

REDOXAUSTAUSCHER UND IHRE ANWENDUNGEN—XVI

ENTFERNUNG VON WASSERSTOFFPEROXID AUS WÄSSERIGER LÖSUNG AN REDOX- UND IONENAUSTAUSCHERN*

BRUNO SANSONI und ELISABETH BAUER-SCHREIBER

Institut für Strahlenschutz der Gesellschaft für Strahlenforschung mbH.,
Radiochemisch-analytische Abteilung, 8042 Neuherberg bei München und
Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 6. Januar 1966. Angenommen am 14. April 1970†)

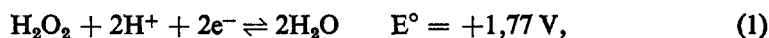
Zusammenfassung—Wasserstoffperoxid läßt sich aus wässriger Lösung durch Reduktion an einem mit Dithionit oder vor allem Sulfid beladenem Anionenaustauscher (Lewatit M 600) sowie durch katalytische Zersetzung am OH⁻-Anionenaustauscher halbkontinuierlich und automatisch entfernen. Dazu werden einfache Säulenordnungen beschrieben, die sowohl den Ausschluß störender Labordämpfe als auch einen quasi-Säulenbetrieb bei durch Gasentwicklung stark aufgewirbelter Austauscherschicht ermöglichen.

WASSERSTOFFPEROXID stört die Weiterverarbeitung von Lösungen in Strahlenchemie, Kerntechnik und Analytik.¹ Es bildet sich durch Enzymeinwirkung, hemmt aber das Wachstum anaerober Bakterien und kann den zur Bildung von Carcinomen führenden krankhaften Gärungsstoffwechsel der Zelle auslösen. Nicht zuletzt beruht die Strahlenschädigung des Organismus teilweise mit auf intermediär gebildeten Peroxiden und OH⁻-Radikalen.²

Wasserstoffperoxid kann durch Reduktion, Oxydation, katalytische Zersetzung oder Abtrennung aus Lösungen entfernt werden.² Im folgenden interessierte die Reduktion des Wasserstoffperoxides an Redoxaustauschern als Teilschritt der Entfernung von gelöstem Sauerstoff aus Wasser. Dabei wurde die katalytische Zersetzung an OH⁻-Anionenaustauschern beobachtet.

Daraus ergeben sich Anregungen für die Entfernung radiolytisch gebildeter Peroxide im Kühlwasserkreislauf von Atomreaktoren. Verschiedene Membranen der physiologischen Zelle haben den Charakter von Redoxaustauschern.³ Overberger⁴ hat Redoxite als unlösliches Prophylaktikum für Strahlenschäden im Organismus zur Reduktion von OH⁻-Radikalen und Peroxiden verwendet.

Wasserstoffperoxid hat eine negative Bildungsenergie von -134 kJ/Mol bei 25°. Seine Aktivierungsenergie von etwa 75 kJ/Mol hindert den Zerfall. Die kathodische Reduktion verläuft in saurer Lösung^{5,6} nach

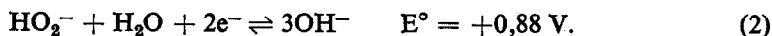


* XV. Mitteilung B. Sansoni W. Wiegand, *Talanta*, 1970, 17, 973. Vorgetragen Chemische Gesellschaft Marburg/Lahn (Januar 1960) und GDCH-Hauptversammlung Aachen, 1961 (Referat, *Angew. Chem.*, 1961, 73, 763).

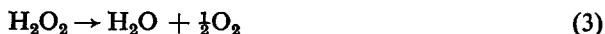
Herrn Dir. Dr. Walter Hagge, Leverkusen-Bayerwerk, zum 70. Geburtstag.

† Publication delayed at authors' request.

und in alkalischer⁷ nach



Die katalytische Zersetzung



erfolgt besonders leicht in alkalischem Medium. Die Reaktionen (1) bis (3) verlaufen über Radikale.⁷ Wasserstoffperoxid ist in wässriger Lösung eine sehr schwache Säure⁸ mit $K = 2,24 \cdot 10^{-12}$.

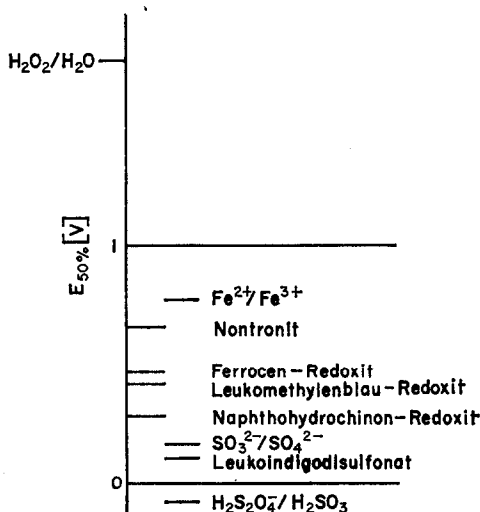


ABB. 1.—Vergleich der Redoxpotentiale von $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ und Redoxaustauschern. Normalpotentiale für $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ und gelöste Ionen,^{5,6} Realpotentiale für Redox-Harze in 1N und für Nontronit in 0,01N Schwefelsäure.¹¹

