

Die Technik der Wasserstoffperoxydherstellung

Von LEO LÖWENSTEIN, Zürich

Wasserstoffperoxyd wurde zum ersten Male von dem französischen Chemiker L. J. THÉNARD 1818 hergestellt. Er ging dabei vom Barium-Peroxyd aus. Dieses war von A. VON HUMBOLDT 1799 festgestellt worden, der damit überhaupt den ersten aktiven Sauerstoff beobachtet hat. THÉNARD fand auch schon die richtige Zusammensetzung als H_2O_2 . Die Namen, die er dem neuen Stoff gab, «eau oxygénée» und «péroxyde d'hydrogène», sind auch heute noch in Gebrauch. Seine Methode der Herstellung des H_2O_2 durch Einwirkung von Säuren auf Bariumperoxyd blieb noch ein Jahrhundert die Grundlage der industriellen Herstellung von H_2O_2 .

Seitdem sind viele Untersuchungen von Physikern und Chemikern über den innern Aufbau des Moleküls

durchgeführt worden, die zu verschiedenen Annahmen führten. Aber die Bruttoformel H_2O_2 blieb dabei in Gültigkeit bis heute.

Für die Herstellung des Wasserstoffperoxyds kommen zwei Wege in Betracht, der direkte durch Synthese aus den Bestandteilen Sauerstoff, Wasserstoff und Wasser und der indirekte durch Peroxydierung geeigneter Stoffe und nachfolgende Anlagerung des aktiven Sauerstoffs der Perverbindungen an Wasserstoff oder Wasser.

In Laboratorium und Industrie ist der direkte Weg der jüngere gegenüber dem indirekten, den schon THÉNARD beschritten hatte. Dagegen hat man bisher in der Natur direkte Bildung aus Elementen und Wasser als den einzigen Weg gefunden. Man findet H_2O_2 in Nieder-

schlagen nur in sehr geringen Mengen. Wahrscheinlich entsteht das stark endotherme H_2O_2 nach den bisherigen zahlreichen Untersuchungen über diesen Gegenstand in erster Linie durch die Sonnenstrahlung in die höheren Schichten der Atmosphäre, wo Sauerstoff, Wasserstoff und Wasserdampf vorhanden sind. Vielleicht bieten die Grenzflächen von Wolken und Eisnadeln dazu katalytische Förderung. Durchschnittlich enthält 1 Liter Luft ca. $4,07 \cdot 10^{-10}$ g H_2O_2 nach den recht zuverlässigen Messungen des russischen Forschers E. SCHÖNE in den siebziger Jahren. Man darf wohl annehmen, daß hier die Ultraviolettstrahlung der Sonne die Ursache ist. Dann wäre die Annahme gerechtfertigt, daß im Hochgebirge und auch in höheren Sphären sich eine noch höhere Konzentration finden lassen sollte als in der Luft um Moskau¹.

Man hat auch in pflanzlichen und tierischen Zellen die Bildung von H_2O_2 in Lebensvorgängen festgestellt, das aber infolge der Anwesenheit von Zersetzungskatalysatoren schnell wieder verschwindet.

Vor etwa siebzig Jahren kam man zuerst dazu, die Bildung von H_2O_2 aus den Elementen und Wasser im Laboratorium festzustellen und für die industrielle Herstellung in Betracht zu ziehen. Hier liegen hauptsächlich zwei Schwierigkeiten vor. Zunächst kann man ein Gemisch von H_2 und O_2 nur dann verwenden, wenn eines der beiden Gase in großem Überschuß vorhanden ist, da sonst die Explosionsgefahr zu groß ist. Mit dieser weiten Abweichung von der Zusammensetzung $\text{H}_2 + \text{O}_2$ sind aber auch viele Schwierigkeiten für die Bildung des H_2O_2 verknüpft. Weiter ist bei all diesen Prozessen, wenn eine für die Entstehung des H_2O_2 günstige Zone bereitet ist, damit auch immer die Zone für eine schnelle Zersetzung des H_2O_2 verbunden. Wenn man die Wirkung der letzteren durch schnelle Fortführung des H_2O_2 überwinden will, wird wieder die Bildung in der Entstehungszone benachteiligt.

