstellen. Die Temperatur des den Kühler durchfließenden Wassers wurde an der Abflußstelle durch ein eingebautes Thermometer kontrolliert. Der Kühler K_2 diente

⁶⁾ Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen wird demnächst berichtet.

zur Niederschlagung des entweichenden verdünnten Deuteriumperoxydes, das sich in dem Kolben B angesammelt hatte. Die letzten Reste wurden im Kühler K_3 kondensiert. Diese letzten beiden Kühler wurden durch Eiswasser gekühlt. Das mit flüssiger Luft gekühlte U-Rohr U_2 diente zum Ausfrieren des letzten Restes von Deuteriumperoxyd und Oxyd. Da die Reaktion sehr viel Ozon entwickelte, war es notwendig, die entweichenden Dämpfe, bevor sie mit Gummischläuchen in Berührung kamen, von diesem zu befreien. Das geschah durch das Rohr V, das mit einer Kupferspirale und mit Kupferpänen gefüllt war und mit Hilfe eines Bunsenbrenners gelinde erhitzt wurde.



Abbild. 2. Apparatur zur Darstellung von D_2O_2 .

Das U-Rohr U_3 wurde in flüssige Luft oder Kohlensäure-Äther-Mischung getaucht und diente zur Zurückhaltung der Feuchtigkeit aus der Wasserstrahlpumpe. Das U-Rohr U_1 stellte die Verbindung zwischen Kolben B und D her. Diese Verbindung war notwendig, um die anfallende verdünnte Deuteriumperoxydlösung nach D zurückführen zu können. Die Apparatur wurde ständig mit einer Wasserstrahlpumpe unter Vakuum gehalten, welche über mehrere Trockentürme (Chlorcalcium) an die Apparatur angeschlossen war. Die Ansätze A_1 , A_2 , A_3 und A_4 dienten zur Zuführung der zu der Reaktion notwendigen Stoffe bzw. zur Reinigung der zu einem Stück verblasenen aus Jenaer Glas bestehenden Apparatur.

Bei der Durchführung der Vorversuche war die Apparatur an mehreren Stellen unterteilt und die Verbindung mit Schlifften hergestellt, damit nach Beendigung eines Vorversuches die Apparatur bequem auseinanderzunehmen, zu reinigen und wieder zusammenzusetzen war. Die Schlifften S_1 , S_2 , S_3 , S_4 sind in Abbild. 2 durch Striche kenntlich gemacht.

Beim Beginn des Versuches wurde durch den Ansatz A_1 zuerst die abgewogene Menge Kaliumpersulfat und Schwefelsäure bestimmter Menge und Konzentration eingefüllt, dann der Ansatz A_1 abgeschmolzen. Das schwere

Wasser wurde bei A_4 in die Apparatur gebracht. Nachdem die Ansätze A_2 , A_3 und A_4 ebenfalls abgeschmolzen waren, wurde die Apparatur evakuiert, die U-Rohre U_1 , U_2 , U_3 mit Äther-Kohlensäure-Mischung gekühlt, dann der Kolben R mit Hilfe eines Wasserbades allmählich erwärmt.