Nach Abb. 1 sollte Wasserstoffperoxid durch alle angegebenen Redoxaustauscher zu Wasser reduziert werden können. Für Anwendungen in salzfreier-Lösung genügen einfache Redox-Ionenaustauscher. Ihr Gerüst ist relativ beständig. Anionen wie Dithionit, Sulfit, Thiosulfat, Phosphit vermeiden die bei verschiedenen Kationen⁹ sowie Redoxiten beobachtete störende katalytische Zersetzung.¹⁰ Durch Oxydation gebildetes Sulfat ist indifferent und stört bei Elution durch salzhaltige Lösungen weniger als entsprechende Redox-Kationen. Die an den Reaktionen (1) bis (3) beteiligten Radikale können organische Redoxgruppen an Redoxiten irreversibel angreifen und diese unbrauchbar machen.

EXPERIMENTELLE TEIL

Geräte

Die Reduktionsversuche wurden in Schliffsäulen (180×10 mm nach Abb. 2) unter Ausschluß störender Laborluft ausgeführt. Die 300 ml-Erlenmeyerkolben stehen auf einem in entsprechender Höhe angebrachten Plexiglasstreifen. Die katalytische Zersetzung erfolgte in den Apparaturen nach Abb. 3 und 4. Sie erlauben bei nicht zu schneller Durchlaufgeschwindigkeit und etwas Übung auch bei starker Gasentwicklung einen quasi-Säulenbetrieb. In der Anordnung Abb. 3 entweichen die Gasblasen durch das Kapillarrohr. In Abb. 4 soll der schräg eintauchende Glasstab (1–2 mm Durchmesser) das Aufsteigen der Gasblasen erleichtern. In beiden Fällen dient das untere Drittel der Säulenfüllung als Sicherheit für etwa durchgebrochene Peroxidspuren.

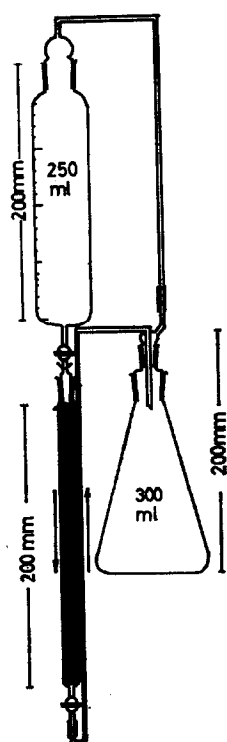


ABB. 2.—Schliffsäule mit Ausschluß störender Laborluft.

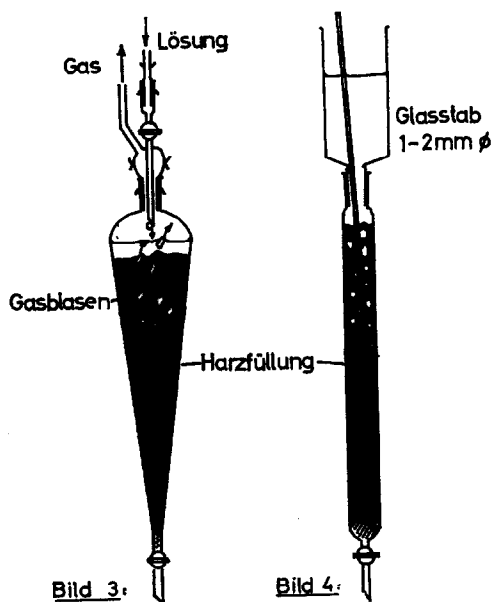


ABB. 3 und 4.—Apparaturen für quasi-Säulenbetrieb bei starker Gasentwicklung.

Außerdem wurden verwendet: Fraktionsteiler RadiRac (LKB) mit 10-ml Syphon, Polarograph Polarecord (Metrohm), Leitfähigkeitsmesser CDM II mit 0,2-ml Durchflußzelle (Radiometer).

Die Redoxaustauschanlage^{9,11} lieferte sauerstoffarmes Wachwasser mit $\sim 0,2 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$ $\leq 40 \mu\text{g O}_2/\text{l}$ und pH 6,6–6,8 (bei $21 \pm 1^\circ$). Gegebenenfalls kann auch ausgekochtes und mit N₂ gespültes vollentsalztes Waschwasser verwendet werden.

Redox-Ionenaustauscher

Ionenaustauscher. Stark saurer Lewatit S100 und stark basischer Lewatit M 600 werden wie üblich mit 4M Salzsäure in die H⁺- bzw. Cl⁻-Form gebracht, sorgfältig eisenfrei, anschließend neutral gewaschen, an der Luft getrocknet und gesiebt. Ein Teil des Anionenaustauschers wird anschließend mit 2M Natriumlauge unter CO₂-Ausschluß in die OH⁻-Form übergeführt.