Als erster hat M. TRAUBE 1884 die direkte Erzeugung von H_2O_2 vorgeschlagen. Er benutzte dabei die von ihm und dann auch andern studierte Bildung von H_2O_2 bei hoher Temperatur. Er verwandte dazu die Flamme, die er auf Wasser wirken ließ. Er gelangte bis zu Lösungen von 0,7 % H_2O_2 in Wasser. Dieser Weg der Bildung von H_2O_2 bei hoher Temperatur wurde dann in den Laboratorien einiger an H_2O_2 sehr interessierter Fabriken in

¹ Bei dieser Sachlage könnte H_2O_2 überhaupt im Chemismus der irdischen Lufthülle eine Rolle spielen, die bisher nicht in Betracht gezogen wurde. So liegt den in dieser Zeitschrift (3, 185, 1949) veröffentlichten Ausführungen von E. SCHUMACHER «Zur Entstehung des atmosphärischen Sauerstoffs» zugrunde, daß in den obersten Sphären der aus dem aufsteigenden dissoziierenden Wasserdampf stammende atomare Wasserstoff vollständig und schnell in den Welt- raum entweicht. Es wird aber nicht die Möglichkeit erwogen, daß dieser Wasserstoff mit dem vorhandenen Sauerstoff als H_2O_2 gebunden werden, ja das sogar schon der Wasserdampf H_2O_2 bilden könnte. Das schwerere H_2O_2 würde dann wieder in tiefere Schichten sinken, bis es sich zersetzt und das Spiel von neuem beginnt. Auch in dem Aufsatz von P. HARTECK (Angew. Chem. 63, 1, 1951) über Chemie und Photochemie der Erdatmosphäre wird zwar, ebenso wie bei SCHUMACHER, die Anwesenheit von Ozon angenommen, während Hydroperoxyd unerwähnt bleibt.

den folgenden Jahrzehnten weiter verfolgt. Aber außer recht interessanten Patentschriften haben diese Bestrebungen nirgendwo Spuren hinterlassen.

Am weitesten in Richtung der industriellen Verwirklichung ist die Bildung von H_2O_2 aus H_2 und O_2 durch stille elektrische Entladung gekommen. Die deutschen Chemiker FRANZ FISCHER und M. WOLFF haben im Laboratorium gezeigt, daß in dieser Weise verhältnismäßig hohe Ausbeuten an H_2O_2 bei hoher Konzentration desselben erreicht werden können. Von dem belgischen Physiker DE HEMPTINNE wurde zuerst ein derartiger Apparat in technischem Maßstab versucht. Dieser Weg wurde dann in den zwanziger Jahren einerseits bei der I.G. Farbenindustrie AG. von den Chemikern E. NOAK und O. NITZSCHE, andererseits bei den Münchener Elektrochemischen Werken von A. PIETZSCH und weiter von J. KRÜTZSCH bearbeitet. Bei der I.G. wurde in einem Laboratoriumsapparat ein Verbrauch von 80 kWh auf 1 kg H_2O_2 (berechnet als 100 %) gebraucht. In einem größeren Apparat waren es 120 kWh. In München waren die Verhältnisse günstiger. Mit dem letzteren Verfahren wurden auch in den USA Versuche gemacht. Aber außer dem sehr hohen Energiebedarf erreichte man primär nur eine Konzentration von höchstens 10 % H_2O_2 , das noch konzentriert und gereinigt werden mußte. Mitte der dreißiger Jahre war dieser Weg allseitig aufgegeben. Aber als im Zweiten Weltkrieg in Deutschland der Platinmangel das elektrochemische Verfahren immer mehr behinderte, andererseits der Bedarf an H_2O_2 enorm anstieg, griff man in München wieder auf diese direkte Methode zurück. Man hatte dort schon einen kleinen Betrieb errichtet, der aber einem Luftangriff zum Opfer fiel. Man wollte das Verfahren aber an anderer Stelle gleich in großem Maßstab ausführen. Doch dazu kam es durch den Kriegsschluß nicht mehr.