Über die hierbei einzuhaltende Temperatur kann man nur im allgemeinen⁷⁾ sagen, daß sie bei der ersten, zweiten und dritten Durchführung des Kreisprozesses auf etwa 65—70° gehalten wurde. Hauptsache dabei ist, den Reaktionsverlauf schärfstens zu beobachten; der Selbstzerfall machte sich durch Schäumen der Reaktionsmischung bemerkbar und war nach einiger Erfahrung gut von dem normalen Sieden zu unterscheiden. Schon bei Beginn eines Selbstzerfalles mußte der Kolben augenblicklich in immer bereit stehendes Eiswasser getaucht werden. Bei den weiteren, noch notwendigen Wiederholungen des Vorganges wurde die Temperatur allmählich von 70 auf 75, 80 bis höchstens 90° gesteigert. Der Kolben D wurde ebenfalls mit einem Wasserbad von 70° erwärmt. Das schwere Wasser passierte nun die Reaktionsmischung und setzte dort nach dem bekannten Verfahren von Pietsch und Adolph⁸⁾ Deuteriumperoxyd (bzw. in den Vorversuchen H_2O_2) in Freiheit. Die Falle F war durch ein siedendes Wasserbad erwärmt, damit in ihr keine Kondensation der Dämpfe eintrat. Um zu verhindern, daß das in D verdampfte Wasser nicht den Weg über das U-Rohr H_1 zum Kolben B nahm, wurde das U-Rohr mit Kohlensäure-Äther-Mischung gekühlt und in ihm ein fester Pfropfen von schwerem Eis erzeugt. Ein Teil der aus dem Reaktionskolben entweichenden Dampfmischung $D_2O_2 + D_2O$ kondensierte schon in dem Gefäß A, der Rest gelangte in den Kühler K_1 , dessen Temperatur anfangs so gehalten wurde, daß in ihm nur wenig, aber sehr konzentriertes D_2O_2 niederschlagen wurde. Die Temperatur des Kühlers betrug anfangs 16°. Der größte Teil der den Kühler K_1 verlassenden, an aktivem Sauerstoff ärmer gewordenen Dampfmischung wurde nun in den Kühlern K_2 , K_3 kondensiert. In die Falle U_2 gelangte nur ein ganz geringer Bruchteil des eingesetzten schweren Wassers. Nachdem die ganze Menge des vorgelegten schweren Wassers in D verdampf war und die Apparatur passiert hatte, nahm man die Kühlung von dem U-Rohr U_1 weg, so daß der Eispfropfen auftaute; anschließend wurde der zur Wasserstrahlpumpe führende Schlauch mit der Hand abgequetscht. Der durch Zersetzung sich selbst entwickelnde Sauerstoff erzeugte in der ganzen Apparatur außer dem Kolben D eine Drucksteigerung. Es entstand im Kolben B über der verdünnten Lösung gegenüber dem Kolben D ein Überdruck, so daß die verdünnte Lösung von B nach D zurückfloß. Dann wurde in U_1 , nachdem der Weg zur Wasserstrahlpumpe

⁷⁾ Genaue Angaben lassen sich deswegen nicht machen, weil die Reaktionsgeschwindigkeit des immer vorhandenen, mit der Entstehung gleichzeitig verlaufenden Zerfalles des H_2O_2 (bzw. D_2O_2) von zufälligen Faktoren abhängt. Es trat manchmal, wahrscheinlich von zufällig vorhandenen Staubteilchen oder Metallionenkatalysatoren verursacht, schon unterhalb von 70° durch die entstehende Zersetzungswärme eine derartige Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit ein, daß man den Kolben R mit dem Reaktionsgut in Eiswasser tauchen mußte, um ein Übersäumen zu verhindern. Wenn der Zerfall schon zu sehr in Gang gekommen war, so war selbst diese Kühlung nicht mehr genügend, um zu verhindern, daß die stark schäumende Masse (Kaliumpersulfat + Schwefelsäure) sich in alle Teile der Apparatur verteilte. In diesem Falle war natürlich der Versuch vollkommen gescheitert, die Apparatur mußte auseinander genommen gereinigt und neu aufgebaut werden.

wieder freigemacht war, erneut ein Eispfropfen erzeugt und die Flüssigkeit in D wiederum verdampft und durch die Apparatur geschickt. Die Kühler-temperatur K_1 wurde etwas gesteigert, so daß die sich in ihr kondensierende Flüssigkeit immer konzentrierter an Deuteriumperoxyd wurde. Die sich in B ansammelnde verdünnte Lösung wurde erneut auf die beschriebene Art und Weise nach D zurückgebracht. Der geschilderte Kreislauf wurde gewöhnlich 6—10-mal wiederholt. Um die Konzentration des in A sich ansammelnden Deuteriumperoxydes zu steigern, wurde diese Vorlage von Zeit zu Zeit mit Hilfe eines Wasserbades von 45° erwärmt. Dadurch verdampfte ein Teil der angesammelten Flüssigkeit, während die zurückbleibende sich konzentrierte.

