

Studien über den Zerfall von Wasserstoffsuperoxyd und Natriumperborat in alkalischen Lösungen.

Von RUDOLF SCHENCK, FRANZ VORLÄNDER und WALTER DUX.

Mitteilung aus dem Institute für physikalische Chemie an der Kgl. Technischen Hochschule Breslau.

(Eingeg. 1./4. 1914.)

Die Verwendung des Wasserstoffsuperoxydes für Bleich- und Desinfektionszwecke hat, seit es der Technik gelungen ist, seine Haltbarkeit wesentlich zu steigern, sehr beträchtliche Dimensionen angenommen. Trotzdem man eine Reihe von Konservierungsmitteln ausfindig gemacht hat, scheint aber über die Ursachen und die Grenzen ihrer Wirksamkeit wenig Klarheit zu bestehen.

Einer Anregung aus der Industrie folgend, haben wir daher Veranlassung genommen, uns mit diesem praktisch wichtigen, theoretisch nicht uninteressanten Problem zu beschäftigen, die Gesetze des Wasserstoffsuperoxydzerfalles zu studieren und einige besonders wichtige Fälle von Schutzwirkungen anorganischer Salze zu untersuchen. Von Bedeutung ist es, daß einige dieser Salze in alkalischer Lösung wirksam sind, während die Erfahrung gezeigt hat, daß sonst die Alkalität die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes begünstigt.

Da Messungen über die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd in alkalischen Lösungen bisher nicht vorliegen, war es unsere erste Aufgabe, uns über die Beziehungen, welche zwischen diesem Zerfall und der Alkalität der Lösung bestehen, durch den Versuch zu orientieren. Es galt, die Reaktionsgeschwindigkeiten nach Aufnahme der Zersetzungskurven miteinander zu vergleichen.

Bei der starken Abhängigkeit dieser Größen von der Temperatur mußte für strenge Temperaturkonstanz bei allen Versuchen gesorgt werden, das Ziel, die Innehaltung der als zweckmäßig erkannten Arbeitstemperaturen, 60° und 80°, ließ sich bequem durch einen Thermostaten erreichen, dessen Temperaturschwankungen höchstens 0,1° betragen.

Die Ermittlung der Alkalität der Lösungen kann natürlich nicht auf alkalimetrischem Wege durch Austitrieren geschehen. Die Reaktionsgeschwindigkeit — das ließ sich ohne weiteres voraussehen — ist abhängig von der Hydroxylionenkonzentration der Lösungen, und diese mußte bestimmt werden. Schon kleine Konzentrationen, schwache Alkalitäten, wie sie nur durch Verwendung schwach alkalisch reagierender Salze erzeugt werden können, üben ihren Einfluß auf den Wasserstoffsuperoxydzerfall aus. Bei den Lösungen solcher Salze handelt es sich um Gleichgewichtssysteme, deren Hydroxylionenkonzentration durch Verdünnung und Temperaturänderung Verschiebungen erfährt. Man muß die Alkalitätsbestimmung an den Lösungen unter den Konzentrations- und Temperaturbedingungen der Zersetzungsversuche ausführen, und das läßt sich leicht machen, wenn man unter Verwendung wasserstoffsäumspülter Platin-elektroden aus der zu untersuchenden und einer Lösung von bekannter (0,1 normaler) Hydroxylionenkonzentration eine Konzentrationskette aufbaut und deren elektromotorische Kraft bestimmt. Die Beziehung zwischen dieser Größe π (in Volt), der absoluten Temperatur T , der bekannten und der unbekannten Hydroxylionenkonzentration c_1 und c_x lautet bekanntlich

$$\pi = \frac{R \cdot T}{96540} \ln \frac{c_1}{c_x},$$

wobei R die allgemeine Gaskonstante bedeutet. Bei 60° = 333° abs. geht die Gleichung, wenn man die Konstanten zusammenzieht und die natürlichen durch Briggsche Logarithmen ersetzt, über in

$$\pi = 0,0666 \log \frac{c_1}{c_x}.$$

Ist π und c_1 bekannt, so läßt sich c_x berechnen.