Ein weiterer Weg, der nicht so weit ausgebaut wurde wie der vorhergehend beschriebene, ist die Bildung des H_2O_2 aus einem mit ultravioletten Strahlen durchleuchteten Gasgemisch mit wenig Sauerstoff in viel Wasserstoff. Weitaus am besten ist das Licht der Quecksilberlinie = 2536,7 Å, bei dem fast die gesamte eingestrahelte Energie zur Bildung von H_2O_2 verwandt wird. Dieser Vorgang wird noch sehr dadurch verstärkt, daß dem Gasgemisch zur Sensibilisierung etwas Quecksilberdampf durch vorheriges Durchleiten durch Quecksilber bei Zimmertemperatur einverleibt wird. Das Verfahren wurde besonders bei der General Electric Vapor Lamp Co. von M. C. TAYLOR und C. N. RICHARDSON bearbeitet. Leider ist es bis heute nicht möglich gewesen, die einzuführende Energie so weitgehend in das Licht von der genannten Linie zu verwandeln, daß es noch genügend wirtschaftlich ist. Auf 1 kg H_2O_2 , berechnet als 100prozentig, kommen etwa 130 kWh. Immerhin ist das schon die Größenordnung des Verfahrens mit dunkler Entladung.

Die direkte Bildung aus den Gasen hat sich aber auch da als möglich erwiesen, wo sich an einer Anode oder Kathode Sauerstoff oder Wasserstoff entwickelt.

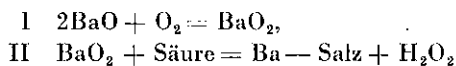
An der Anode wurde 1909 von E. H. RIESENFELD bei Elektrolyse von alkalischen Lösungen und tiefen Temperaturen die Bildung von H_2O_2 festgestellt. Aber für die industrielle Technik kommt eine direkte anodische Bildung nicht in Betracht.

Anders ist es mit den Vorgängen an der Wasserstoff entwickelnden Kathode, an der schon 1887 M. TRAUBE durch Heranführung von O_2 bei anfänglich sehr hoher, später absinkender Stromausbeute, allerdings niedriger Konzentration, H_2O_2 gewonnen wurde. FRANZ FISCHER verbesserte diese Methode dadurch, daß er unter hohem Druck elektrolysierte, bis zu 100 Atm. In dieser Richtung wurde dann von Henkel & Co. sowie ganz besonders von der I. G. Farbenindustrie AG. weitergearbeitet. Letztere glaubte feststellen zu können, daß man die apparativ sehr schwierige Elektrolyse unter so hohem Druck gar nicht benötigen, sondern daß es genüge, den Katalyten unter Druck mit Sauerstoff zu sättigen und dann ohne Überdruck der Kathode zuströmen zu lassen. Aber mit den verschiedenen Ausführungsformen der direkten kathodischen Herstellung kommt man nicht über eine H_2O_2 -Konzentration von 3 % und eine Ausbeute, die wohl erheblich tiefer als 80 % ist. Diese Methode hat daher die Stufe des praktischen Betriebes nie erreicht.

Es ist erstaunlich, daß alle diese Wege zur direkten Herstellung von H_2O_2 , von denen jeder so hoffnungsvolle Aussicht zu bieten scheint, trotz eines gewaltigen Einsatzes erstrangiger Fachleute und Firmen und Arbeit, Zeit und Geld, bisher nur zu einem so kläglichen Ergebnis führten. Heute produziert nur die Natur noch nach dieser Methode ständig ihr H_2O_2 .

In der irdischen menschlichen Technik des H_2O_2 ist heute die indirekte Methode allein herrschend: Das erste Stadium ist der Einbau von Sauerstoff in zusammengesetzte Moleküle unter gleichzeitiger Aktivierung desselben, das zweite Stadium eine Umsetzung dieser Moleküle, bei der der aktive Sauerstoff als Wasserstoffperoxyd freier wird.