Für die Regulierung der Kühler-temperatur und für die Durchführung des ganzen Vorganges war von außerordentlicher Bedeutung, den Prozentgehalt des erhaltenen in A angesammelten Produktes an D_2O_2 in jedem Augenblick der Operation zu kennen. Er wurde auf folgende sehr einfache Art festgestellt. Die Dichte des gewöhnlichen Wasserstoffperoxydes ist bekannt und in Tafel 1 in Abhängigkeit von der Konzentration dargestellt. Die Dichte des schweren Peroxydes wurde daraus unter der Voraussetzung, daß die Molvolumina von Deuterium- und Hydroperoxyd gleich sind, einfach graphisch berechnet. Diese graphisch berechneten Werte sind ebenfalls in Tafel 1 zusammengestellt. Das Dichteintervall 1.313—1.529, entsprechend einem 50- bzw. 100-proz. Produkt, wurde in 10 gleiche Teile eingeteilt. Mit Hilfe einer Dichtetafel wurden Schwefelsäure-Wassermischungen hergestellt derart, daß sie den genannten Deuteriumperoxydlösungen bezüglich der Dichte entsprachen. Dann wurden kleine Glaskügelchen von der in Abbild. 3 angegebenen Form in großer Zahl angefertigt. Man konnte durch Wegnahme von Glas

Tafel 1.

Gewichts-% an H_2O_2 bzw. D_2O_2	$d_{H_2O_2}^{20}$	$d_{D_2O_2}^{20}$
25	1.0911	1.205
30	1.1111	1.226
35	1.1331	1.248
40	1.1561	1.270
45	1.1796	1.290
50	1.2031	1.313
55	1.2268	1.335
60	1.2505	1.355
65	1.2743	1.378
70	1.2980	1.400
75	1.3218	1.421
80	1.3456	1.444
85	1.3696	1.465
90	1.3936	1.485
95	1.4189	1.508
100	1.4649	1.529

Tafel 2.

Kugel Nr.	Dichte	% D_2O_2
1	1.304	48
2	1.327	53.2
3	1.351	58.8
4	1.397	69.5
5	1.416	73.8
6	1.436	78.2
7	1.470	86.1
8	1.496	92.3
9	1.513	96.0
10	1.525	99.0

von der Spitze dieser Kügelchen das Gewicht ändern. Es wurden von diesen dann solche ausgesucht, die jedesmal in einer der Schwefelsäurelösungen gerade eben schwammen, in der nächst verdünnteren aber zu Boden sanken. Auf diese Weise wurden 10 Kügelchen ausgesucht, deren spezifisches Gewicht

jeweils einer der Schwefelsäurelösungen entsprach. Damit den einzelnen Kügelchen entsprechende Dichten bzw. Konzentrationen an D_2O_2 genau bekannt sind, wurden dieselben noch in einem Pyknometer austariert. Die 10 verwendeten Kügelchen entsprachen Flüssigkeiten, in denen sie gerade eben schwammen, von den in Tafel 2 angegebenen Dichten und Prozentsen an D_2O_2 .

Diese Kügelchen befanden sich nun bei der Durchführung der Versuche im Gefäß A. War die Lösung des Deuteriumperoxydes in diesem Gefäß verdünnter als 50%, so lagen alle Kügelchen am Boden. War die Lösung etwa 55-proz., so schwamm ein Kügelchen, die übrigen saßen am Boden. Bei 60% schwammen 2, bei 65% 3, bei 70% 4 usw., bei 100% alle 10. Man konnte



Abbild. 3. Glaskügelchen zur Dichtemessung von D_2O_2 .

also durch Abzählen der gerade eben schwimmenden Kügelchen in jedem Augenblick die Konzentration des angesammelten D_2O_2 mit genügender Genauigkeit feststellen.

Nachdem in zahlreichen Vorversuchen, die hier nicht beschrieben werden können⁸⁾, alle Bedingungen, die bei der Durchführung des Prozesses einzuhalten sind, festgelegt und die Arbeitsweise genauestens eingeübt waren, wurde der endgültige Versuch durchgeführt. Es wurden eingesetzt:

1) Im Reaktionskolben R 200 g Kaliumpersulfat + 40 ccm schwere Schwefelsäure + 13 ccm schweres Wasser. Zusammensetzung der schweren Schwefelsäure: 97.9% D_2SO_4 .

2) Im Destillierkolben D 36 ccm schweres Wasser.

