

Methoden zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs in Waschmitteln, die Perborat enthalten.

Von E. BOSSHARD und K. ZWICKY.

(Aus dem Technisch-Chemischen Laboratorium des Polytechnikums Zürich.)

(Eingeg. d. 23./4. 1910.)

Von Seifenpulvern, die durch einen Zusatz von Perboraten, meist Natriumperboraten, bleichende Eigenschaften erlangt haben, kommen zurzeit verschiedene in den Handel. Der Gehalt an aktivem Sauerstoff ist darin sehr wechselnd. Nach Analysen, die wir im Sommer 1909 vorgenommen haben, wiesen vier in Läden gekaufte Präparate dieser Art Gehalte von 0,17, 0,33, 1,41 und 1,56% aktiven Sauerstoff auf. Für die Wertbestimmung solcher Waschmittel ist sonach eine Bestimmung des Sauerstoffgehaltes unerlässlich.

Es ist naheliegend, hierfür die bekannte Wirkung der Peroxyde und Persalze auf Kaliumpermanganat zu benutzen, die, wie wir uns überzeugten, bei Perboraten richtige Zahlen ergibt. F. Fuhrmann (Seifensiederztg. 1909, 122) empfiehlt folgende Methode: 2 g des Waschpulvers werden mit 100 ccm warmem Wasser geschüttelt. Dazu fügt man 10 ccm Chloroform und 20 ccm verd. Schwefelsäure 1 : 6 und schüttelt. Nach dem Absetzen des Chloroforms titriert man mit $\frac{1}{10}$ -n. Permanganat bis zur bleibenden Rötung.

Da Chloroform von Permanganatlösung ziemlich stark angegriffen wird, ist zu erwarten, daß diese Methode zu hohe Resultate gibt. In einem selbst hergestellten Gemenge von gepulverter Kernseife mit Perborat von bekanntem Sauerstoffgehalt wurde in der Tat statt dem wirklichen Gehalt von 1,064% ein solcher von 1,18—1,32% aktivem Sauerstoff gefunden, in 6 verschiedenen Versuchen¹⁾. Läßt man das Chloroform weg und titriert gleich nach dem Zusatz von Schwefelsäure die von den ausgeschiedenen Fettsäuretröpfchen getriebene Flüssigkeit, so erhält man Werte, die der Wirklichkeit etwas näher kommen. In dem oben genannten Gemisch wurde so 1,12 und 1,17% Sauerstoff gefunden, statt 1,064%¹⁾. In einem anderen Gemisch, das 2,86% Sauerstoff enthielt, fanden wir auf diese Weise 2,56 und 2,60%. Wenn man in der Wärme (bei 70°) titrierte, stieg der Permanganatverbrauch, bis er schließlich einem Gehalt von 2,95% Sauerstoff entsprach.

Enthält das Waschmittel andere auf Permanganat wirkende Stoffe, so werden die Resultate dieser Methode ganz unzuverlässig. Bei einem Präparat des Handels, das stark parfümiert war, und das nach der später zu erörternden gasvolu-

metrischen Analyse 0,17% Sauerstoff enthielt, fanden wir durch Titration mit Permanganat (ohne Chloroform) 0,28 bis 0,32%.

Aus diesen, wie aus einer Reihe anderer Versuche, deren Einzelaufzählung wir hier unterlassen²⁾, ergibt sich, daß die Titration der Waschmittel mittels Permanganat nur unter bestimmten Voraussetzungen annähernd brauchbare Resultate liefert, also im allgemeinen zu verwerfen ist.