Nach dieser indirekten Methode vollzieht sich auch die von THÉNARD gefundene Bildung von H_2O_2 über das Bariumperoxyd.



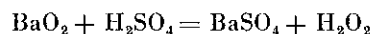
Dieser zweistufige Prozeß ist seit THÉNARD eine Reihe von Jahrzehnten die Grundlage der Fabrikation von H_2O_2 gewesen.

Der wesentliche Teil des ersten Stadiums, das BaO_2 , wird durch Einwirken von Luft bei 600° als ein möglichst poröses BaO erhalten. Dieses wurde anfänglich durch Glühen von Bariumnitrat hergestellt. Dieser Prozeß gibt sehr einfach ein vorzüglich geeignetes Bariumoxyd. Aber man mußte ihn wegen des Verlustes der Salpetersäure aus wirtschaftlichen Gründen fallen lassen. Man war daher gezwungen, als Ausgangsstoff das Bariumcarbonat zu verwenden, dessen Umwandlung in ein geeignetes Bariumoxyd weit schwieriger ist als die des

Nitrats, da es auf etwa 1200°C geglüht werden muß, bei Fernhaltung der Feuergase und Vermeidung von Sinterung oder Schmelzung. Nach weiterer Entwicklung von Versuchsergebnissen von L. LÖWENSTEIN² scheint es aber möglich, auch bei der Herstellung aus Bariumnitrat die Salpetersäureverluste zu vermeiden.

Die Oxydation des erhaltenen BaO zu BaO_2 wird durch Glühen des lockeren Oxyds in einer von Kohlensäure und Wasser befreiten Luft bei $500\text{--}600^\circ\text{C}$ durchgeführt.

Bei der Realisierung des zweiten Stadiums verwendet man hauptsächlich Schwefelsäure



Man erhält hierbei etwa 3prozentige H_2O_2 -Lösung. Das entstandene schwerlösliche Bariumsulfat, das «Blanc fix», wird in der Papierfabrikation benutzt. Es ist darauf zu achten, daß dieses nicht durch die oft im Bariumperoxyd noch von der Reduktion des Carbonates her enthaltenen Kohlenpartikel verunreinigt ist.

Man hat die Umsetzung mit Säure auch so durchgeführt, daß man zunächst Phosphorsäure verwandte. Bei dieser Umsetzung, die besonders in Hannover von M. BODENSTEIN und der Firma *E. de Haen* ausgebildet worden war, gelang es, 15prozentige Lösungen von H_2O_2 zu erhalten. Das Bariumphosphat wurde mit Schwefelsäure zu einem sehr hochwertigen «Blanc fix» verarbeitet, während die Phosphorsäure wieder in den Prozeß zurückkehrte.

Von der Firma *E. Merck* ist ein Verfahren³ entwickelt worden, bei dem als Säure Kohlensäure benutzt wird. Wenn tatsächlich, wie behauptet, die Ausbeute nahe 100 % ist, kann so ein dauernder Kreisprozeß verwirklicht werden, indem aus dem entstandenen $BaCO_3$ immer wieder durch Glühen BaO und aus diesem BaO_2 hergestellt wird. In der Praxis ist es aber nicht dazu gekommen.

Schließlich hat dann die letzte Phase der indirekten Methode fast die ganze inzwischen gewaltig angeschwollene H_2O_2 -Produktion übernommen, die *elektrochemische Methode*.

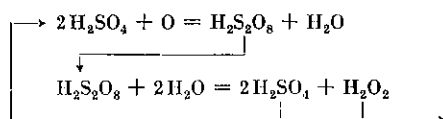
Hier muß zunächst die Herstellung von H_2O_2 durch Umsetzung von Natriumperoxyd mit einer Säure genannt werden. Das Natriumperoxyd Na_2O_2 entstammt elektrolitischen Prozessen. Im übrigen erinnert aber die Umsetzung des Peroxyds mit Säure mehr an die H_2O_2 -Erzeugung aus Bariumperoxyd. Durch mehrfache Wiederholung der Umsetzung von Na_2O_2 mit Schwefelsäure gelangt man zu Konzentrationen bis 20 % H_2O_2 . Von E. Merck wurde sogar um 1904, wenn auch mit schlechter Ausbeute, aus einem Laboratoriumskolben durch Destillation 30prozentiges H_2O_2 gewonnen. Es wurde von dieser Firma als «Perhydrob» in paraffinierten Flaschen in den Handel gebracht. An anderen Stellen, z. B. in Aussig, wandte man als Säure Flußsäure an.

