

# Wasserstoffsuperoxyd als Lösungsmittel

(Vorläufige Mitteilung)

Von

Max Bamberger und Josef Nussbaum

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie an der Technischen  
Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Dezember 1919)

Durch die Arbeiten von Hanriot,<sup>1</sup> R. Wolffenstein,<sup>2</sup> W. Spring,<sup>3</sup> J. W. Brühl,<sup>4</sup> W. Staedel,<sup>5</sup> H. Ahrle<sup>6</sup> und anderer ist das hochkonzentrierte und auch das nahezu wasserfreie Wasserstoffsuperoxyd verhältnismäßig leicht zugänglich geworden, so daß man es als Hilfsmittel bei chemischen Untersuchungen vielfach verwenden kann. Insbesondere verdient der Umstand Beachtung, daß z. B. das durch Konzentrierung einer wässrigen Wasserstoffsuperoxydlösung erhaltene hochkonzentrierte Wasserstoffsuperoxyd und in noch stärkerem Grade das aus letzterem durch Ausfrieren erhaltene fast wasserfreie Superoxyd ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele organische Stoffe bildet.

So lösen sich z. B. die hydroxytreichen organischen Stoffe darin leicht auf. Je höher das Molekulargewicht ist, desto

---

<sup>1</sup> Comptes rendus, 100 (1885), 57, 172.

<sup>2</sup> Berl. Ber., 27 (1894), 3307.

<sup>3</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem., 8 (1895), 424.

<sup>4</sup> Berl. Ber., 28 (1895), 2847.

<sup>5</sup> Zeitschr. f. angew. Chem., 15 (1902), 642.

<sup>6</sup> Journ. f. pr. Chem., 79 (1909), 129.

konzentrierter muß anscheinend das als Lösungsmittel verwendete Wasserstoffsuperoxyd sein. Stärke bildet z. B. bereits mit einem etwa 60prozentigen Superoxyd leicht viskose Lösungen, die bei höherer Stärkekonzentration dickflüssig bis teigartig werden. Auch Zellulose und deren Abbau(Hydrolysen-, Oxydations- usw.)produkte lösen sich in hochkonzentriertem Wasserstoffsuperoxyd leicht auf. Je weniger die Zellulose im allgemeinen durch Vorbehandlung mit Reagentien angegriffen ist, desto konzentrierter muß das Superoxyd sein, damit man nicht bloß Quellung, sondern wirkliche Lösung erhält. Doch ist hier nicht allein die Stärke des Angriffes auf das Zellulosemolekül, sondern auch die Art des Reagenzes, beziehungsweise des Angriffes für die Löslichkeit maßgebend.

Aus Lösungen von Zellulose in Wasserstoffsuperoxyd, die je nach dem Gehalt an Zellulose mehr oder weniger viskos bis direkt teigig sind, kann durch Fällungsmittel, insbesondere Wasser, die Zellulose, allerdings in chemisch veränderter Form, wieder ausgefällt werden. Auch die Lösung der Zellulose in Wasserstoffsuperoxyd verändert mit der Zeit ihre Eigenschaften. Je länger eine derartige Lösung steht, um so stärker verändert ist dann auch das daraus ausgeschiedene Produkt. Wird z. B. Zellulosewatte (wie solche auch für die Fabrikation von Nitrozellulose verwendet wird) in genügend hochprozentiges Wasserstoffsuperoxyd eingetragen und dieses allmähliche Eintragen unter fortgesetztem Kneten mit einem Holzpistill fortgesetzt, so gelingt es, bis über 25% Zellulose zu lösen. Das erhaltene Produkt ist ein sehr zäher, nicht klebender Teig, der nach einiger Zeit Blasenbildung zeigt und ganz wie Brotteig aufgeht. Bei längerem Stehen unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit wird ein zäher, aus Zellulose und Wasserstoffsuperoxyd erhaltener Teig immer dünner und nach mehrtägigem Stehen dieses Teiges erhält man zunächst eine mit der Zeit immer dünnflüssiger werdende Flüssigkeit. Durch Eingießen dieser Flüssigkeit in Ätheralkohol, Auswaschen des Niederschlages mit Äther und Trocknen im Exsikkator über Schwefelsäure erhält man je nach der Dauer der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf die Zellulose verschiedene Abbauprodukte. Diese werden noch weiter unter-

sucht. Bemerkenswert ist, daß die so erhaltenen Zelluloseabbauprodukte oder vielleicht Hydrolyisationsprodukte<sup>1</sup> sich von auf anderem Wege erhaltenen Abbauprodukten wesentlich unterscheiden. So konnte bisher im Gegensatz zu den mit Schwefelsäure erhaltenen Substanzen in keinem Stadium des Abbaues ein Einwirkungsprodukt erhalten werden, das sich mit Jod blau färbt. Der Abbau kann leicht sehr weit geführt werden; so kann man z. B. zu gummiartig mehr oder weniger in Wasser löslichen Stoffen gelangen.