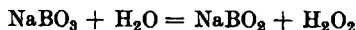
Eine zweite, ebenfalls von F. Fuhrmann, (Seifensiederztg. 1909, 122) angegebene Methode beruht auf der oxydierenden Wirkung der Perborate auf Ferrosulfatlösungen. Man soll 1 g des Waschpulvers mit 200 ccm Wasser, 10 ccm Schwefelsäure (1 : 2) und einem Überschuß von titrierter Ferroammoniumsulfatlösung eine halbe Stunde lang im Kohlensäurestrom bei aufgesetztem Bunsenventil schwach kochen. Nach dem Erkalten im Kohlensäurestrom soll man das unverändert gebliebene Ferrosalz mit Permanganat zurücktitrieren. Die ausgeschiedenen Fettsäuren sollen dabei diese Titration nicht merklich stören.

Ein von M. Isler nach dieser Vorschrift mit reinem Perborat ausgeführter Versuch ergab 10,49% Sauerstoff statt 10,64%. Als statt des umständlichen Durchleitens von Kohlensäuregas nur eine Füllung des Ventilkolbens mit Kohlensäure durch Zusatz von Natriumbicarbonat zur sauren Flüssigkeit vorgenommen wurde, erhielt M. Isler in 14 Versuchen mit dem gleichen Perborat Resultate, die von 9,32 bis 10,64% schwankten, im Mittel 10,02% (statt 10,64%), also erheblich zu wenig.

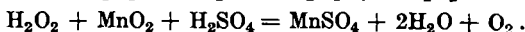
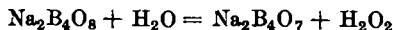
Zwei Versuche mit einem selbst hergestellten Perboratseifengemisch, das 1,064% aktiven Sauerstoff enthielt, ergaben nach der Methode mit Kohlensäurestrom 0,85 und 0,97%.

Auch diese „Ferrosulfatmethode“ erscheint sonach für genaue Bestimmungen nicht geeignet.

Viel bessere Ergebnisse erhielten wir durch Messung des aus einer gewogenen Menge Perborat oder Waschmittel entwickelten Sauerstoffvolumens. Dieses kann frei gemacht werden durch Einwirkung von Kaliumpermanganat oder von Braunstein, gemäß folgenden Gleichungen:



oder



Die Hälfte des entwickelten Sauerstoffs entstammt sonach dem Wasserstoffsuperoxyd, also dem aktiven Sauerstoff des Perborats. 32 g Gesamtsauerstoff entsprechen 16 g = 22 400 ccm aktivem Sauerstoff von 0° und 760 mm Druck. Ist das bei einer Analyse entwickelte Sauerstoffvolumen im Normal-

¹⁾ Diese Versuche wurden von Herrn M. Isler ausgeführt.

²⁾ Sie sollen später an anderem Orte veröffentlicht werden.

zustand = b ccm, so enthalten a g der angewandten Substanz = $\frac{16 \cdot b}{224 \cdot a}$ Prozente aktiven Sauerstoff.

Für die Analyse von Substanzen die bei dieser Behandlung mit Schwefelsäure und Braunstein kein anderes Gas entwickeln als Sauerstoff, kann die Zersetzung in einem Erlenmeyerkölbchen von etwa 100 ccm Inhalt vorgenommen werden. Man wägt in das trockene Kölbchen die zu untersuchende Substanz ab und mischt im Kölbchen mit ungefähr der dreifachen Menge fein gepulvertem, vorher mit verd. Schwefelsäure ausgekocht (zur Entfernung von Kohlensäure) Braunstein. Dann stellt man ein kleines mit verd. Schwefelsäure (1 : 10) gefülltes Reagenrohr in das Kölbchen. Das Kölbchen wird nun mit einem durchbohrten Kautschukstopfen versehen und durch ein Capillarrohr mit der oberen Öffnung einer leeren Gasbürette verbunden. Am unteren Ende der Bürette ist durch einen Gummischlauch eine mit Wasser gefüllte Niveauflasche angesetzt (vgl. die Figur). Man stellt das Wasser in Bürette und Niveauflasche auf gleiche Höhe und schließt das Verbindungsrohr zwischen Kölbchen und Bürette, füllt nun diese mit Wasser und stellt dann die Verbindung mit dem Kölbchen wieder her. Durch Senken der Niveauflasche h wird im Apparat etwas Unterdruck erzeugt. Durch Neigen des Kölbchens läßt man die Schwefelsäure zu dem Gemenge von Substanz und Braunstein fließen, worauf sofort die Sauerstoffentwicklung beginnt. Nach mehrmaligem Umschwenken ist sie beendet. Man liest nach 5–10 Minuten das Gasvolumen in bekannter Weise ab, nachdem man es durch Gleichstellung des Wasserspiegels in Niveauflasche und Bürette auf den äußeren Atmosphärendruck gebracht hat.