² Chem.-Ztg. 53, 821 (1929).

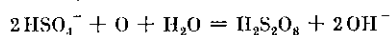
³ DRP 179 771.

So bildet dieses Verfahren sowohl der Art als der Zeit nach den Übergang vom BaO₂-Prozeß zur elektrochemischen Methode über Überschweifelsäure und ihre Salze, die heute die Industrie des H₂O₂ beherrscht.

Beim *Consortium für elektrochemische Industrie* (Siemens-Schuckert) in Nürnberg kam 1905 G. TEICHNER⁴ auf die Idee, H₂O₂ dadurch industriell zu produzieren, daß Überschweifelsäure und ihre Salze, nachdem sie aus Schwefelsäure und ihren Salzen elektrolytisch gebildet wurden, erwärmt werden, wobei durch Hydrolyse aus der Überschweifelsäure und ihren Salzen H₂O₂ entsteht. Dieses wird dann von der Lösung von Schwefelsäure und Sulfat getrennt. Man entschied sich, den Prozeß mit Schwefelsäure durchzuführen, die in Zellen mit Diaphragma an Platinanoden zu Perschwefelsäure oxydiert wird. Weiterhin entschloß man sich, die Trennung des H₂O₂ vom Rückstand durch Destillation im Vakuum vorzunehmen. Hierbei konnte Erwärmung und Destillation in einem Gang geschehen. Als wesentlichste Bedingung für die Möglichkeit der Umwandlung hielt man die Abwesenheit aller Katalysatoren, zu denen besonders die Schwermetalle und ihre Salze zählen. Der Prozeß ist ein Kreisprozeß, in dem der Rohstoff, also die Schwefelsäure, dauernd zirkuliert, während das H₂O₂ dauernd abdestilliert wird, gemäß den Bruttogleichungen



Die erste Gleichung kennzeichnet die Elektrolyse, die zweite die Hydrolyse. Man ersieht daraus auch das Funktionieren des Kreisprozesses, bei dem also der einzige Rohstoff Wasser ist. Die hinter diesen Bruttogleichungen stehenden Chemismen sind immer noch verhältnismäßig wenig erforscht. Bezüglich der ersten Gleichung scheint man wohl am ehesten nach RICHARZ (1888) an einen Zerfall der H₂SO₄ in die Ionen H⁺ und HSO₄⁻ denken zu müssen:



Neben diesem dominierenden Vorgang an der Anode sind aber noch andere zu beachten. Während der Elektrolyse reichert sich an der Anode sowohl der Gehalt an Überschweifelsäure als auch der an Schwefelsäure immer mehr an. Wie nun H. CARO Ende der neunziger Jahre zeigte, geht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Persulfat oder Überschweifelsäure die Bildung von Sulfomonopersäure H₂SO₅, die nach ihm auch CAROSCHE Säure genannt wird, vor sich. Diese setzt die Stromausbeute an aktivem Sauerstoff durch Verminderung des Anodenpotentials sehr herab. Man muß also möglichst die Bildung von CAROSCHER Säure verhindern, z. B. durch Kühlung des Anolyten. Man hat auch die schon entstandene CAROSCHE Säure durch Zusatz von damit reagierenden Reduktionsmitteln, z. B. schwefelige Säure, zerstört.

⁴ U.S. Pat. 916900.