Die Anionenaustauschkapazität von Cl⁻-Lewatit M 600 ergab sich für die Siebfraction 0,1–0,2 mm zu 3,27 mEq Cl⁻/g Trockengewicht; 0,6–0,75 mm zu 3,18; 0,75–1,00 mm zu 3,22; ungesiebt zu 3,22 und ist damit innerhalb der Fehlergrenzen befriedigend konstant. Dagegen nahm der Feuchtigkeitsgehalt bei konstanter Luftfeuchtigkeit mit steigender Korngröße etwas zu: Korngröße 0,1–0,2 mm 16,5%; 0,2–0,3 mm 21,2%; 0,3–0,4 mm 22,7%; 0,4–0,5 mm 23,5%; 0,5–0,6 mm 23,7%; 0,6–0,75 mm 23,5%; 0,75–1,00 mm 24,5%.

S₂O₄²⁻-Anionenaustauscher. Jeweils 7,00 g lufttrockener Cl⁻-Lewatit M 600 (0,6–0,75 mm) werden in der Säule nach Abb. 2 mit 200 ml ammoniakalischer Dithionitlösung bei etwa 1 Tropfen/sec (3–4 ml/min) in die Dithionit-Form übergeführt und mit etwa 300 ml sauerstofffreiem Wasser dithionitfrei gewaschen. Dabei soll die oberste Harzschicht nicht mit Luft in Berührung kommen. Andernfalls muß mit jeweils konstantem Kapazitätsverlust gearbeitet werden. Die Sulfat-Form des Austauschers wird unmittelbar mit frischer Dithionitlösung regeneriert.

SO₃²⁻-Anionenaustauscher. Entsprechend werden 7,00 g Cl⁻-Lewatit M 600 (0,6–0,75 mm) mit etwa 100 ml Sulfitlösung in die Sulfit-Form gebracht. Nach Oxydation wird das gebundene Sulfat ebenfalls mit 10%iger Natriumsulfit-Lösung ausgetauscht.

Reagenzien

Ammoniakalische Dithionitlösung. Jeweils kurz vor Gebrauch werden etwa 50 g Na₂S₂O₄ (gereinigt, Riedel-DeHaen in 1 Liter 1M Ammoniaklösung (chem. rein) gelöst.

Sulfitlösung. 100 g Na₂SO₃ (p.a.) in 1 Liter vollentsalztem Wasser.

Wasserstoffperoxidlösung. 30%iges H₂O₂ (Perhydrol, p.a.) wird kurz vor Gebrauch verdünnt und mit 0,1N Thiosulfat jodometrisch eingestellt.

Analytische Bestimmungen

Ionenaustauschkapazitäten wurden volumetrisch,¹⁸ Redoxkapazitäten mit Eisen(III)-sulfat^{11,19,14} Wasserstoffperoxid jodometrisch nach Kolthoff¹⁵ und gelegentlich im Durchlauf auch polarographisch bestimmt.¹⁶

ERGEBNISSE

Nach Vorversuchen mit einer größeren Anzahl von Redox-Ionenaustauschern wurden die mit Dithionit und Sulfit beladenen Anionenaustauscher eingehender untersucht.

Reduktion am S₂O₄²⁻-Anionenaustauscher

Der Dithionit-Anionenaustauscher ist nach Abb. 5 ausreichend stabil. Seine Reduktionskapazität verändert sich in der gut verschlossenen Säule während 24 Stunden kaum und sinkt nach 100 Stunden auf etwa die Hälfte.

In drei Versuchsreihen wurden zunehmende Volumina wässrige 0,1N Wasserstoffperoxidlösung an S₂O₄²⁻-Lewatit M 600 in Säulen nach Abb. 3 unter möglichst konstanten Bedingungen reduziert. Abbildung 6 enthält das Ergebnis der Einzelversuche als Durchbruchkurve. Dabei wurde (a) die in der Säule entfernte und (b) im Durchlauf gefundene Wasserstoffperoxidmenge gegen die vorgegebene aufgetragen und jeweils als mEq H₂O₂ auf das Trockengewicht (g) des Austauschers bezogen. Der Sättigungswert von (a) ergibt eine Gesamt-Reduktionskapazität¹⁷ von 2,6–2,7 mEq H₂O₂/g, der Durchbruchpunkt von (b) eine nutzbare Durchbruchkapazität¹⁷ von 2,5 mEq H₂O₂/g. Die Abszissendifferenz des Sättigungs- und Durchbruchpunktes entspricht einer ausgenutzten Gesamtkapazität der Säule von etwa 95%. Für Ionenaustauscher werden 60–80% angegeben.¹⁸ Dieser hohe Wert deutet auf rasche und vollständige Gleichgewichtseinstellung in jedem Säulenabschnitt.

