

Zur Bestimmung des Säuregehalts im Wasserstoffsuperoxyd.

VON LOTHAR WÖHLER und W. FREY.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der technischen Hochschule Karlsruhe i. B.

(Eingeg. 21./11. 1910.)

Den Lösungen von Hydroperoxyd wird zur Erhöhung ihrer Stabilität eine kleine Menge Säure hinzugefügt, soweit sie nicht von ihrer Darstellung her schon darin enthalten ist. Zumeist ist es Schwefelsäure oder Salzsäure, seltener Flußsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure, Phosphorsäure oder auch Borsäure. Im sog. officinellen Hydroperoxyd, von annähernd 2,5 bis 3% H_2O_2 , sollen nicht mehr als 0,02% H_2SO_4 bzw. 0,014% HCl sich befinden, da 100 ccm nach dem Ergänzungsbuch für die deutsche Pharmakopöe des deutschen Apothekervereins nicht mehr als 4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Alkali verbrauchen dürfen¹⁾. Die Bestimmung der Säure geschieht durch direkte Titration mit Alkali, wenn möglich unter Anwendung von Methylorange oder Kongorot als Indicator, nur bei Gegenwart von organischen oder sehr schwachen anorganischen Säuren mit Phenolphthalein. Die Angabe von O. S c h m a t o l l a²⁾, daß nur Kongorot als Indicator brauchbar sei, ist nicht zutreffend, Methylorange zeigt auch bei Anwendung von $\frac{1}{10}$ -n. Lösungen, wenn sie salzfrei sind, durchaus einen genügend scharfen Umschlag. Der größeren Deutlichkeit, nicht Empfindlichkeit gegen Alkali im Vergleich zu Methylorange³⁾ steht die Unbrauchbarkeit des Kongorots in heißen Lösungen entgegen und insbesondere bei Vorhandensein von schwachen Säuren, sowie die Notwendigkeit, in saurer Lösung titrieren, also Rücktitration vermeiden zu müssen.

Bei der Bearbeitung einer Hydroperoxydfrage hatten wir die Säure des Hydroperoxyds zu bestimmen und fanden dabei die auffallende Mitteilung von H. E n d e m a n n⁴⁾, wonach die direkte Titration der Säure im Hydroperoxyd mit Alkali in kalter Lösung unter Anwendung von Phenolphthalein ganz falsche Resultate geben soll, nur gerade den halben Säuregehalt als die Bestimmung nach Zerstörung des Hydroperoxyds durch Erwärmen mit überschüssigem Alkali, das dann mit Säure und Phenolphthalein zurücktitriert wird,

E. versetzt 50 ccm officinelles Hydroperoxyd in einer Platinschale mit 10–15 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Natron, erwärmt schwach, bis die Sauerstoffentwicklung aufhört, titriert nach dem Erkalten

mit $\frac{1}{5}$ -n. Salzsäure unter Anwendung von Phenolphthalein und verbraucht bei dieser Arbeitsweise für den Säuregehalt des Hydroperoxyds doppelt soviel Natron wie bei direkter Titration in der Kälte.

E n d e m a n n nimmt an, daß beim Zusatz von Alkali zu Hydroperoxyd primär Na_2O_2 — in der Abhandlung und ebenso im Referat des Chem. Zentralbl. steht, wohl als Druckfehler, NaO_2 — sekundär NaOOH neben NaOH entsteht, und ersteres auf Phenolphthalein nicht reagiert. Abgesehen davon, daß man dadurch nicht die Hälfte der Acidität des Hydroperoxyds, wie E n d e m a n n gefunden hat, sondern im Gegenteil mehr finden würde, ist diese Annahme nicht nur durch nachstehende Versuche, sondern schon durch J. T a f e⁵⁾ der das Natrihydroxyd NaOOH zuerst beschrieben und acidimetrisch bestimmt hat, widerlegt worden.