Die Entstehung der Überschweifelsäure an einer Platinanode bei der Elektrolyse von Schwefelsäure ist wohl zuerst von BERTHELOT 1878 richtig erkannt worden ebenso wie ihre Formel H₂S₂O₈ und sonstigen Eigenschaften. Die Bildung des H₂O₂ aus H₂S₂O₈ wurde um die Jahrhundertwende von BAEYER und VILGIGER erforscht und der Chemismus der Umsetzungen, auch die Rolle der CAROSCHEN Säure dabei, in den Einzelheiten dargestellt.

Die Destillation von H₂O₂ aus seinen Lösungen wurde mit Erfolg zuerst von WOLFFENSTEIN in den neunziger Jahren durchgeführt. Es gelang diesem sogar, durch mehrfache Destillation im Vakuum zu einem Produkt mit 99,1 % H₂O₂ zu gelangen. Er stellte auch fest, daß bei Erwärmung und Destillation die Katalyte sehr die Zersetzung des H₂O₂ begünstigen und daher zu vermeiden sind. Er gab auch schon Einzelheiten über die verschiedenen Arten der Katalyte. Es wurde bei der Aufkonzentrierung auch Ausätherung mit verwandt. Das dabei erhaltene konzentrierte H₂O₂ war aber sehr explosiv. J. W. BRÜHL, der bei solchen Versuchen durch Explosion sein Augenlicht verlor, konnte feststellen, daß nicht das H₂O₂, sondern ein bei der Behandlung mit Äther entstandenes organisches Peroxyd die starken Explosionen bewirkte.

Als man in Weissenstein, Kärnten, in der dort von den *Österreichischen Chemischen Werken* errichteten Anlage an die Fabrikation von H₂O₂ nach dem Verfahren des Konsortiums ging, stellte sich heraus, daß man mit den gebräuchlichen Methoden in keramischen oder Glasgefäßen immer eine sehr starke Zersetzung hatte. Die Anwendung völlig katalysatorfreier Flüssigkeiten, die man für das Wesentliche gehalten hatte, brachte keine Besserung. Schließlich kam L. LÖWENSTEIN⁵ auf den richtigen Weg: Eine zersetzungsfreie Erwärmung und Destillation ist nur möglich, wenn man die Erhitzung der Lösungen in sehr dünner Schicht im Vakuum bewirkt. Es zeigte sich sogar, daß dann auch ein gewisser Gehalt an Katalysatoren nichts ausmachte. Zur Durchführung wurden senkrecht stehende Röhren genommen, an deren Innern die Lösung herunterrieselte, während die entwickelten Dämpfe, H₂O₂ und H₂O, im Gegenstrom oben abgesogen wurden. So war auch am einfachsten in Glas oder Keramik zu arbeiten. Es wurde dann weiter von D. LEVIN und L. MOLIN⁶ gefunden, daß bei Anwendung dieses Verfahrens auch Blei als Gefäßmaterial angewandt werden konnte.

Ein weiterer Fortschritt war bei dieser Methode die Einführung der *fraktionierten Kühlung* von L. LÖWENSTEIN⁷, durch die es zum erstenmal möglich war, in großem industriellem Maßstab 30- und höherprozentiges H₂O₂ direkt zu erhalten. Zunächst wurde diese Aufgabe nach dem zur Kühlung des H₂O-H₂O₂-Dampfgemisches mit diesem unter gleichem Vakuum siedende Flüssigkei-

⁵ U.S. Pat. 1013791.

⁶ U.S. Pat. 1323675.

⁷ DRP 208038.

lenktes Kreisen der gleichen Flüssigkeit, der Wasser kontinuierlich zufließt, während H_2O_2 abgesogen wird und als steter Strom von 30- oder 35- oder auch höherprozentigem Produkt ins Magazin abfließt.

Dieses letzte Verfahren hat also vor dem Weißensteiner Verfahren voraus die erheblich höhere Ausbeute um etwa 25 %, gegenüber dem Münchener eine erheblich kleinere Personalziffer.