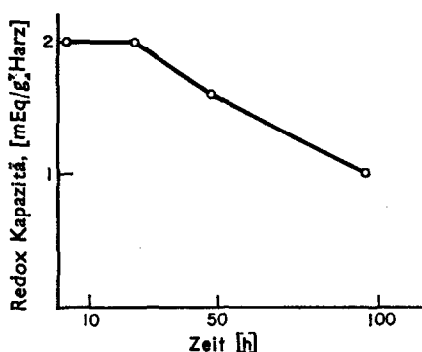


ABB. 5.—Stabilität von $S_2O_4^{2-}$ -Permutit ES (5).
Säule 180×10 mm; 10 g Cl-Permutit ES (0,3–0,5 mm) in $S_2O_4^{2-}$ -Form; 20–25°C;
diffuses Sonnenlicht.

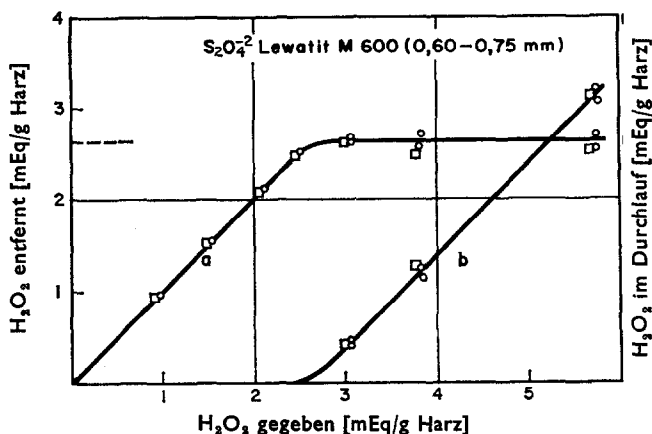


ABB. 6.—Reduktion von Wasserstoffperoxid an $S_2O_4^{2-}$ -Lewatit M 600.
Säulen 180×10 mm (Abb. 2) mit 7,00 g lufttrockener Harzeinwaage an Cl-Lewatit
M 600; (0,6–0,75 mm); 1,1 ml/min; 24–25°C; diffuses Sonnenlicht.

Die gefundene Gesamt-Reduktionskapazität ist erheblich kleiner als die theoretisch für den Übergang von S(III) zu S(IV) zu erwartende von etwa 9,5 mEq/g. Das hat mehrere Gründe. Erstens enthielt frisch der Originalflasche entnommenes $Na_2S_2O_4$ (gereinigt, Riedel-DeHaen) nur etwa 74 Gew.-% des theoretischen Gehaltes an Dithionit, daneben 11 % Thiosulfat und 12 % Sulfit. Zweitens sinkt der Reduktionswert des am Austauscher gebundenen Dithionites infolge Oxydation der obersten Schichten durch den Luftsauerstoff in Apparatur und Washwasser. Drittens ist im angewendeten schwach ammoniakalischen Medium die Beladung des Lewatit M 600 nicht mehr ganz vollständig. So führte eine Beladung mit wässriger, also schwach saurer Dithionitlösung zu Gesamt-Redoxkapazitäten von 3,4–3,8 mEqFe³⁺/g. Viertens entstehen aus 1 Mol $S_2O_4^{2-}$, 2 Mol SO_3^{2-} bzw. SO_4^{2-} . Das bedeutet notwendigerweise eine teilweise Elution von Sulfit- bzw. Sulfat. Der an der Luft aufgefangene Durchlauf einer wässrigen Wasserstoffperoxidlösung enthielt je nach

Basizität des Anionenaustauschers 18 bis 24 Äquivalent-% der mit H_2O_2 gemessenen Gesamt-Reduktionskapazität als Sulfat bzw. Schwefelsäure. Damit erfolgt die Oxydation von Dithionit am Anionenaustauscher zwar sehr schnell, jedoch unübersichtlich.

In der ersten Versuchsreihe (o) von Abb. 6 wurde Cl^- -Lewatit M 600 zunächst mit 2M Natronlauge in die OH^- - und dann erst mit ammoniakalischer Dithionitlösung in die $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ -Form übergeführt; in der zweiten und dritten wurde direkt in die $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ -Form gebracht. Die Übereinstimmung ist in Anbetracht der etwas erhöhten Raumtemperatur sowie des diffusen Sonnenlichtes (geringe katalytische Peroxidzerersetzung an der Glaswandung) befriedigend. Das zeigt, daß auch ein Überspringen der OH^- -Form vollständige Regeneration ermöglicht. Außerdem hat sich die Kapazität des Anionenaustauschers nach dreimaliger Oxydation-Reduktion nicht merklich verändert.

Reduktion am SO_3^{2-} -Anionenaustauscher

Der Sulfite-Anionenaustauscher reagiert nach



Die Reaktion ist langsamer, aber einfacher und übersichtlicher als bei Dithionit. Infolge konstant bleibender Anionenladung wird die Lösung grundsätzlich nicht verunreinigt. Sulfite erfordert überdies geringere Betriebskosten.