Die Alkalität einer Lösung ist also definiert durch die Potentialdifferenz gegenüber einer 0,1 normal Alkalilauge. Je geringer die Hydroxylionenkonzentration ist, um so größer wird die Potentialdifferenz.

Die Messung derselben erfolgte mit Hilfe eines Wolff-schen Kompen-sationsapparates und eines Spiegelgalvanometers unter Berücksichtigung aller Kautelen, es blieb z. B. die Kette mehrere Stunden im Thermostaten bis zur Einstellung des konstanten Endwertes unter ständigem Durchperlen von Wasserstoff stehen. Natürlich können Lösungen, welche Wasserstoffsuperoxyd enthalten, nach dieser Methode nicht untersucht werden, da diese Substanz an den platinerten Elektroden zerfällt und diese mit Sauerstoff beladen würde. Es wurden daher Lösungen gemessen, in denen die Wasserstoffsuperoxydlösung durch das gleiche Volumen destillierten Wassers ersetzt war. Auch die zum Vergleich herangezogenen Perboratlösungen sind aus den gleichen Gründen nicht meßbar.

1. Die Zersetzung alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösungen.

Die Wasserstoffsuperoxydlösungen, welche wir zu unseren Versuchen in verschiedenen Konzentrationen benutzten, stellten wir dar aus 3%igem Wasserstoffsuperoxyd (medizinale D. A. B.5) von Kahlbaum. Wenn auch diesen Präparaten von vornherein kleine Mengen eines Konservierungsmittels zugesetzt sind, so dürfte deren Wirkung bei den starken Verdünnungen, welche wir verwendeten, kaum in Betracht kommen. Die Messungen wurden ausgeführt an 0,15%igen, in einigen Fällen an 1,5%igen Lösungen, die Verdünnung war also meist die 20fache.

Zur Erzeugung der verschiedenen Alkalitätsgrade dienen alkalisch reagierende Salze, Natriumacetat, sekundäres Natriumphosphat, Borax und Natriumpyrophosphat in verschiedenen Konzentrationen, denen zur Abstumpfung der alkalischen Reaktion in einigen Fällen primäres Natriumphosphat zugefügt wurde. Außerdem kam Natriumhydroxyl zur Verwendung, dessen Menge so bemessen wurde, daß die Mischung sich auf 0,05 normal in bezug auf Natriumhydroxyl einstellte.

Zur Ausführung der Versuche brachten wir in den auf die Arbeitstemperatur vorgewärmten Thermostaten die mit Bleiplatten beschwerten Reaktionskölbchen von 300 ccm Fassungsvermögen. Sie wurden mit 100 ccm dest. Wasser bzw. mit der alkalischen Salzlösung gefüllt. Nachdem die Füllung die Temperatur des Thermostaten angenommen hatte, wurden in die Kölbchen gleichzeitig je 100 ccm des Wasserstoffsuperoxyds von 0,3% bzw. 3% gegeben.

In bestimmten Zeiträumen wurden aus diesen Kölbchen je 10 ccm herauspipettiert, in verd. Schwefelsäure gegeben und sofort mit einer 0,1-n. Permanganatlösung austitriert.

Da die Zersetzungsgeschwindigkeit schon durch ganz kleine Alkalimengen merklich beeinflußt wird, so wurden durchweg Jenenser Glasgefäß benutzt, welche Alkali an die in ihnen erhitzten Lösungen nicht abgeben; außerdem wurden die Kolben vor jeder Beschickung mit Chromschwefelsäure ausgekocht und mit Wasser sorgfältig ausgewaschen, um jede unerwünschte Katalyse zu vermeiden.

So sind nach Möglichkeit alle Fehlerquellen beseitigt worden.

Die Ergebnisse der verschiedenen Versuchsreihen lassen sich am besten miteinander vergleichen, wenn man sie graphisch darstellt. Die Abnahme der Wasserstoffsuperoxydkonzentration mit der Zeit ist durch nichts klarer und besser wiederzugeben als durch ein Kurvenbild.