Wir haben deshalb die in ihrem vollen Ergebnis schwer zu deutenden Versuche E n d e m a n n s wiederholt und können dieselben keineswegs bestätigen. Wir haben im Gegenteil gefunden, daß sich die Säure im Wasserstoffsuperoxyd durch $\frac{1}{10}$ -n. Alkali bequem und sehr genau titrieren läßt mit Methylorange, aber auch ohne größeren Fehler bei Anwendung von Phenolphthalein als Indicator. Auch in der Kälte und ohne vorangegangene Zerstörung des Hydroperoxyds durch überschüssiges Alkali kann man mit Phenolphthalein arbeiten, wenn die Konzentration des Hydroperoxyds nicht größer als die des officinellen, also geringer als 2,5 bis 3% an H_2O_2 ist. Bei größeren Konzentrationen zeigt sich, wie längst bekannt ist, Hydroperoxyd als sehr schwache Säure gegen Phenolphthalein, so daß man das Wasserstoffsuperoxyd dann notwendig, wie bei der Titration mit Phenolphthalein auch jede andere schwache Säure, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff oder Blausäure, vorher entfernen muß. Die Mengen von Alkali, die durch geringprozentiges Hydroperoxyd als sehr schwache Säure hierbei absorbiert erscheinen, sind nur gering, so daß sie wesentlich nur durch den unscharfen Umschlag bei der Titration mit Säure merklich werden. Sie betragen bei Anwendung von je 25 ccm H_2O_2 -Lösung nach Hinzufügung von 25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Alkali und Rücktitration mit $\frac{1}{10}$ -n. Säure:

für 0,17 % ige H_2O_2 Lösung	0,19 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Alkali
„ 1 „ „ „	0,2 „ „ „
„ $1\frac{1}{2}$ „ „ „	0,25 „ „ „
„ 2 „ „ „	0,28 „ „ „
„ 3 „ „ „	0,38 „ „ „
„ 4 „ „ „	0,48 „ „ „
„ 5 „ „ „	0,55 „ „ „
„ 6 „ „ „	0,72 „ „ „

Aus den mitgeteilten Werten läßt sich die notwendige Korrektur leicht interpolieren. Bei geringerer

¹⁾ E. Schmidt, Lehrb. d. Pharm. Chem., 5. Aufl. (1906), S. 182.

²⁾ Pharm. Zeitung 1905, 641.

³⁾ Salm, Z. physik. Chem. 57, 501, Tabelle (1906).

⁴⁾ Diese Z. 22, 673 (1909); Chem. Zentralbl. 1909, II, 1670.

⁵⁾ Berl. Berichte 27, 2302 (1894).

Konzentration als 1% ist die gleichbleibende Differenz wesentlich auf Carbonatbildung zurückzuführen. Bei größerer Konzentration als 6% ist der Umschlag aber so unscharf, daß schon bei 10%iger Lösung die Rotfärbung des Phenolphthaleins vor dem Verbrauch der berechneten letzten 3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lösung fast völlig verschwunden ist, vollständig aber erst verschwindet nach Verbrauch von weiteren 1,5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure. Angewandt wurden jeweils vier Tropfen einer 1%igen alkoholischen Phenolphthaleinlösung.

Das aus Hydroperoxyd und Alkali entstehende Natrylhydrat ist nämlich durchaus, wie J. Tafel⁶⁾ beschreibt, stark alkalisch, aber begreiflicherweise eine etwas schwächere Base als Natron, verhält sich also ähnlich dem Ammoniak gegenüber Phenolphthalein und Methylorange, so daß letzteres noch eine scharfe Titration gestattet, nicht aber mehr Phenolphthalein. Während 2 ccm 30%iges Perhydrol 19 Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. Natron bis zur deutlich alkalischen Reaktion des Phenolphthaleins bedürfen, wird die Empfindlichkeit der Methylorange-färbung durch Hydroperoxyd nicht beeinflusst, so daß 2 ccm 30%iges Perhydrol nach Zusatz von Methylorange bereits durch einen Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. Natron stark gelb gefärbt werden.

Es ist deshalb weit ratsamer, die Titration unter Anwendung von Methylorange — 2 Tropfen einer 0,04%igen wässrigen Lösung — auszuführen, soweit die Stärke der vorhandenen Säure dies gestattet, also in den weitaus meisten Fällen, auch bei Gegenwart von Phosphorsäure, die sich als einbasische Säure dabei verhält. Bei Anwesenheit von organischen Säuren oder Borsäure, oder wenn man sonst Phenolphthalein verwenden muß, wird man unter Berücksichtigung der oben angeführten Zahlen dies tun, bzw. bei größeren Konzentrationen an Hydroperoxyd oder wo der Interpolationsfehler zu groß wird, das Wasserstoffsperoxyd durch Platinmohr oder in überschüssig zugefügtem Alkali durch Erwärmen zuvor zerstören. Natürlich muß man aber, um einen weit größeren Fehler zu vermeiden, dies unter Ausschuß von Kohlendioxyd tun.