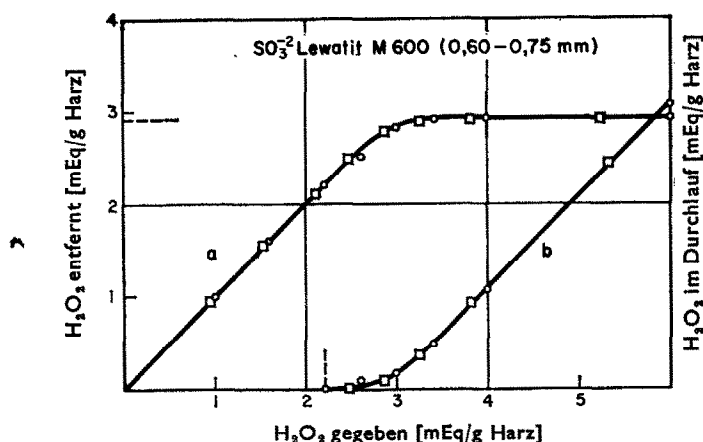


ABB. 7.—Reduktion von Wasserstoffperoxid an SO_3^{2-} -Lewatit M 600. 7,00 g lufttrockene Harzeinwaage an Cl^- -Lewatit M 600; Korngröße; ungesiebt; sonst wie für Abb. 6.

Der Sulfite-Anionenaustauscher ist gegen Autoxydation so stabil wie eine entsprechend verschlossen aufbewahrte wässrige Sulfite-Lösung. Die Gesamt-Reduktionskapazität nimmt innerhalb von 44 Tagen nur um 6% ab. Auch das Gerüst des Anionenaustauschers ist ausreichend beständig. So blieb die Anionenaustauschkapazität von Lewatit M 600 nach 6 Redoxumwandlungen mit Sulfite bzw. 0,1N Wasserstoffperoxid mit 3,18 bis 3,19 mEq Cl^- /g konstant. Die unter gleichen Bedingungen wie beim Dithionit-Anionenaustauscher aus Einzelversuchen zusammengesetzte Durchbruchskurve für etwa 1M Wasserstoffperoxidlösung zeigt Abb. 7. Die Gesamt-Reduktionskapazität beträgt nach Kurve (a) etwa 240 mg H_2O_2 pro Säule oder 2,9 mEq H_2O_2 /g. Durchlauf erfolgt nach (b) ab 165 mg H_2O_2 , entsprechend knapp 70% der Gesamt-Reduktionskapazität. Letzterer Wert entspricht durchaus denen

des Ionenaustauschers, liegt aber niedriger als beim Dithionit-Anionenaustauscher. Das ist eine Folge der langsameren Oxydation des Sulfites.

Die gemessene *Gesamt-Reduktionskapazität* stimmt gut mit dem aus der Anionenaustauschkapazität berechneten Wert von 3,2 mEq $\text{H}_2\text{O}_2/\text{g}$ überein. Die geringe Differenz ist durch teilweise Autoxydation des festen bzw. im oberen Säulenteil gebundenen Sulfites durch Luftsauerstoff sowie geringe Peroxidverluste infolge Zerfalls an den Glaswänden bedingt.

Die Werte aus zwei Versuchsreihen (Abb. 7) streuen erheblich weniger als beim Dithionit-Anionenaustauscher (Abb. 6). Das ist durch den übersichtlicheren Reaktionsverlauf und die geringere Reaktionsgeschwindigkeit der Sulfitoxydation mit Luftsauerstoff zu erklären. Auch hier kann die erschöpfte Sulfat-Form mit 5–10%iger Natriumsulfitlösung direkt regeneriert werden.

Eine Erhöhung der *Durchlaufgeschwindigkeit* von 0,1 auf 5 ml/min hat kaum Einfluß auf die mit einem H_2O_2 -Überschuß bestimmte Gesamt-Reduktionskapazität. Ein schwacher Anstieg unterhalb von 0,5 ml/min wird nur durch die bei längerer Wartezeit spürbar werdende Selbstzersetzung des Wasserstoffperoxides an Gefäßwänden und Harzoberfläche vorgetäuscht. Andererseits hängt die wirklich nutzbare Durchbruchkapazität stärker von der Durchlaufgeschwindigkeit ab. Es kann aber auch hier die beim Ionenaustausch übliche von 1 ml/min angewendet werden.

Die *Korngröße* des Anionenaustauschers ist von 0,1 bis 1,0 mm praktisch ohne Einfluß auf die wie vorher bestimmte Gesamt-Reduktionskapazität. Streuungen sind wiederum durch langsam beginnende Selbstzersetzung des Peroxides bedingt.

Die *Konzentration* der Wasserstoffperoxidlösung ist im Bereich von 0,1–2,5M nach drei Versuchsreihen ohne Einfluß auf die in der Säule reduzierte Peroxidmenge.