Durch verschiedene Vorbehandlung von Zellulose erhaltene Produkte verhalten sich gegen starkes Wasserstoffsuperoxyd verschieden. So wird z. B. eine Hydrozellulose, die durch Tränken von Filtrierpapier mit verdünnter Schwefelsäure (50 Volumteile Wasser auf 1 Volumteil konzentrierte Schwefelsäure), darauf folgendes Trocknen im Chlorcalciumexsikkator und nachheriges gutes Auswaschen des mürbe gewordenen Materials und nochmaliges Trocknen erhalten worden war, von einem Wasserstoffsuperoxyd bestimmter Konzentration noch nicht gelöst, wogegen dieselbe Hydrozellulose von demselben Wasserstoffsuperoxyd gelöst wurde, wenn diese noch vor der Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd mit konzentrierter Kalilauge merzerisiert, dann ausgewaschen und getrocknet wurde. Nach den bisher vorliegenden Untersuchungen erhöht eine Alkalibehandlung die Löslichkeit von Zellulose und von deren Abbauprodukten, so daß also im konzentrierten Wasserstoffsuperoxyd ein Reagens auf Merzerisation vorzuliegen scheint. Weitere bereits begonnene Untersuchungen sollen in dieser Beziehung Klarheit schaffen.

Je nach der Art und Vorbehandlung einer Zellulose ist eine verschieden hohe Mindestkonzentration des Wasserstoffsuperoxyds erforderlich, um noch die besprochenen Zelluloselösungen zu erhalten. Bei einer geringeren als dieser Mindestkonzentration quillt die Zellulose, ohne sich ganz zu lösen. Im Mikroskop sieht man dann z. B. bei Baumwollwatte stark

<sup>1</sup> Vgl. z. B. G. Bumcke und R. Wolfenstein, Berl. Ber., 32 (1899), 2497; Th. Koerner, Zeitschr. f. angew. Chemie, 21 (1908, II), 2357, und E. Häggel, Samml. Chem. u. chem.-tech. Vortr., 22 (1916), 448.

aufgequollene Fasern mit sehr verengten Lumen. Vielfachquellen nicht alle Fasern gleich stark, auch bei einer bestimmten Faser kann man oft sehen, daß sich ein Teil schon ganz auflöst, während ein anderer Teil nur aufgequollen ist. Schon gequetschte oder verletzte Faserteile scheinen sich leichter zu lösen als die noch ganz unbeschädigte Faser, so daß man also auch z. B. bei Brun'scher Watte noch eine schwerer lösliche Oberflächenschicht neben leichter löslichen Innenschichten annehmen kann. Diese Quellungs- und Lösungserscheinungen lassen sich besonders schön im Polarisationsmikroskop unter gekreuzten Nicols verfolgen, da mit dem Lösen der gequollenen Faser die Doppelbrechung und damit die Sichtbarkeit verschwindet.

Zu bemerken ist, daß man bei solchen Arbeiten die größte Reinlichkeit beobachten muß, weil Verunreinigungen durch Katalysatoren (z. B. Fe, Mn, Pb) sehr lebhafte Zersetzungen veranlassen. Da die letzteren mit positiver Wärmetönung verbunden sind, erfolgt bei einer lebhaften Zersetzung starke Selbsterhitzung und oft Entzündung. Die Verbrennung derartiger Gemische findet an freier Luft unter lebhaftem Zischen ganz wie bei rauchlosem Pulver statt. Eine Selbstentzündung kann man z. B. durch Bestreuen mit Bleisuperoxyd- oder Schwefelkiespulver hervorrufen.

Reines, auch wasserfreies Wasserstoffsuperoxyd ist trotz seiner negativen Bildungswärme (aus  $H_2O$  und  $O_2$ ) an sich kein Sprengstoff<sup>1</sup> und es gelang nicht, größere Mengen reinen, durch Auskrystallisieren aus abgekühltem hochkonzentrierten Wasserstoffsuperoxyd und Abschleudern der Mutterlauge<sup>3</sup> erhaltenen Superoxyds mit einer 2 g-Knallquecksilber-Sprengkapsel zur Explosion zu bringen. Stets explodierte die Kapsel allein. Hingegen gelingt es, wie an einem anderen Orte noch ausführlich dargetan werden soll, bei Mitverwendung gewisser organischer Stoffe technisch brauchbare, sehr wirksame Sprengstoffe zu erhalten. Es ist daher bei der Bereitung von Lösungen in Wasserstoffsuperoxyd entsprechende Vorsicht erforderlich, um Unglücksfälle nach Möglichkeit zu vermeiden.