Wodurch die großen Fehler bedingt sind, die H. Endemann zu seiner irrtümlichen Annahme veranlaßt haben, daß bei der Titration in der Kälte nur der halbe Säuregehalt erhalten wird, als nach Zerstörung des Hydroperoxyds, läßt sich hiernach leicht erraten. Auch wir haben bei Wiederholung seines Versuches scheinbar eine beträchtliche Vergrößerung des ursprünglichen Säuregehaltes festgestellt durch vorheriges Erhitzen des sauren Hydroperoxyds mit überschüssigem Alkali und Rücktitration der erkalteten Lösung mit Säure unter Verwendung von Phenolphthalein. Wir verwendeten stets $\frac{1}{10}$ -n. Lösung von Säure und Alkali und 25 ccm offizinelles Hydroperoxyd, hergestellt durch Verdünnung von Merckschem Perhydrol von 1:10, das in einigen Versuchen mit je 4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure zuvor versetzt war. Wir erhielten diesen fraglichen Unterschied indessen auch ohne Anwesenheit von Hydroperoxyd mit reinem Wasser, wenn durch Erwärmen des überschüssigen Alkalis — 25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. — auf dem Wasserbade sich Carbonat bil-

dete, daß bei Verwendung von Phenolphthalein natürlich einen großen Unterschied im Säureverbrauch bedingt. Wie zu erwarten war, konnten wir allerdings nicht jeweils, wie Endemann offenbar nur durch Zufall beobachtete, den stets gleichen Unterschied erhalten, und ganz unverständlich ist es, wie man nur auf Grund solchen Zufallresultates vorschlagen kann, für technische Untersuchungen den bei der kalten direkten Titration gefundenen Säuregehalt einfach zu verdoppeln. Von uns wurde begreiflicherweise einmal mehr, das anderemal weniger Kohlensäureaufnahme durch Erhitzen beobachtet, je nach Alkalität und Erhitzungszeit. Gleichgültig aber, ob wir reines Wasser nahmen oder mehr oder weniger verdünntes Hydroperoxyd, ob wir zuvor das säurefreie Perhydrol mit Säure versetzten oder direkt den Überschuß von Alkali hinzufügten, wir konnten stets — in neun Versuchen — nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade bei der Rücktitration unter Anwendung von Phenolphthalein ein Manko an Säure feststellen, wechselnd von 2—7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lösung, während wir bei den Vergleichsversuchen unter Verwendung von Methylorange jeweils völlig gleiche richtige Werte des Säuregehaltes erhielten, ob ohne vorausgegangenes Erwärmen der Überschuß titriert wurde, oder ob man mit dem Überschuß von Alkali zuvor erwärmt hatte. [A. 246.]

Vgl. hierzu auch O. Lünig, diese Z. 22, 1549 (1909). Die Red.

Die quantitative Untersuchung des Neusilbers und dergl. Legierungen.

Von Dr. REINHOLD KORTE-Altena i. W.

(Eingeg. 12/11. 1910.)

Die nachstehenden Zeilen nehmen keineswegs für sich in Anspruch, dem anorganischen Analytiker etwas ganz Neues zu bringen, denn die einzelnen Verfahren und Operationen, die hier Erwähnung finden sollen, dürften zur Genüge aus der Literatur bekannt sein; es ist jedoch eine auffallende Tatsache, daß die Analyse der an sich so mannigfach verwendeten Legierung des Neusilbers, die auch unter anderem Namen, wie „Argentan“, „Alpacca“ u. a. m., in den Handel kommt, im technischen Laboratorium vielfach und namentlich in ungeübten Händen, Schwierigkeiten bereitet, zum mindesten aber zeitraubende und umständliche Operationen erfordert. Die noch vor wenigen Jahren aus den Lehrbüchern bekannten Verfahren waren allerdings durchweg mehr oder weniger zeitraubend, und es ist vornehmlich den Arbeiten von Großmann und seinen Mitarbeitern¹⁾, die in dieser Z. bereits vielfach beschrieben worden sind, zu verdanken, wenn ich in den nachstehenden Zeilen einen Analysengang zu skizzieren in der Lage bin, der an Genauigkeit und Einfachheit nichts zu wünschen übrig läßt, und der auch in den Händen des weniger geübten Analytikers schnell, sicher und be-

¹⁾ Berl. Ber. 39, 3356. Diese Z. 20, 923 (1907). Diese Z. 20, 1642 (1907). Diese Z. 22, 1230 (1909). Stahl u. Eisen 29, 143 (1909).

⁶⁾ Berl. Berichte 27, 617 (1894).