Geringe Mengen an *Stabilisatoren* wie Diphosphat, Barbitursäure, Harnstoff, ferner Zusatz von 1% Phosphorsäure sowie 0,04N Schwefelsäure, aber auch 0,02M Natronlauge zeigten praktisch keinen Einfluß auf die Reduktion in der Säule.

Die störende Gasentwicklung durch Selbstzersetzung des Wasserstoffperoxides beginnt oberhalb etwa 25° deutlich zu werden. Bei <23–24° wurde nur gelegentlich schwache Gasentwicklung beobachtet. Sie störte den Säulenbetrieb nicht wesentlich.

Wasserstoffperoxid kann ohne Störungen am Sulfit-Anionenaustauscher nur in dem pH-Bereich von etwa 4,5 bis 7 reduziert werden. Im stärker sauren Gebiet wird Schwefeldioxid abgespalten, im stärker alkalischen tritt Selbstzersetzung des Peroxides unter deutlicher Gasentwicklung ein. Ebenso stören Fremdsalzkonzentrationen ab etwa 0,01N durch Elution von Sulfit.

Abbildung 8 zeigt die Durchbruchkurve für die Reduktion von fast 2 Liter 0,15M Wasserstoffperoxidlösung im kontinuierlichen Säulenbetrieb an etwa 100 g Sulfit-Anionenaustauscher. Es trat während der Reduktion praktisch keine Gasentwicklung in der Säule auf.

Reduktion und katalytische Zersetzung an Redoxiten

Steigender Salzgehalt der Wasserstoffperoxidlösung bewirkt, von einigen Ausnahmen abgesehen, zunehmende Elution des reduzierenden Ions vom Anionenaustauscher. In diesem Fall sind Redoxite mit elutionsstabil eingebauter Redox-Gruppe geeigneter.

Als Beispiel wurde eine 0,3%ige Wasserstoffperoxidlösung in 1M Natriumsulfat an einem Leukomethylenblau-Polystyrol-Redoxit¹³ quantitativ reduziert, ohne

daß die Lösung verunreinigt wurde. Der gleiche Redoxit war früher zur Prüfung seiner Stabilität nach jeweils vorherigen Reduktionen mit Dithionit über hundert Male mit 0,1%iger wässriger Wasserstoffperoxidlösung oxydiert worden. Dabei nahm die Reduktionskapazität um weniger als 15% ab.

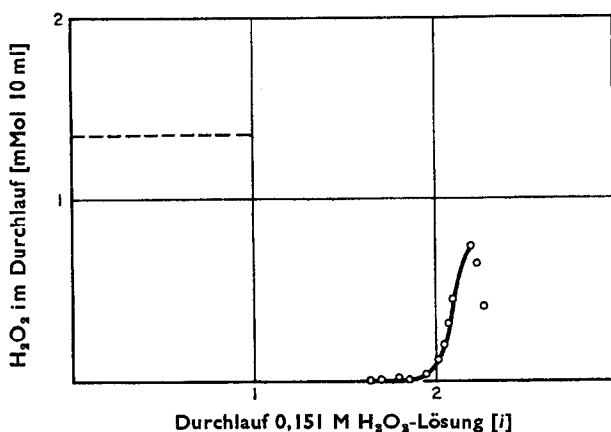


ABB. 8.—Kontinuierliche Entfernung von 0,151M Wasserstoffperoxid durch Reduktion an SO_3^{2-} -Lewatit M 600.
100 g Cl-Lewatit M 600 (0,6–0,75 mm; 22,6% Feuchtigkeit) in SO_3^{2-} -Form übergeführt; bei 20–23°C mit durchschnittlich 3 ml/min filtriert.

Verschiedene andere Polystyrol-Harze mit eingebauten Hydrochinon/Chinonsystemen^{13,14} sowie Ferrocen¹² entwickelten aus Wasserstoffperoxid deutlich Sauerstoff. Besonders stark katalysierte das $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -haltige Tonmineral Nontronit die Peroxidzersetzung.

Stärker konzentrierte Wasserstoffperoxidlösung oder lange Einwirkung auch verdünnter Lösung greifen jedoch die meisten organischen Redoxite mehr oder weniger stark irreversibel an.

Katalytische Zersetzung am OH^- -Anionenaustauscher

Verdünnte Wasserstoffperoxidlösungen zersetzen sich am festen OH^- -Anionenaustauscher katalytisch.⁹ Dabei erwärmt sich die Lösung mehr oder weniger stark.

Im Gegensatz zur entsprechenden Hydroxidlösung verunreinigt die Festbase die Lösung nicht. Die OH^- -Ionen können in salzfreier Lösung das Austauschergerüst nicht verlassen. Daher kann die Reaktion auch in einem sehr großen Lösungsvolumen an einer relativ sehr kleinen, aber hoch konzentrierten Menge OH^- -Ionen ortsgebunden ablaufen. Normaler Säulenbetrieb wird allerdings durch die starke Gasentwicklung unmöglich.