Der Nachteil gegenüber den älteren Verfahren ist ein starker Verbrauch an Blei bei den eigentlichen Destillationsgefäßen sowie ein etwas höherer Dampfverbrauch. Aber diese Nachteile wiegen die Vorteile bei weitem nicht auf. Außerdem gehören diese Nachteile schon der Vergangenheit an. Sie konnten eliminiert und das Verfahren auch sonst weitgehend verbessert werden. Aber auch in seiner bisherigen Form wird nach diesem Verfahren ein großer Teil der Weltproduktion hergestellt.

Es muß dann hier noch auf eine sehr interessante indirekte Methode zur H_2O_2 -Herstellung hingewiesen werden. Anfang der dreißiger Jahre fanden T. H. WALTON und G. W. FILSON, daß bei starkem Druck von Sauerstoff auf eine Lösung von Hydrazobenzol und entsprechender Erhöhung des darin gelösten Sauerstoffs sich unter Oxydation des Hydrazo- zu Azobenzol ein fast wasserfreies H_2O_2 abscheidet. Die Ausbeute betrug über 90 % der theoretisch möglichen.

Bei der I. G. Farbenindustrie AG. in Ludwigshafen hat dann G. PFLEIDERER diesen Prozeß zu einem Kreisprozeß entwickelt. Die Reduktion des gebildeten Azobenzols zurück zu Hydrazobenzol wird durch Na-Amalgam bewirkt, das in einer dazugehörigen Elektrolyse hergestellt wird. In Ludwigshafen wurde eine Produktion von 1000 kg per Tag bei Kriegsanfang errichtet, und für zwei sehr große Anlagen lagen schon die Pläne vor.

Das Verfahren brauchte nicht so viel Strom und Dampf wie damals die geschilderten elektrochemischen Verfahren, allerdings eine größere Zahl von Arbeitsstunden. Für die damalige deutsche Kriegsführung wäre dieses Verfahren sehr passend gewesen, weil es das bei den elektrochemischen Fabrikationen benötigte Platin, an dem starker Mangel war, nicht brauchte. Aber schon am 15. Mai 1943 beklagte sich der Leiter des ganzen deutschen H_2O_2 -Betriebes, der sich auf 5100 Tonnen 35prozentiges H_2O_2 per Monat belief und verdoppelt werden sollte, über das I.C.-Produkt in einem Brief an die Wehrmacht. Er stellte fest, daß 80 % dieses Materials zu gefährlich für die mit dem sonstigen H_2O_2 durchgeführte Konzentration auf 80–90 % sei. Ein Jahr später vernichtete eine furchtbare Explosion die Anlage der I.G. Die Ursachen der Explosion waren nicht festzustellen, da die gesamte Belegschaft dabei getötet wurde.

In den USA wurde bei den Mathieson Alkali Works, Niagarafalls, ein dem vorigen ähnliches Verfahren unter Leitung von R. B. MACMULLIN entwickelt, bei dem Parazo-toluol in Hydrazo-toluol in einem ähnlichen Kreisprozeß mit O_2 und Natriumamalgam oxydiert und reduziert wurde und H_2O_2 abgab. Als ein besonderer Vorteil

gegenüber dem I.C.-Verfahren wurde der Umstand angesehen, daß, während dort Lösungsmittel mit niedrigem Siedepunkt, Alkohol und Benzol, benutzt wurden, hier ein sehr hochsiedender Stoff Ditoluoln mit einem Siedepunkt von 280°C Verwendung fand.

Es ist aber ein gefährlicher Irrtum zu glauben, daß damit die Gefahr gebannt sei. Wahrscheinlich entstehen bei dem dauernden Kreislauf, sei es aus den genannten Stoffen oder allmählich sich einstellenden vielleicht geringen Umänderungen derselben oder aus wenigen Verunreinigungen mit dem H_2O_2 , jene stark explosiven organischen Perverbindungen, deren es eine ganze Reihe gibt. Der im obigen Brief erwähnte Zustand dieses H_2O_2 hat mit dem Lösungsmittel bzw. dessen Siedepunkt nichts zu tun. Lösungsmittel war in dem gelieferten H_2O_2 nicht vorhanden, aber wahrscheinlich explosive Perstoffe.

