

Richard Reding

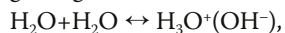
Addendum

zu Reding R [CHAZ (2019) 20: 533–538]

Der chemische Herstellungsprozess hypochloriger Säure

Bei der chemischen Herstellung hypochloriger Säure entstehen erhebliche technische Probleme, die durch die Hydrolyse des Chlors und der damit verbundenen Wärmeentwicklung ausgelöst werden. Hypochlorite sind aber gegen höhere Temperaturen empfindlich, außerdem bilden Hypochloritlösungen auch Chlorate. Um die Probleme bei der Herstellung zu umgehen und die Lösung zu stabilisieren, wurde ein altes Verfahren der elektrochemischen Aktivierung (ECA) neu aufgegriffen und stark verbessert. Das Prinzip der Anlage nach Weber → Abbildung 1 [13].

Wie bei der Elektrolyse findet auch bei der elektrochemischen Aktivierung (ECA) an der Anode (d.h. an der positiv geladenen Elektrode) eine Oxidation statt, während an der Katode (d.h. an der negativ geladenen Elektrode) eine Reduktion erfolgt. Ausgangspunkt ist für den Prozess ist das Hydrolysegleichgewicht des Wassers [17]:



(Na⁺) (Cl⁻) (H₃O⁺) (OH⁻) liegen dabei als Ionen vor, die von Hydrathüllen umgeben sind und bei der Elektrolyse verändert werden. Beim Einsatz einer verdünnten Neutralsalzlösung, wie Natriumchloridlösung (reines Kochsalz), wird an der Katode gemäß der nachfolgenden Reaktionsgleichung (1) vornehmlich Wasserstoff erzeugt:

Katode

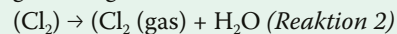
$2(\text{H}_2\text{O}^+) + 2e \rightarrow (\text{H}_2) + 2\text{H}_2\text{O}$. (H₂) entweicht als gasförmiger Wasserstoff, der nach Ausgasen aus der Lösung z.B. aus dem Katodenraum des Reaktors abgeführt wird. Aufgrund der reduzierenden Wirkung von elementarem Wasserstoff kann sich hier kein Hypochlorit bilden. Na-Ionen bleiben in der Lösung zurück.

Anode

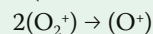
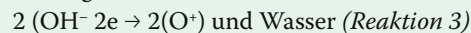
Mithilfe der anodischen Oxidation wird unterchlorige Säure über das Zwischenprodukt Chlorgas gebildet. Chlorgas entsteht durch Entzug von Elektronen (Oxidation) von Chloranionen (Cl⁻)

Reaktion des Chlors: $2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow (\text{Cl}_2)$ (Reaktion 1)

Das in Wasser gelöste Chlorgas entweicht als gasförmiges Chlor:



Die OH-Ionen (Hydroxyl) werden nur nach Anstieg der Konzentration entladen:



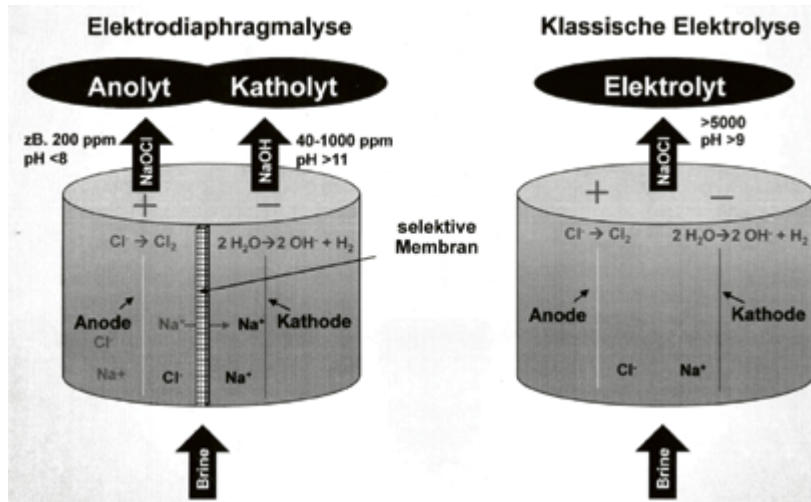
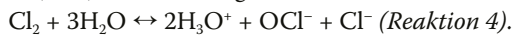
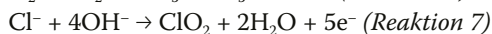