Die Anordnungen Abb. 3 und 4 zeigen Möglichkeiten auf, den entwickelten Sauerstoff abzuleiten. Sie erlauben einen angenäherten quasi-Säulenbetrieb mit aufgewirbelter Schicht. Die Hauptmenge Peroxid soll bereits im oberen Säulenteil zersetzt werden. Das untere Drittel bleibt als Reserve zur Entfernung gelegentlich durchbrechender Peroxidspuren verfügbar. Ein solches Vordringen der Peroxidfront in der Säule ist am Ausbleichen der rotbraunen Farbe des OH^- -Lewatit M 600 oder, noch empfindlicher, durch beginnende Gasentwicklung zu erkennen.

Als Beispiel bringt Abb. 9 die Durchbruchskurve für 1M Wasserstoffperoxidlösung. Der Versuch dauerte vier Wochen, zeitweise war der Durchlauf verlangsamt oder ganz unterbrochen. Die nutzbare Durchbruchkapazität dieser OH^- -Anionenaustauschersäule betrug etwa 370,2 mEq $\text{H}_2\text{O}_2/\text{g}$. Das entspricht formal dem 128-fachen derjenigen des Sulfit-Anionenaustauschers.

Ähnlich dem OH^- -Anionenaustauscher wirken auch mit $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ und ganz besonders mit $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ belegte Ionenaustauscher. Dagegen blieb eine Beladung

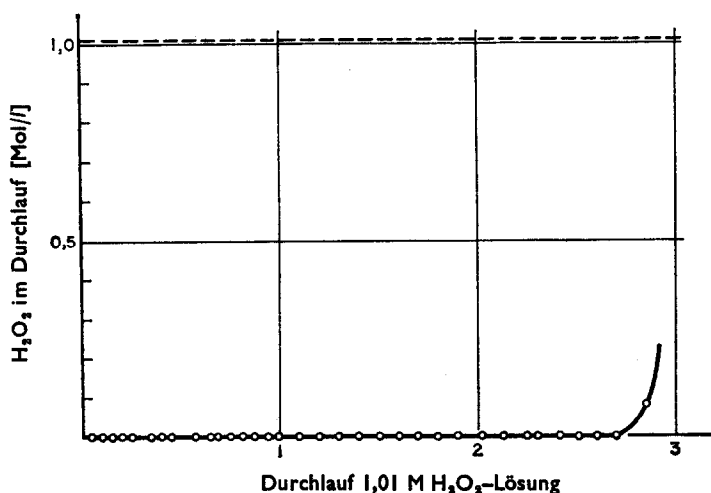


ABB. 9.—Katalytische Zersetzung von 1,01M Wasserstoffperoxid an OH^- -Lewatit M 600 im quasi-Säulenbetrieb.

20 g Cl⁻-Lewatit M 600 (0,6–0,75 mm, 22,6% Feuchtigkeit) in OH^- -Form übergeführt; bei 20–23°C mit 1 ml/min, jedoch mit Unterbrechungen, filtriert. Säule nach Abb. 4.

mit H^+ , Na^+ oder Cu^{2+} ohne sichtbare Wirkung. Zum Beispiel fanden sich im Durchlauf einer Säule mit 9 g Lewatit S 100 von aufgegebenen 53,9 mEq Wasserstoffperoxid in der angegebenen Reihenfolge der Beladungen 53,7; 53,8 und 53,3 mEq wieder.

DISKUSSION

Vorliegende Arbeit zeigt die Vorteile von einfachen Redox-Ionenaustauschern mit nur irreversibel oxydierbaren Anionen bei der Reduktion ungeladener Moleküle in salzfreier oder salzärmer Lösung. Während Redoxite durch irreversibel Oxydation langsam zerstört werden, ist das Ionenaustauschergerüst relativ stabil, einfach zugänglich und leicht regenerierbar. Günstig sind Redoxsysteme, welche bei der Oxydation indifferente Anionen wie Sulfat ergeben und bei geringfügiger Elution nicht stören.

Die Entfernung von Wasserstoffperoxid durch Reduktion zu Wasser gelingt besonders rasch am Dithionit-Anionenaustauscher. Auch geringe Sauerstoffspuren werden noch erfaßt. Dithionit hat jedoch den Nachteil eines unübersichtlichen Reaktionsmechanismus, einer Verdoppelung der Anionenladung während der Oxydation und dadurch Elution von Sulfit oder Sulfat. Diese kann bei nur teilweiser Beladung des Anionenaustauschers von diesem selbst, sonst aber durch eine nachgeschaltete Säule mit OH^- -Anionenaustauscher entfernt werden. Für andere Zwecke

stört die Verunreinigung der Lösung durch Sulfat oder Schwefelsäure jedoch häufig nicht.

Demgegenüber hat der schon von Austerweil²⁰ zur Entfernung von gelöstem Luftsauerstoff erwähnte Sulfit-Anionenaustauscher den Vorteil eines einfacheren Mechanismus und konstanter Anionenladung. Die Lösung wird nicht verunreinigt. Der Sulfit-Anionenaustauscher ist unter Luftsabschluß sehr beständig. Die Grenzen seiner Anwendbarkeit (pH 4,5 bis 7) sind durch die Stabilität von Sulfit einerseits und beginnende Selbstzersetzung des Peroxides andererseits bedingt.