Wenn durch Schwefelsäure aus der Substanz neben Sauerstoff noch Kohlendioxyd entwickelt wird, wie es bei den meisten Waschpulvern infolge ihres Sodagehaltes der Fall sein wird, so muß das ganze Gasvolumen in die Bürette übergeführt und dort durch Natronlauge von seinem Kohlensäuregehalt befreit werden.

Wir benutzen dazu die in der Figur (S. 1155) abgebildete Zusammenstellung. Der Gasinhalt des Kölbchens c wird durch Einfließenlassen von Wasser aus einer Bürette oder durch Auswägen mit Wasser ein für allemal gemessen. Er soll ungefähr 50 ccm betragen.

Die Substanz wird in den Trichter a eingewogen und darin mit wenig Wasser angerührt. Durch Senken von h stellt man in c und f Minderdruck her und läßt nun die Substanz vorsichtig in c einfließen, ohne daß Luft mit eintritt. Der Trichter wird einmal mit geringen Mengen Wasser nachgespült. Substanzen, die sich schwer durch die Bohrung des Hahnes b einführen lassen, kann man auch geradezu in c einwägen. Dadurch wird aus dem Kölbchen eine entsprechende Menge Luft verdrängt, die meist sehr gering sein wird, so daß kein erheblicher Fehler entsteht. Man kann aber diese Luftmenge auch annähernd in Rechnung ziehen, indem man für jedes Gramm Substanz 0,5 ccm vom Luftinhalt des Kölbchens abzieht.

Man läßt nun aus dem Trichter a etwa 25 ccm verd. Schwefelsäure (1 : 10) vorsichtig einfließen,

in der gepulverter Braunstein aufgeschwemmt ist. Es darf auch dabei keine Luft mit eintreten. Wenn die Gasentwicklung nachläßt, wird sie durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt. Man treibt dann durch Eingießen von Wasser durch a das ganze Gasvolumen in die Bürette f hinüber.

Zur Absorption der Kohlensäure aus dem Gasgemenge läßt man durch d Natronlauge (1 : 2) in die Bürette einfließen, bis das Gasvolumen sich nicht mehr vermindert. Ist sehr viel Kohlensäure vorhanden, so kann man auch geradezu Natronlauge als Sperrflüssigkeit verwenden.

Wenn das Gas die Temperatur der Außenluft angenommen hat, wird es gemessen. Die Tension der Natronlauge, die bei der Messung zu berücksichtigen ist, kann auf rund vier Fünftel von der des Wassers angenommen werden.

Von dem erhaltenen Gasvolumen ist das Volumen des Kölbchens c abzuziehen und der Rest in bekannter Weise auf Normalzustand zu reduzieren.

