

**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 Menge<sup>1)</sup> 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. Machu<sup>2)</sup> aufgezählten Verfahren wurden eine ganze Reihe auf Eignung systematisch geprüft. Es zeigte sich, daß die Verhältnisse bei den von Pietsch und Adolph<sup>3)</sup> 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].

<sup>1)</sup> 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 Wandungen 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.

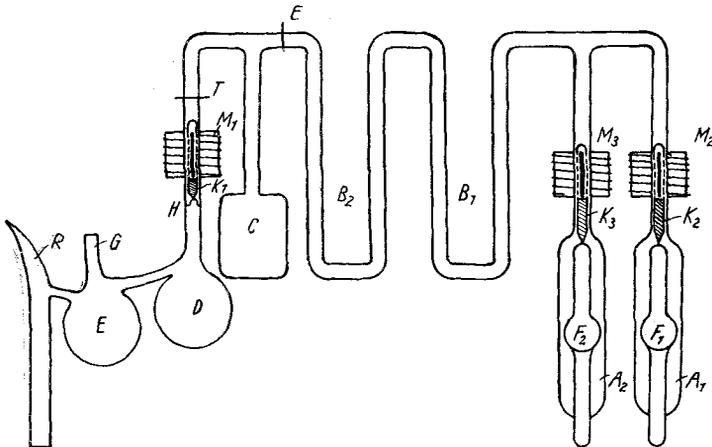
<sup>2)</sup> Das Wasserstoffperoxyd und die Perverbindungen, Wien, Julius Springer, 1937.

<sup>3)</sup> Pietsch u. Adolph, Dtsch. Reichs-Pat. 241702; Dtsch. Reichs-Pat. 243366; Dtsch. Reichs-Pat. 256148; Dtsch. Reichs-Pat. 293087.

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 Adolph<sup>3)</sup>, Sidersky<sup>4)</sup> und K. Anders<sup>5)</sup> 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 Glasgefäße,  $A_1$ ,  $A_2$ , in der in Abbild 1 ersichtlichen Weise so eingeschmolzen, daß die Spitzen jeweils in eine gerade Führung kamen, in denen sich je ein

<sup>4)</sup> Über die Gewinnung des Wasserstoffperoxyds aus Persulfat, Dissertat. 1934.

<sup>5)</sup> 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-Aufnahmen<sup>6)</sup> 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.

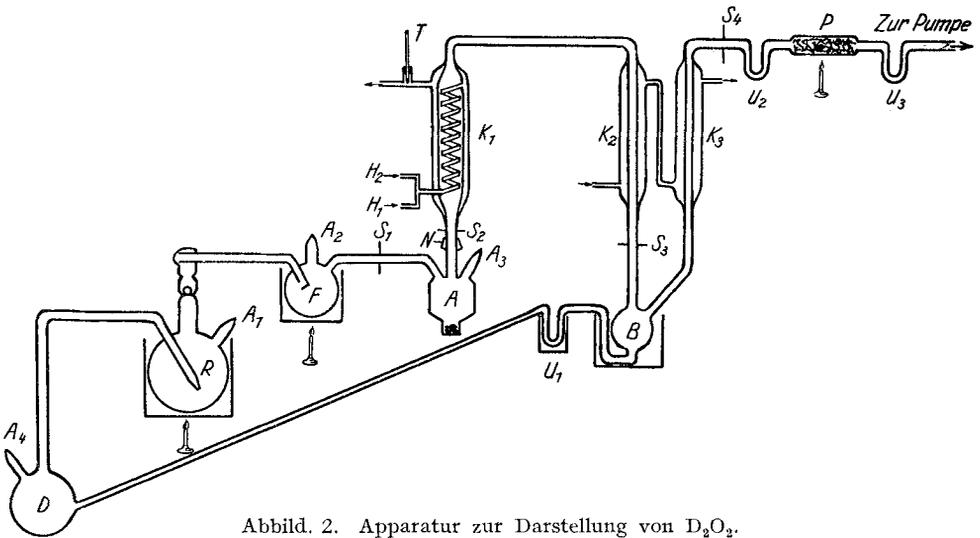
#### b) Darstellung des $D_2O_2$ .