Die zur Untersuchung verwendeten Lösungen erhielten wir durch Mischung von Wasser, Wasserstoffsuperoxydlösung und einer konzentrierten Salzlösung von bekanntem Gehalt. Diese Grundlösungen der Salze waren in folgender Weise zusammengesetzt:

- 1) Natriumacetat . . . 0,6 g $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 100 ccm Lsg.
- 2) Borax 3,82 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ „ 100 „ „
- 3) sek. Natriumphosphat 1,6 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ „ 100 „ „
- 4) primäres Natriumphosphat 0,6 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ „ 100 „ „

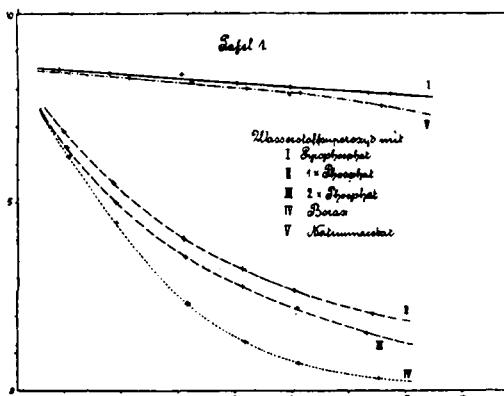
- 5) Natriumpyrophosphat 2,0 g $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ in 100 ccm Lsg.
6) Natriumhydroxyd 0,2 normal.

Die Salze beeinflussen die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes in recht verschiedener Weise, wie sich aus den Zahlenwerten der Versuchsreihe 1 ergibt:

Reihe 1; Temp. 60°

| Lösung 1 | | Lösung 2 | | Lösung 3 | |
|---------------------|----------------------------------|---------------------|----------------------------------|---------------------|----------------------------------|
| Zeit | KMnO ₄ -Verbrauch ccm | Zeit | KMnO ₄ -Verbrauch ccm | Zeit | KMnO ₄ -Verbrauch ccm |
| 11 ^h 54' | 8,53 | 11 ^h 58' | 6,88 | 12 ^h 02' | 6,47 |
| 12 ^h 48' | 8,41 | 12 ^h 52' | 5,52 | 54' | 5,01 |
| 2 ^h 04' | 8,39 | 2 ^h 06' | 4,05 | 2 ^h 08' | 3,55 |
| 3 ^h 02' | 8,15 | 3 ^h 06' | 3,25 | 3 ^h 08' | 2,78 |
| 3 ^h 58' | 8,04 | 4 ^h 02' | 2,68 | 4 ^h 06' | 2,22 |
| 5 ^h 22' | 7,90 | 5 ^h 26' | 2,06 | 5 ^h 30' | 1,54 |

| Lösung 4 | | Lösung 5 | |
|---------------------|------------------------------|---------------------|------------------------------|
| Zeit | KMnO ₄ -Verbrauch | Zeit | KMnO ₄ -Verbrauch |
| 12 ^h 04' | 6,20 ccm | 12 ^h 06' | 8,44 ccm |
| 56' | 4,46 " | 58' | 8,30 " |
| 2 ^h 10' | 2,31 " | 2 ^h 14' | 8,19 " |
| 3 ^h 10' | 1,32 " | 3 ^h 12' | 8,01 " |
| 4 ^h 07' | 0,71 " | 4 ^h 09' | 7,89 " |
| 5 ^h 32' | 0,31 " | 5 ^h 36' | 7,55 " |