Abbildung 1_Aufbau einer ECA-Anlage

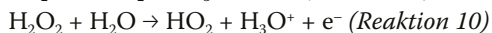
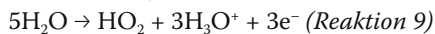
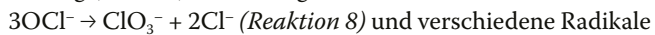
An der Anode werden gemäß der angeführten Reaktionsgleichungen (2) und (3) insbesondere die chemischen Oxidationsmittel Sauerstoff (O_2) und Chlor (Cl_2) gebildet, die zur Desinfektion von Wasser wirksam sind. Chlor wiederum dissoziiert in Wasser entsprechend der nachfolgenden Gleichgewichtsreaktion (4) in Hypochloritionen (OCl^-) und Chloridionen (Cl^-), die sich wiederum mit einem geeigneten Kation, z. B. Na^+ aus dem Elektrolyt, oder mit einem Proton bzw. einem H_3O^+ -Ion zu dem entsprechenden (Natriumsalz bzw. zu der entsprechenden Säure, d. h. zu hypochloriger Säure (HClO) und Chlorwasserstoff bzw. verdünnter Salzsäure (HCl) zusammenlagern können:



Ferner können aus den genannten, an der Anode gebildeten Stoffen durch Sekundärreaktionen weitere erzeugt werden, die ebenfalls im Hinblick auf eine Desinfektion von Wasser wirksam sind. Hierbei handelt es sich insbesondere um Wasserstoffperoxid (H_2O_2 /Reaktionsgleichung 5), Ozon (Reaktionsgleichung 6) und Chlordioxid (7), Chlorat (8).



Hypochlorit (OCl^-) ist metastabil und kann in Abhängigkeit von Konzentration/Temperatur zu Chlorat und Chlorid in Lösung (Wasser) weiter reagieren.



Ausgleich durch die Membran. Theoretisch dürfte kein Ionenaustausch durch die Membran erfolgen. Dies hängt aber von der Güte und den Eigenschaften des Membranmaterials ab – so können spezielle Membranmaterialien bestimmte Ionen durchlassen.

Ausbeute an HOCl. Man kann die Ausbeute an NaOCl steigern, indem man der Lösung im Anodenraum eine Pufferlösung zusetzt, etwa Natriumbicarbonat (Natron) oder Natriumcarbonat (Soda) oder eine Mischung von beiden, um einen bestimmten pH-Wert anzusteuern.

Stabilität von NaOCl. Natriumhypochlorit ist instabil und zerfällt schon durch die Einwirkung von Licht. NaOCl reagiert normalerweise basisch und kann organische Verunreinigungen durch Verseifung bzw. Denaturierung und anschließender Hydrolyse beseitigen. Durch Protonierung von OCl^- (Anion) entsteht mit ECA hypochlorige Säure, die sich durch Bleich- und Desinfektionswirkung auszeichnet.

Eine weitere Wirkung resultiert aus dem Zerfall der hypochlorigen Säure zu Salzsäure und reaktivem Singulett-Sauerstoff. Letzterer wirkt sehr stark oxidierend.

Bedeutung des pH-Werts (*Aus dem Internet EU-Katalog der Chemikalien entnommen): Die Wirkung wässriger NaOCl -Lösung beruht wesentlich auf der hohen Oxidationskraft verschiedener Chlorspezies, die in einem pH-Wert-abhängigen Gleichgewicht stehen.

Im pH-Bereich >7,5 liegen in Lösung überwiegend Hypochlorit-Ionen vor, bei pH >11 besteht die Tendenz zur Disproportionierung in Chlorat und Chlorid. Im pH-Bereich <7,5–2 dominiert undissoziierte hypochlorige Säure, die eine noch höhere Oxidationskraft als das Hypochlorit-Ion und Chlorgas besitzt. Ab pH <4 liegt hypochlorige Säure im Gleichgewicht mit gelöstem Chlor vor, ab pH <2 überwiegt der Chlorgehalt. Handelsüblich sind bis zu 15%-ige NaOCl -Lösungen mit einem pH >11.

Erfahrungen zur lokalen Wirkung betreffen insbesondere die als Haushaltschemikalie (Reinigungs- und Bleichmittel „Chlorex“) genutzten etwa fünfprozentigen Lösungen.

Anwendung. Die ECA-Technik, auch Elektrodiaphragmalyse, war zunächst zur Trinkwasserdesinfektion gedacht, wurde aber auch als eigenständiges Desinfektionsmittel verwendet. Weber hat neben der Möglichkeit des Einsatzes in der Lebensmittelindustrie weitere Informationen geliefert, wie [18, 19]:

- ② Die Technik der Elektrodiaphragmalyse besteht seit 1896.
- ② Ab 2000: Entwicklung leistungsfähiger Membranen und Optimierung der Elektrolyse-Generatoren.
- ② Inzwischen gibt es viele Anwendungen, Veröffentlichungen und eine steigende Zahl von Patentanmeldungen.
- ② In-situ-Elektrolyse-Verfahren sind heute in verschiedenen Branchen weltweit im Einsatz.
- ② Die durch Elektrolyse erzeugte Dekontaminationswirkung – hypochlorige Säure, HOCl – steht im Wettbewerb mit anderen Substanzen, etwa Natriumhypochlorid (Salz).