Das sind die in Betracht kommenden Wege, von denen jeder einzelne zum Ziele einer technisch und wirtschaftlich befriedigenden Herstellung von H_2O_2 führen könnte und von denen ein jeder bisher viel ernsthafte Arbeit und Geld gekostet hat. Aber in dieser Auslese ist wohl bisher als *Sieger das elektrochemische Verfahren*, und zwar, wie es scheint, in Form des automatischen Ammoniumsulfat-Altfüssigkeitsverfahrens, hervorgegangen. Auch an diesem sind noch erhebliche Verbesserungen möglich, über deren Durchführung vielleicht einmal später berichtet werden wird.

Zum Schluß noch ein Wort über die Verwendungsmöglichkeiten des Wasserstoffperoxyds. Hier ist sehr wichtig die Konzentration, in der es auf den Markt kommt. Heute ist es meist eine Flüssigkeit von 35 Gewichtsprozent H_2O_2 . Aber es macht keine Schwierigkeit mehr, auf ein sehr reines, über 90gewichtsprozentiges Produkt zu kommen. Die Bahnen und Schiffe nehmen allerdings höchstens 60 Gewichtsprozent zum Transport an. Im Kriege spielte das H_2O_2 mit 80–90 Gewichtsprozent H_2O_2 eine große Rolle für verschiedene Zwecke. L. LÖWENSTEIN hat übrigens Ende der zwanziger Jahre die Verwendung von hochprozentigem H_2O_2 für motorische Zwecke, insbesondere für die damals erstmalig von ihm vorgeschlagene leikbare Rakete, verlangt. Es ist anzunehmen, daß in der hochkonzentrierten Form das H_2O_2 noch eine große Zukunft hat.

Aber auch sonst hat seit Einsetzen des elektrochemischen Verfahrens die Verwendung des H_2O_2 immer größere Kreise gezogen. Zunächst wurde es für das Gesundheitswesen, dann für das Bleichen von immer mehr Natur- und industriellen Produkten verwandt. Man nahm es als Perborat oder Percarbonat gemischt mit Seifenpulver auch als wichtiges Hilfsmittel in die Hauswäsche. Es dient zur Herstellung von besonders hochwertigem Leichtbaustoff. Die Erzeugung von Kunststoff benötigt große Mengen. Immer mehr Bedeutung gewinnen auch die organischen Perverbindungen, z. B. das Benzoylperoxyd, Persäuren usw., insbesondere das stabilisierte Caramid- H_2O_2 mit bis zu 40 Gewichtsprozent

H_2O_2 . Hiermit wäre auch, vielleicht in Verbindung mit den modernen synthetischen Waschmitteln anstatt der bisherigen Perborat-Seifenpulver, Besseres denkbar. Es ist auch noch ein Problem, den aktiven Sauerstoff für die Sprengstofftechnik so auszunutzen, wie dies nach seinen Eigenschaften denkbar sein sollte.

Es war in vorstehendem nur möglich, die wichtigsten Entwicklungslinien der H_2O_2 -Technik kurz zu kennzeichnen. Dem, der sich über dieses interessante und wichtige Gebiet weiter und tiefer unterrichten möchte, sei die Lektüre des Standard-Werkes, *Das Wasserstoffperoxyd und die Perverbindungen* von WILLY MACHU (Julius Springer, Wien 1937), sowie der zahlreichen

Patentschriften empfohlen. Doch in der Technik des H_2O_2 ist heute alles im Fluß, und morgen kann schon wieder ein neues Bild sich bieten.

Die Industrie des Wasserstoffperoxyds ist dadurch, daß sie, wie wir sahen, vom Bezug von Rohstoffen sehr unabhängig ist, besonders widerstandsfähig gegen die in den letzten Jahrzehnten häufig erfolgten Blockierungen der Einfuhr in allen Ländern aus wirtschaftlichen und kriegerischen Gründen. Eine ausreichende Produktion dieses für so viele Zwecke, sowohl die friedlichen wie auch militärische, so wichtigen Stoffes ist für jedes Land ein Eckstein im Gebäude der Vorsorge gegen Ungemach.