Die Einzelheiten über die Durchführung des Versuches sind in der Tafel 3 in gleicher Weise zusammengestellt.

Tafel 3.

1	2	3	4	5	6
1	60—72°	15°	8	2	53.2 %
2	72°	15°	11	3	58.8 %
3	72—80°	18°	11.5	3	58.8 %
4	80°	20°	10	4	69.5 %
5	40°	22°	14	5	73.8 %
6	} H_2O -Bad entfernt	27°	13	7	86.1 %
7		27°	12	9	96 %

Die erste Spalte dieser Tafel bedeutet die Zahl, wie oft der Vorgang wiederholt wurde. Die zweite gibt die Temperatur des Reaktionskolbens R an, in der dritten befinden sich Angaben über die Kühlertemperatur K_1 im Laufe der einzelnen Wiederholungen, in der vierten Spalte sind die an der Kalibrierung des Vorratsgefäßes A am Ende der einzelnen Phasen abgelesenen Mengen des D_2O_2 enthalten. In der fünften ist die Anzahl der gerade eben schwimmenden Kügelchen am Ende der in der ersten Spalte angegebenen Phase, und in der sechsten die zugehörige Mindestkonzentration an D_2O_2 angegeben.

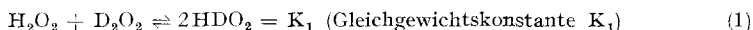
⁸⁾ Vergl. Habilitationsschrift, Dresden 1938.

Wie aus Tafel 5 zu sehen ist, hatten sich in der Vorlage A etwa 12—13 cm D_2O_2 angesammelt⁹⁾. Um diese Menge in das vorbereitete, in Abbild. 1 dargestellte Raman-Belichtungsrohr zu bringen, wurde die Vorlage A bei S_2 abgesprengt und bei S_1 (s. Abbild. 2) mit dem Handgebläse abgeschmolzen. Der Mantelschliff des Belichtungsrohres wurde nun mit dem Schliffkonus N der Vorlage A zusammengesetzt. Durch Kippen konnte das gewonnene D_2O_2 in die Belichtungs-Apparatur übergeführt werden. Die Apparatur wurde dann auch bei S_2 abgeschmolzen. Die Cuvette verschloß man mit Hilfe eines an einem Schliffkonus angeschmolzenen Chlorcalciumrohres.

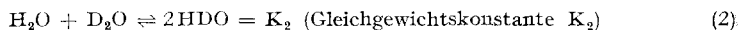
Die Analyse einer kleinen Probe des erhaltenen Produktes ergab 98.4% D_2O_2 . Nachdem von diesem Produkt zuerst einige Raman-Aufnahmen angefertigt worden waren, wurde es durch Destillation weiter konzentriert. Die zur Evakuierung verwendete Wasserstrahlpumpe war von der Apparatur mit Hilfe eines in flüssige Luft getauchten U-Rohres und mit mehreren Trockentürmen (Chlorcalcium) getrennt. Es wurden nun im Vakuum langsam etwa 2—3 cm abdestilliert und in der Vorlage V_1 durch Kühlen mit Äther-Kohlensäure-Mischung aufgefangen. Der so erhaltene Rückstand, der in gleicher Weise wie oben in das Raman-Rohr gebracht wurde, besaß folgende Zusammensetzung: 99.7% D_2O_2 .

c) Darstellung des Deuterium-hydroperoxydes.

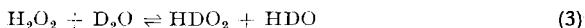
Für die Darstellung des Deuterium-hydroperoxydes (HDO_2) ist die Austauschreaktion



von ausschlaggebender Bedeutung. Nach allen bisherigen Erfahrungen über die Austauschbarkeit des Hydroxylwasserstoffes muß man annehmen, daß die Reaktion nach beiden Richtungen sehr schnell verläuft und daß das Gleichgewicht sich sofort einstellt. So hat z. B. K. Wirtz¹⁰⁾ durch Absorptionsmessung für die ähnliche Reaktion



festgestellt, daß sie in weniger als 20 Sek. beendet ist. Weiterhin haben H. Erlenmeyer und H. Gärtner¹¹⁾ bei der Destillation einer Mischung von schwerem Wasser und Perhydrol sofort nach der Mischung und nach mehreren Stunden die Fraktionen auf D-Gehalt untersucht und gefunden, daß auch der Austausch



sofort erfolgt. Zu der gleichen Feststellung bezüglich der letzten Reaktion führten Untersuchungen von E. Abel, O. Redlich und W. Stricks¹²⁾.