Um die Genauigkeit der Methode zu prüfen, verwendeten wir zunächst Präparate von Natriumperborat, deren Gehalt an aktivem Sauerstoff gleichzeitig durch Titrieren mit Kaliumpermanganat bestimmt wurde. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

A. Versuche im Erlenmeyerkölbchen.

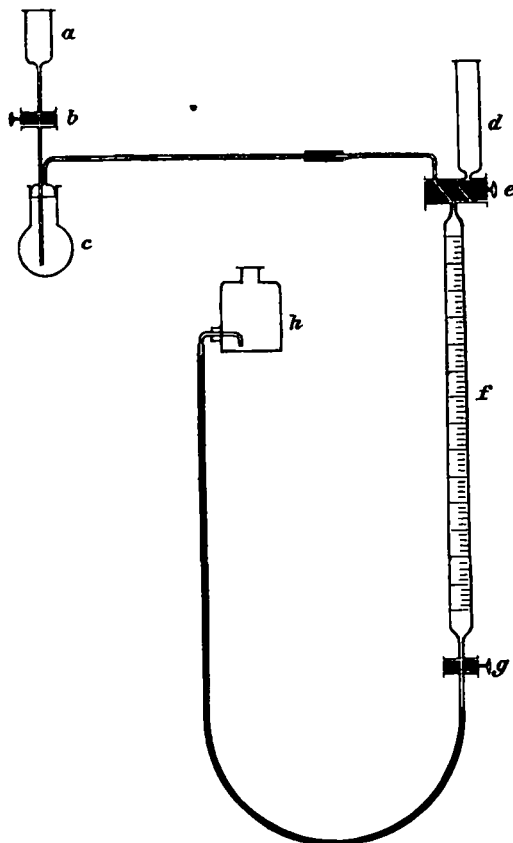
Angewandte Menge Perborat g	Entwickeltes Sauerstoffvolumen ccm, auf 0° und 760 mm red.	Prozente aktiver Sauerstoff			
		Aus dem Gasvolumen berechnet	Mittel	Durch Titration gefunden	Mittel
0,4130	50,00	8,65	8,81	8,76	
0,2242	27,89	8,88			
0,3580	44,40	8,86			
0,4273	51,97	8,69			
0,2866	35,95	8,96			
0,3401	48,02	10,09	10,085	9,81	9,87
0,4285	60,44	10,08		9,93	
0,1778	26,45	10,63		10,45	
0,1462	21,70	10,60		10,37	
0,4439	28,50	4,58		4,58	
0,2072	13,12	4,53	4,555	4,59	4,585
0,2476	14,92	4,30		4,17	
0,2824	16,90	4,28		4,14	
0,2755	19,03	4,93		4,99	
0,4114	28,61	4,96		5,10	

B. Versuche im Rundkölbchen mit eingeschliffenem Stopfen (wie Figur).

0,1790	21,8	8,70	8,76
0,1325	16,3	8,79	
0,2091	25,6	8,73	
0,1227	15,0	8,73	
0,1304	16,2	8,88	
0,2467	30,3	8,77	

Eine weitere Reihe von Analysen führten wir aus mit selbst hergestellten Mischungen gewogener Mengen von Seifenpulver, Soda und analysiertem Perborat, deren Gehalt an aktivem Sauerstoff also genau bekannt war. Die Ergebnisse sind:

Angewandte Menge Sub- stanz	Entwickeltes Sauerstoff- volumen (reduziert)	Prozente aktiver Sauerstoff	
		Aus dem Gas- volumen	Aus der Zu- sammensetzung berechnet
g			
0,2229	4,38	1,40	1,56
0,2254	4,65	1,47	1,56
0,5100	10,60	1,48	1,56
0,2656	14,80	3,98	4,12



Ferner wurden einige dem Kleinhandel entnommene Waschmittel vergleichsweise gasvolumetrisch und titrimetrisch (mit Permanganat) untersucht:

	Prozente aktiver Sauerstoff gefunden		
	gasvolumetrisch	durch Titration	berechnet
Präparat A (parfümiert)	0,17	0,30	
Präparat B.	1,42	0,92	
Präparat C.	0,33	0,20	
Präparat D (selbst bereitet)	2,85	2,60	2,86

Nach diesen Ergebnissen dürfen wir wohl die gasvolumetrische Methode als die zurzeit zuverlässigste für die Bestimmung des Gehaltes an aktivem Sauerstoff in Waschmitteln und in Perboraten bezeichnen. Bei Benutzung der bekannten Tabellen zur Umrechnung der abgelesenen Gasvolumina auf den Normalzustand ist die Zeitdauer einer gasvolumetrischen Analyse auch nicht größer als die einer Titration mit Permanganat. [A. 94.]