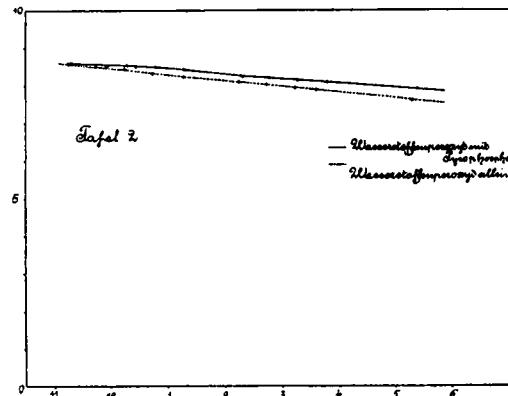


geschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxydes der Alkalität der Lösungen parallel läuft. Die Ausnahmestellung des Pyrophosphates, welches bedeutend stärker alkalisch ist als die übrigen Salze, ist sehr auffällig und nur dadurch zu erklären, daß es eine spezifische konservierende Wirkung ausübt. Diese ist so stark, daß sie den Einfluß der recht beträchtlichen Alkalität des Salzes überkompenziert.

Ist diese Auffassung richtig, so mußte die Abschwächung der Alkalität auf niedere Beträge eine Verlangsamung, der Zusatz von freiem Alkali in allen Fällen eine Beschleunigung der Wasserstoffsuperoxydzersetzung herbeiführen. Vorher konnte noch gezeigt werden, daß die Pyrophosphat-Wasserstoffsuperoxydlösung noch beständiger ist als die salzfreie neutrale Superoxydlösung gleicher Konzentration (vgl. Versuchsreihe 2).

Versuchsreihe 2; Temp. 60°

| 100 ccm H_2O_2 (0,3 %) | 100 ccm H_2O_2 (0,3 %) | Zeit | Permanganatverbrauch |
|--|--|---------------------|----------------------|
| 100 „ Wasser | 100 „ Natriumpyrophosphat (2 %) | | |
| 11 ^h 15' | 8,56 ccm | 11 ^h 18' | 8,60 ccm |
| 45' | 8,51 " | 48' | (8,90) " |
| 12 ^h 15' | 8,45 " | 57' | 8,52 " |
| 45' | 8,32 " | 12 ^h 18' | 8,55 " |
| 1 ^h 16' | 8,23 " | 27' | 8,51 " |
| 2 ^h 16' | 8,10 " | 48' | 8,49 " |
| 45' | 8,03 " | 1 ^h 18' | 8,44 " |
| 3 ^h 15' | 7,94 " | 2 ^h 20' | 8,24 " |
| 48' | 7,89 " | 48' | 8,20 " |
| 5 ^h 20' | 7,59 " | 3 ^h 18' | 8,13 " |
| | | 50' | 8,09 " |
| | | 5 ^h 26' | 7,90 " |



Ersetzt man in diesen Mischungen die Wasserstoffsuperoxydlösung durch destilliertes Wasser, so ergeben sich bei der Bestimmung der Alkalität nach der Potentialmethode die folgenden Werte:

| | Lösung 1 | Lösung 2 | Lösung 4 | Lösung 5 |
|---|---|--|--------------------------------|--|
| Anodenflüssigkeit | 150 ccm Wasser 50 ccm Pyrophosphatlösung | 150 ccm Wasser 50 ccm sek. Phosphorlösung | 150 ccm Wasser 50 ccm Borax | 150 ccm Wasser 50 ccm Natriumacetat |
| Kathodenflüssigkeit | 0,1 normal NaOH | 0,1 normal NaOH | 0,1 normal NaOH | 0,1 normal NaOH |
| Elektr. Kraft in Volt | 0,1138 Volt | 0,177 Volt | 0,166 Volt | 0,219 Volt |
| Alkalität OH ⁻ -Ionenkonzentration | 0,002 normal | 0,00022 normal | 0,00032 normal | 0,0000515 normal |

Vergleicht man die Ergebnisse der beiden Versuchsreihen, so sieht man, daß bis auf den Fall des Natriumpyrophosphates, welches eine Ausnahme bildet, die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxydes der Alkalität der Lösungen parallel läuft. Die Ausnahmestellung des Pyrophosphates, welches bedeutend stärker alkalisch ist als die übrigen Salze, ist sehr auffällig und nur dadurch zu erklären, daß es eine spezifische konservierende Wirkung ausübt. Diese ist so stark, daß sie den Einfluß der recht beträchtlichen Alkalität des Salzes überkompenziert.