Die Reaktion (1) gibt nun aber nicht nur die Möglichkeit, das Deuteriumperoxyd sehr einfach darzustellen, sondern gleichzeitig auch eine Einschrän-

⁹⁾ Auf die genaue Feststellung der Menge des gewonnenen Peroxydes wurde verzichtet, da bei der Wägung Verluste unvermeidlich gewesen wären und wegen der Hygrokopizität sicher eine Verdünnung eingetreten wäre. Man begnügte sich mit der Ablesung am kalibrierten Gefäß A. ¹⁰⁾ Ztschr. Physik **104**, 613 [1927].

¹¹⁾ Helv. chim. Acta **17**, 970 [1934].

¹²⁾ Monatsh. Chem. **65**, 380 [1935].

kung für die höchstmögliche Konzentration an HDO_2 überhaupt. Die Gleichgewichtskonstante K_1 ist noch nicht bekannt, sie wird aber, wie E. Abel, O. Redlich und W. Stricks¹²⁾ aus ihren Messungen folgern, von der der Reaktion (2) nicht wesentlich verschieden sein, also bei Zimmertemperatur etwa den Wert von $K_1 = 3.3$ haben. Der Wert $K_2 = 3.3$ ist aus spektroskopischen Daten von B. Popley und Eyring¹³⁾ berechnet. Die Berechnung von K_1 kann noch nicht durchgeführt werden, da die Schwingungsspektren der in Frage kommenden Moleküle noch nicht vollständig bekannt sind. Wenn wir für K_1 mit dem Wert von K_2 rechnen, so ergibt sich, daß beim Mischen gleicher Volumina Wasserstoffperoxyd und Deuteriumperoxyd, d. h. von beiden also etwa die gleiche Anzahl Moleküle je 26% D_2O_2 und H_2O_2 und 48% HDO_2 , oder wenn wir mit dem statistischen Wert $K_1 = 4$ rechnen, H_2O_2 , D_2O_2 je 25% HDO_2 50%.

Um das Spektrum des HDO_2 aufzunehmen, wurde auf Grund dieser Überlegungen eine Mischung von 5 ccm H_2O_2 und 5 ccm D_2O_2 belichtet. Die Analyse des hierbei verwendeten D_2O_2 ergab etwas niedrigere Werte als vorhin angegeben, da sicherlich im Laufe der vielen Belichtungen ein geringer Verlust an aktivem Sauerstoff eingetreten ist. Das verwendete schwere Wasserstoffperoxyd enthielt laut Analyse 99.4% D_2O_2 , das gewöhnliche 99.7% H_2O_2 .

d) Zurückgewinnung des schweren Wassers.

Nach der Überführung des D_2O_2 von A (in die Cuvette) befand sich das schwere Wasser jetzt zum Teil im Kolben B als eine verdünnte oder mäßig konzentrierte Deuteriumperoxydlösung, und zum Teil im Reaktionskolben R als schwere Schwefelsäure, schweres Wasser, schweres Wasserstoffperoxyd und KDSO_4 . Ein ganz kleiner Teil war in U_2 kondensiert. Bevor man an eine Zurückgewinnung durch Destillation denken konnte, mußte der noch nach den Erfahrungen der Vorversuche in ziemlicher Menge vorhandene aktive Sauerstoff in Freiheit gesetzt werden. Die Vorversuche zeigten, daß die Reaktionsmischungen in R nach längerem Stehenlassen, etwa 8—14 Tage, durch die immer vorhandenen Spuren von Katalysatoren selbst zerfallen war. Der aktive Sauerstoff verminderte sich auf einen ganz geringen Betrag. Deswegen wurde die ganze Apparatur abgeschmolzen, während der Raman-Aufnahmen sich selbst überlassen. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die Verbindung zwischen den Kolben B und R am horizontalen Teil abgeschmolzen. Die in B, in U_1 und U_2 und D befindlichen Mengen von Deuteriumverbindungen konnten sehr einfach unter Vermeidung einer allzulangen Berührung mit der Luft in einem Vorratsgefäß gesammelt werden. Die großen Mengen von Deuteriumverbindungen, die sich im Kolben R befanden, wurden durch Destillation zurückgewonnen. Zu diesem Zweck wurde die aus R und F bestehende Apparatur in R evakuiert, dann bei A_2 wieder zugeschmolzen. Jetzt konnte durch Erhitzen des Kolbens mit einer leuchtenden und ständig bewegten Flamme (Handgebläse) zunächst das überschüssige schwere Wasser abgetrieben werden. Die Vorlage F wurde dabei stark mit Kohlensäure-äther-Mischung gekühlt. Beim stärkeren Erhitzen entwich auch die in der