Besondere Bedeutung hat eine halbkontinuierliche und automatische Reduktion des Wasserstoffperoxides am Sulfit-Anionenaustauscher, wenn sie mit einer Vollsättigung an Ionenaustauschern gekoppelt werden kann. Zum Schutz vor eventuellen Spurenverunreinigungen der behandelten Lösung wird man eine kleine OH⁻- und H⁺-Ionenaustauschersäule nachschalten. Eine wichtige mögliche Anwendung wäre der einer Radiolyse ausgesetzte Kühlwasserkreislauf entsprechender Atomreaktoren.

Hohe Peroxidkonzentrationen erfordern beim Reduktionsverfahren häufige Regenerationen. Hier erreichte die halbkontinuierliche Zersetzung am OH⁻-Anionenaustauscher den etwa 130-fachen Umsatz. Die Lösung darf allerdings keine Salzsäuren enthalten. Diese tauschen OH⁻-Ionen aus und blockieren dadurch den Katalysator. Außerdem katalysieren Eisenspuren den oxydativen Angriff des Ionenaustauschergerüsts ungewöhnlich stark.⁹

Die Arbeit wurde im Jahre 1959 ausgeführt. Wir danken für materielle Unterstützung vielfach dem Herrn Bundesminister für wissenschaftliche Forschung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie Herrn Dir. Dr. W. Hage von den Farbenfabriken Bayer in Leverkusen.

Summary—Hydrogen peroxide can be removed semi-continuously from aqueous solution by reduction on an anion-exchange resin in the dithionite or sulphite form, or by catalytic decomposition on a resin in the OH⁻-form. Simple column arrangements suitable for this purpose providing for exclusion of air, and for quasi-column operation when the resin is vigorously agitated by the evolution of considerable amounts of gas, are described.

Résumé—L'eau oxygénée peut être éliminée de manière semi continue d'une solution aqueuse par réduction sur une résine échangeuse d'anions sous la forme dithionite ou sulfite, ou par décomposition catalytique sur une résine sous forme OH⁻. On décrit des dispositifs de colonne simples convenant à cette fin, prévoyant l'exclusion de l'air et l'opération pratique en colonne lorsque la résine est vigoureusement agitée par le dégagement de quantités considérables de gaz.

LITERATUR

1. W. Machu, *Das Wasserstoffperoxid und die Perverbindungen*, Springer-Verlag, Wien, 1951.
2. W. C. Schumb, C. N. Scatterfield und R. L. Wentworth, *Hydrogen Peroxide*, Reinhold, New York, 1955.
3. T. Bersin, *Ion Exchangers in Organic and Biochemistry*, eds. C. Calmon and T. R. E. Kressman, Interscience, New York, 1957.
4. C. Overberger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77, 3675.
5. G. Charlot, D. Bezier und J. Courtot, *Constantes Selectionnees Potentiels d'Oxydo-Reduction*, Pergamon Press, Paris, 1958.
6. W. M. Latimer, *Oxidation Potentials*, 2nd Ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1952.
7. K. J. Vetter, *Elektrochemische Kinetik*, Springer-Verlag, Berlin, 1961.
8. M. G. Evans und N. Uri, *Trans. Faraday Soc.*, 1949, 45, 224.
9. B. Sansoni, O. Sigmund, E. Bauer, W. Wiegand und L. Perera, *Angew. Chem.*, 1961, 73, 763.

10. E. Blasius, *Chromatographische Methoden in der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, unter besonderer Berücksichtigung der Ionenaustauscher*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1958.
11. B. Sansoni, *Neue chemische Arbeitsmethoden durch heterogene Reaktionen: Redoxaustauscher und numerometrische Titration*, Verlag UNI-Druck, München, 1968.
12. S. Fisher und R. Kunin, *Anal. Chem.*, 1955, **27**, 1191.
13. B. Sansoni, *Diss.*, Univ. München, 1956.
14. O. Sigmund, *Diss.*, Univ. Marburg/Lahn, 1963.
15. I. M. Kolthoff, *Z. Anal. Chem.*, 1921, **60**, 400.
16. J. Heyrovský und P. Zuman, *Einführung in die praktische Polarographie*. VEB-Verlag Technik, Berlin, 1959.
17. B. Sansoni, in *Anomalien bei Ionenaustauschvorgängen*, 1961, Akademie Verlag, Berlin, 1962.
18. O. Samuelson, *Ion Exchangers in Analytical Chemistry*, Almquist und Wiksell, Stockholm, 1952.
19. B. Sansoni und O. Sigmund, *Angew. Chem.*, 1961, **73**, 299.
20. G. V. Austerweil, *Franz. Patent Nr. 855849* (1940).