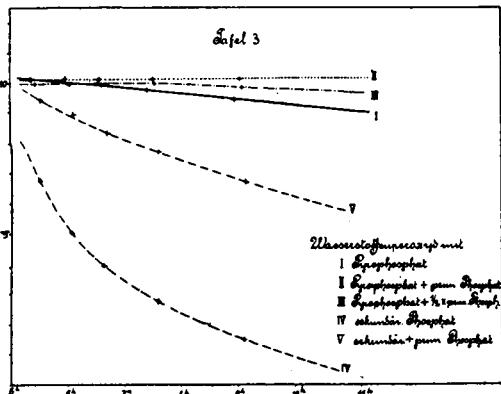
Trotz der relativ hohen Alkalität des Pyrophosphates ist die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes in Gegenwart dieses Salzes noch etwas geringer, als wenn es fehlt,

Sie läßt sich noch weiter verlangsamen durch geringe Zusätze von schwach saurem Primärphosphat.

Versuchsreihe 3; Temp. 60°.

| Lösung 1 | | Lösung 2 | |
|--|--|--|--|
| Zeit | KMnO ₄ -Verbrauch ccm | Zeit | KMnO ₄ -Verbrauch ccm |
| 100 ccm H_2O_2 (0,3 %) |
| 50 „ Pyrophosphat (2 %) | 50 „ Pyrophosphat (2 %) | 50 „ prim. Phosphat | 50 „ prim. Phosphat |
| 50 „ Wasser | 50 „ Wasser | 25 „ Wasser | 25 „ Wasser |
| 5 ^h 20' | 10,15 | 5 ^h 22' | 10,13 |
| 56' | 10,06 | 58' | 10,10 |
| 6 ^h 32' | 10,00 | 6 ^h 34' | 10,16 |
| 7 ^h 24' | 9,78 | 7 ^h 30' | 10,14 |
| 8 ^h 56' | 9,44 | 9 ^h 02' | 10,12 |
| Zeit | KMnO ₄ -Verbrauch ccm | Zeit | KMnO ₄ -Verbrauch ccm |

| Lösung 4 | | Lösung 5 | |
|--|--|-----------------------|------------------------------|
| 100 ccm H ₂ O ₂ (0,3%) | 100 ccm H ₂ O ₂ (0,3%) | 50 " sekund. Phosphat | 50 " sekund. Phosphat |
| 50 " Wasser | 25 " primär. Phosphat | 25 " Wasser | 25 " Wasser |
| Zeit | KMnO ₄ -Verbrauch | Zeit | KMnO ₄ -Verbrauch |
| 5 ^h 30' | 6,76 ccm | 5 ^h 32' | 9,40 ccm |
| 6 ^h 04' | 5,02 " | 6 ^h 06' | 8,96 " |
| 38' | 3,93 " | 42' | 8,34 " |
| 7 ^h 34' | 2,76 " | 7 ^h 36' | 7,73 " |
| 9 ^h 06' | 1,50 " | 9 ^h 08' | 6,70 " |



Die Beeinflussung der Hydroxylionenkonzentration der Lösungen durch den Zusatz von Primärphosphat ist ebenfalls untersucht worden. Die Resultate zeigt folgende Tabelle:

| Lösung | Elektromotorische Kraft gegen 0,1 norm. NaOH | Alkalität |
|--|--|--------------------|
| 50 ccm Pyrophosphat 150 " Wasser | 0,1138 Volt | 0,002 normal OH' |
| 50 ccm Pyrophosphat 50 " primär. Phosphat 100 " Wasser | 0,2464 Volt | 0,00002 normal OH' |

Der Einfluß sowohl auf das Pyrophosphat wie auf das sekundäre Phosphat ist unverkennbar, wie namentlich die Kurvenbilder deutlich zeigen.