Basierend auf der Weiterentwicklung des ECA-Verfahrens in der Industrie fand die so produzierte unterchlorige Säure schließlich Anwendung als Antiseptikum. Die Produkte in Industrie und Medizin sind identisch! Der Hinweis in den Werbeprospekten: Mit der „Kraft des Wassers“ unterstreicht dies nachdrücklich.

Anmerkungen des Autors bei der Korrektur

Während der Drucklegung erschien von Kramer et al. die Konsensuserklärung Antiseptika in der Zeitschrift *Wundmanagement* als Supplement 1/2019. Dazu ist aus Autorensicht anzumerken:

1. Die Fassung unterscheidet sich hinsichtlich hypochloriger Säure kaum von der Konsensuserklärung 2018 und anderen Mitteilungen.

2. Die in der Tabelle 8 aufgeführten randomisierten kontrollierten Studien sind vorwiegend klinische Berichte aus den Jahren 2007 und 2010. Die zitierte Arbeit aus 2005 beschreibt die Anwendung von *Dermacyn* bei Verbrennungen im Kindesalter. Zum Einsatz von Antiseptika bei chronischen Wunden bei Diabetikern lassen sich randomisierte klinische Studien kaum realisieren. Die Gründe dafür sind vielfältig und kompliziert. Entscheidend für den Wundverlauf sind und bleiben die Stoffwechselführung und das Vorliegen/Nichtvorliegen einer diabetischen Angiopathie und Neuropathie. Im Forschungsprojekt des Diabeteskompetenzzentrums in Karlsburg/Greifswald wird am Beispiel des diabetischen Fußsyndroms die Früherkennung und Behandlung der bakteriellen Infektion durch Antibiotika überprüft. Antiseptika spielen dabei keine Rolle.

Die Schwierigkeiten einer randomisierten klinischen Studie bei Anwendung von Antiseptika trifft auch für die diffuse Peritonitis zu, weil es nahezu unmöglich ist, eine entsprechende Anzahl vergleichbarer Patientengruppen zu finden. In der Arbeit von Garg et al. [21] werden von 100 Patienten, vorwiegend mit einer Perforation im oberen Magen-Darm-Trakt, je zur Hälfte in eine Kontroll- und Studiengruppe aufgeteilt, wobei neben der antibiotischen Abschirmung in beiden Grup-

pen bei einer die Bauchhöhle nur mit zwei Liter Kochsalz, bei der anderen zusätzlich mit 100 Milliliter „super-oxidized solution“, gespült und die eingebrachten Drainagen kurzfristig abgeklemmt werden. Es gibt keine Angabe zur Konzentration dieser Lösung und die antibiotische Abschirmung in beiden Gruppen bleibt für den weiteren Verlauf der chirurgischen Infektion unberücksichtigt. Kritisch muss man auch hinzufügen, dass die Probleme der diffusen Peritonitis mehr im unteren (Kolon-Rektum) als vom oberen Magen-Darm-Trakt (Magen, Duodenum, Dünndarm) bestehen. Das trifft auch für die Rate der Wundinfektionen zu. Antiseptika bleiben ein Adjuvans und beeinflussen die Heilung der infizierten Wunde nicht. Stillschweigend wird der positive Spüleffekt einer Flüssigkeit in Kauf genommen und dem jeweiligen Antiseptikum zugeordnet.

3. Es ist weiterhin bemerkenswert, dass sich das Wundmanagement scheinbar auf die Frage der Besiedlung und Bekämpfung von Wunderregern konzentriert und die dafür zuständigen praktizierenden Ärzte nicht zu Wort kommen – unter den darüber zitierten Veröffentlichungen ist keine in einer deutschsprachigen Publikation erschienen ist und die Autoren zitieren sich zu 25 Prozent selbst.

4. Chirurgische Infektionen scheinen nach wie vor keine zentrale Aufmerksamkeit des Fachgebiets Chirurgie zu sein, obwohl ihre Folgen nicht nur den Patienten, sondern auch die Solidargemeinschaft besonders belasten.

Kramer A, Dissemond J, Willy C, et al (2019) Konsensus: Auswahl von Wundantiseptika – Aktualisierung des Expertenkonsensus 2018. *Wundmanagement* 13 (Suppl 1)