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  $35^\circ$  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  $35^\circ$  augenblicklich einstellen. Die Temperatur des den Kühler durchfließenden Wassers wurde an der Abflußstelle durch ein eingebautes Thermometer kontrolliert. Der Kühler  $K_2$  diente

<sup>6)</sup> 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 allgemeinen<sup>7)</sup> 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 Selbsterfall machte sich durch Schäumen der Reaktionsmischung bemerkbar und war nach einiger Erfahrung gut von dem normalen Sieden zu unterscheiden. Schon bei Beginn eines Selbsterfalles 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 Adolph<sup>8)</sup> 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  $D_2O_2$  niedergeschlagen 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

<sup>7)</sup> 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  $45^{\circ}$  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 können<sup>8)</sup>, 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.

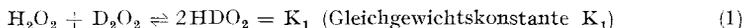
<sup>8)</sup> Vergl. Habilitationsschrift, Dresden 1938.

Wie aus Tafel 5 zu sehen ist, hatten sich in der Vorlage A etwa 12—13 cm  $D_2O_2$  angesammelt<sup>9)</sup>. 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.

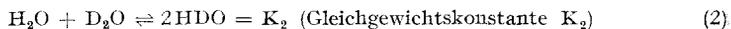
Die Analyse einer kleinen Probe des erhaltenen Produktes ergab 98.4%  $D_2O_2$ . Nachdem von diesem Produkt zuerst einige Raman-Aufnahmen angefertigt worden waren, wurde es durch Destillation weiter konzentriert. Die zur Evakuierung verwendete Wasserstrahlpumpe war von der Apparatur mit Hilfe eines in 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.

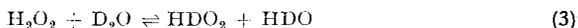
Für die Darstellung des Deuterium-hydroperoxydes ( $HDO_2$ ) ist die Austauschreaktion



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. Wirtz<sup>10)</sup> durch Absorptionsmessung für die ähnliche Reaktion



festgestellt, daß sie in weniger als 20 Sek. beendet ist. Weiterhin haben H. Erlenmeyer und H. Gärtner<sup>11)</sup> 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. Stricks<sup>12)</sup>.

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

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

<sup>11)</sup> Helv. chim. Acta **17**, 970 [1934].

<sup>12)</sup> Monatsh. Chem. **65**, 380 [1935].

kung für die höchstmögliche Konzentration an  $\text{HDO}_2$  überhaupt. Die Gleichgewichtskonstante  $K_1$  ist noch nicht bekannt, sie wird aber, wie E. Abel, O. Redlich und W. Stricks<sup>12)</sup> 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 Eyring<sup>13)</sup> 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%  $\text{D}_2\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  und 48%  $\text{HDO}_2$ , oder wenn wir mit dem statistischen Wert  $K_1 = 4$  rechnen,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{D}_2\text{O}_2$  je 25%  $\text{HDO}_2$  50%.

Um das Spektrum des  $\text{HDO}_2$  aufzunehmen, wurde auf Grund dieser Überlegungen eine Mischung von 5 ccm  $\text{H}_2\text{O}_2$  und 5 ccm  $\text{D}_2\text{O}_2$  belichtet. Die Analyse des hierbei verwendeten  $\text{D}_2\text{O}_2$  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%  $\text{D}_2\text{O}_2$ , das gewöhnliche 99.7%  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

#### d) Zurückgewinnung des schweren Wassers.

Nach der Überführung des  $\text{D}_2\text{O}_2$  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  $\text{KDSO}_4$ . Ein ganz kleiner Teil war in  $\text{U}_2$  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  $\text{U}_1$  und  $\text{U}_2$  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  $\text{A}_2$  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

<sup>13)</sup> 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.