Fortschritte der physiologischen Chemie im Jahre 1909.

Von H. LIEBERMANN.

(Eingeg. 2/5. 1910.)

Stoffwechsel. E. Abderhalden, E. Messner und H. Windrath¹⁾ zeigen, daß bei einmonatlicher Verfütterung von Eiweiß, welches durch sukzessive Einwirkung von Magen-, Pankreas- und Darmsaft möglichst tief abgebaut war, an Hunde ohne Kohlehydratzusatz nicht nur Stickstoffgleichgewicht, sondern auch N-Ansatz und Vermehrung des Körpergewichts eintrat. Als aber²⁾ ein vollständig abgebautes Eiweiß verfüttert wurde, aus dem eine Aminosäure — Tryptophan — entfernt war, konnte damit der N-Stoffwechsel der Versuchstiere nicht bestritten werden. Zusatz von Tryptophan vermochte wieder Stickstoffgleichgewicht herzustellen. — Auch der menschliche Organismus³⁾ scheint mit abgebautem Fleisch seinen ganzen Stickstoffbedarf decken zu können.

O. Cohnheims Versuche über Eiweißresorption⁴⁾, die an isolierten überlebenden Därmen von Fischen angestellt waren, ergaben, daß Glykoll und Tyrosin beim Passieren der Darmwand desamidiert werden.

L. Michauds Beitrag zur Kenntnis des physiologischen Eiweißminimums⁵⁾ spricht für die Annahme, daß der Organismus zum Aufbau des artigen Eiweißes eine Auswahl aus den ihm mit der Nahrung zugeführten Bausteinen des Eiweißes treffen muß.

Über den Einfluß der Pepsin- und Salzsäuremengen auf die Intensität der Verdauung, speziell bei Abwesenheit freier Salzsäure berichtet J. Schütz⁶⁾.

Sv. Arrhenius⁷⁾ versuchte, auf Grund der von London und seinen Mitarbeitern gewonnenen Ergebnisse über Verdauung und Resorption quantitative Gesetzmäßigkeiten abzuleiten. Die wichtigsten sind die folgenden: Die totale abgesonderte Magensaftmenge ist der zugeführten Nahrung proportional, bei gleicher Art von Nahrung. Die Zeit der Verdauung ist annähernd der Quadratwurzel der Nahrungsmenge proportional. Die Absonderung der Pankreasdrüse und der Galle scheint nach ähnlichen Gesetzen wie die Magensaftabsonderung zu verlaufen.

E. Abderhalden, E. London und A. Schittenhelm⁸⁾ konnten in ihrer Untersuchung über den Nucleinstoffwechsel des Hundes bei Ausschaltung der Leber durch Anlegung einer Eckischen Fistel feststellen, daß die Umsetzung der Nucleinbasen, sowie die Desamidierung und Oxydation der Purinbasen vollkommen ungestört vor sich geht. Dagegen tritt als Folge der Leberausschaltung eine Störung der Umsetzung von Harnsäure in Allantoin auf. Da aber auch beim Eck-

¹⁾ Z. physiol. Chem. **59**, 35.

²⁾ Z. physiol. Chem. **61**, 194.

³⁾ Z. physiol. Chem. **63**, 215.

⁴⁾ Z. physiol. Chem. **59**, 239; **61**, 189.

⁵⁾ Z. physiol. Chem. **59**, 405.

⁶⁾ Biochem. Z. **22**, 33.

⁷⁾ Z. physiol. Chem. **63**, 323.

⁸⁾ Z. physiol. Chem. **61**, 413.