<sup>1</sup> Vgl. Berl. Ber., 28 (1895), 2856.

<sup>2</sup> Vgl. Journ. f. pr. Chem., 79 (1909), 142.

Außer Zellulose und Stärke lösen sich auch Zuckerarten im Wasserstoffsuperoxyd auf und es soll noch unter entsprechenden Vorsichtsmaßregeln versucht werden, kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen auszuführen.

Von anderen Stoffen, die sich in starkem Wasserstoffsuperoxyd lösen, sind Eiweißstoffe zu erwähnen. Eieralbumin löst sich z. B. leicht darin auf. Auch weiße Seide löst sich in entsprechend hochprozentigem Superoxyd leicht auf. Es soll versucht werden, aus derartigen Lösungen Abbauprodukte zu isolieren.

Auffallend verhält sich reine weiße Wolle. Trägt man Wolle in hochkonzentriertes Wasserstoffsuperoxyd ein, so bemerkt man, rein äußerlich betrachtet, keine Veränderung. Nimmt man nun diese Wolle wieder aus dem Superoxyd heraus und wäscht sie mit Wasser gut aus, so erhält man Fasern, die sich bei einer Beanspruchung auf Zug noch als ziemlich fest erweisen, sie sind aber jetzt fast so elastisch geworden wie Kautschuk. Nach dem Trocknen verliert sich diese auffallende Eigenschaft vollständig.

Von theoretischem Interesse sind besonders die Veränderungen, welche die in Wasserstoffsuperoxyd gelösten Stoffe dabei erleiden. Anscheinend treten dabei Spaltungen gewisser Bindungen auf. Vermutlich sind es hauptsächlich die ester- oder ätherartigen Bindungen, die nach Art der Hydrolyse aufgespalten werden, obwohl direkt von einer »Hydrolyse«, z. B. bei wasserfreiem Wasserstoffsuperoxyd, nicht mehr gesprochen werden kann. Bei wasserhaltigem Wasserstoffsuperoxyd kann man aber sicher von einer hydrolytischen oder verseifenden Wirkung<sup>1</sup> sprechen. Im allgemeinen kann man sagen, daß Wasserstoffsuperoxyd auf darin gelöste Stoffe spaltend, beziehungsweise depolymerisierend wirkt.

Als Beispiel einer derartigen Depolymerisation ist Paraformaldehyd zu erwähnen. Trägt man Paraformaldehyd in genügend konzentriertes Wasserstoffsuperoxyd ein, so löst sich dieses nach längerem Stehen fast vollständig auf, nur ganz geringe Mengen eines schleimigen Rückstandes bleiben

<sup>1</sup> Vgl. Journ. f. pr. Chem., 93 (1916), 137; Zeitschr. f. angew. Chem., 21 (1908, II), 2357, und Samml. Chem. u. chem.-techn. Vortr., 22 (1916), 448.

oft ungelöst. Die filtrierte, klare, möglichst mit Paraformaldehyd gesättigte Lösung riecht sehr intensiv nach Formaldehyd. Läßt man diese Lösung an trockener kühler Luft oder besser im Schwefelsäureexsikkator eindunsten, so erhält man farblose Krystalle von nicht immer gleichen Eigenschaften und nicht immer dem gleichen Schmelzpunkt, die in Wasser sehr leicht löslich sind und mit Alkalien reichlich Wasserstoff entwickeln. Beim Vermischen von Paraformaldehyd mit etwa 60prozentigem Wasserstoffsperoxyd, das noch etwas Schwefelsäure enthielt, zu einem dünnen Teig und Trocknen auf Zelluloidplatten verflüssigt sich die ganze Masse und krystallisiert dann zu schönen Krystallen vom Schmelzpunkt von  $50^{\circ}$ . Bei Formaldehydüberschuß bildet sich somit das von L. Legler durch langsame Verbrennung von Äthyläther<sup>1</sup> und von J. U. Nef aus Formaldehyd und Wasserstoffsperoxyd<sup>2</sup> erhaltene Formaldehydperoxyd. Diese interessante Verbindung ist damit verhältnismäßig leicht zugänglich und es soll daher noch über deren Eigenschaften, insbesondere über deren Verhalten gegen Hydroxylionen, berichtet werden.

---

<sup>1</sup> Liebig's Annalen, 217 (1883), 381, und Berl. Ber., 18 (1885). 3343.

<sup>2</sup> Liebig's Annalen, 298 (1897), 292, Anmerkung, und 328.