¹³⁾ Journ. chem. Physics 2, 217 [1934].

Reaktionsmischung vorhandene überschüssige, schwere Schwefelsäure, und zuletzt, bei etwa 340°, ging das aus dem Zerfall des Bisulfats in Pyrosulfat und D_2O stammende D_2O über. Die Beendigung der Destillation erkannte man am Auftreten von SO_3 -Dampf, der mit dem vorhandenen Wasserdampf Nebel erzeugte. Die einzelnen Phasen dieser Destillation waren auch an dem Verhalten des Reaktionsrückstandes erkennbar. Das erste Wasser entwich unter Schäumen, dann beruhigte sich die Schmelze, und es trat am Reaktionskolben infolge Kondensation zurückfließende Schwefelsäure auf. Nach Beendigung der Schwefelsäuredestillation erstarrte die Schmelze plötzlich und schmolz erst wieder bei viel höherer Temperatur, wobei dann wieder nur Wasser entwich, was daran zu erkennen war, daß am Kolbenhals keine öligen Tröpfchen mehr auftraten. Man konnte auf diese Art das eingesetzte schwere Wasser bis auf einen Verlust von etwa 1—2 g D_2O_2 zurückgewinnen.

Zusammenfassung.

1) Es wurde eine vollständig aus Glas bestehende Apparatur entwickelt, welche die Gewinnung von 100-proz. D_2O_2 in einem Kreisprozeß aus verhältnismäßig wenig D_2O ermöglicht. Der Kreisprozeß besteht darin, daß D_2O -Dampf durch eine auf etwa 70—90° gehaltene Mischung von D_2SO_4 und Kaliumpersulfat geblasen, das im Vak. entweichende Dampfgemisch von D_2O und D_2O_2 fraktioniert kondensiert und das an aktivem Sauerstoff reichere Kondensat durch fraktionierte Destillation konzentriert wird. Die bei der Kondensation bzw. Destillation abfallende verdünntere Peroxydlösung fließt automatisch zum Ausgangspunkt der Apparatur zurück und wird erneut durch die Mischung Persulfat/Schwefelsäure geblasen. Der ganze Vorgang wird so lange wiederholt, bis sich in der Vorlage die für die Belichtung notwendige Menge des 100-proz. Produktes ansammelt.

Die jeweilige Konzentration des in der Apparatur entstandenen D_2O_2 wird in jedem Augenblick durch Abzählen von gerade eben schwimmenden, auf Konzentration geeichten Glaskügelchen festgestellt. Auf Grund umfangreicher Vorversuche werden die besten Versuchsbedingungen und die zweckmäßigste Arbeitsweise ermittelt.

2) Es wird die Möglichkeit der Darstellung des DHO_2 und gleichzeitig auch die Einschränkung bezüglich der höchstmöglichen Konzentration an demselben überhaupt erörtert. Auf Grund dieser Überlegungen wird das Deuteriumhydroperoxyd durch Mischen gleicher Volumina von 100-proz. H_2O_2 und 100-proz. D_2O_2 synthetisiert.

Abschließend sei nur bemerkt, daß man mit der geschilderten Anordnung auch das gewöhnliche 100-proz. Wasserstoffperoxyd zweckmäßigerweise darstellen wird, wenn man sehr reines Produkt benötigt. Da in diesem Falle eine genügende Menge H_2O zur Verfügung steht, wird die Apparatur zu diesem Zwecke beträchtlich vereinfacht werden können.