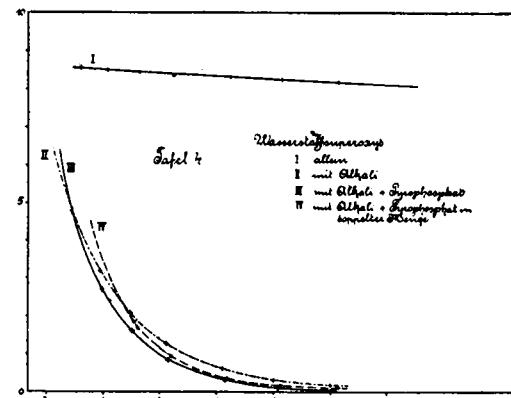
Verstärkung der Alkalität läßt die Schutzwirkung des Pyrophosphates vollständig in den Hintergrund treten. Das zeigten die folgenden Versuchsreihen 4, 5 und 6 nebst den dazu gehörigen Figuren:

Versuchsreihe 4; Temp. 60°.

| Lösung 1 | | Lösung 2 | |
|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| Zeit | Permanganat-verbrauch | Zeit | Permanganat-verbrauch |
| 7 ^h 36' | 8,55 ccm | 7 ^h 26' | 4,78 ccm |
| 8 ^h 04' | 8,48 " | 56' | 3,18 " |
| 38' | 8,41 " | 8 ^h 28' | 2,08 " |
| 9 ^h 14' | 8,32 " | 9 ^h 06' | 1,27 " |
| 10 ^h 14' | 8,31 " | 10 ^h 06' | 0,61 " |
| 11 ^h 08' | 8,23 " | 11 ^h 0' | 0,30 " |
| 12 ^h 08' | 8,19 " | 12 ^h 0' | 0,17 " |

| Lösung 3 | Lösung 4 |
|--|--|
| 100 ccm H ₂ O ₂ (0,3%) 50 " NaOH (0,2 normal) 50 " Pyrophosphat (2%) | 100 ccm H ₂ O ₂ (0,3%) 50 " NaOH (0,2 normal) 50 " Pyrophosphat (4%) |

| Zeit | Permanganat-verbrauch | Zeit | Permanganat-verbrauch |
|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| 7 ^h 30' | 4,42 ccm | 7 ^h 32' | 4,60 ccm |
| 58' | 2,69 " | 8 ^h 32' | 1,85 " |
| 8 ^h 30' | 1,62 " | 36' | 1,70 " |
| 9 ^h 08' | 0,81 " | 9 ^h 12' | 0,91 " |
| 10 ^h 08' | 0,27 " | 10 ^h 10' | 0,23 " |
| 11 ^h 04' | 0,12 " | 11 ^h 06' | 0,15 " |
| 12 ^h 02' | 0,03 " | 12 ^h 06' | 0,09 " |



Das Pyrophosphat erweist sich also, selbst wenn man seine Konzentration verstärkt, in Gegenwart von 0,05fach normalem Alkali als unwirksam. Es unterscheidet sich unter diesen Umständen in keiner Weise von etwa dem sekundären Natriumphosphat, wie aus Versuchsreihe 5 hervorgeht.

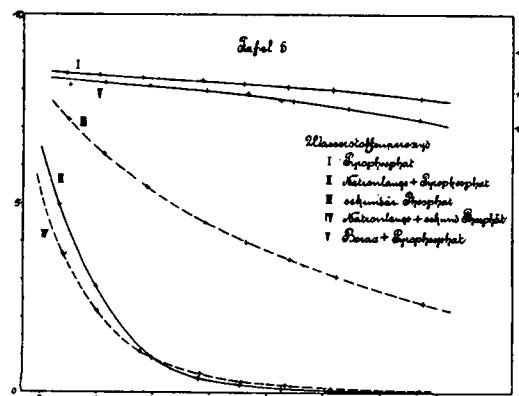
Versuchsreihe 5; Temperatur 60°.

| Lösung 1 | | Lösung 2 | | Lösung 3 | |
|--------------------|------------------------------|--------------------|------------------------------|--------------------|------------------------------|
| Zeit | KMnO ₄ -Verbrauch | Zeit | KMnO ₄ -Verbrauch | Zeit | KMnO ₄ -Verbrauch |
| 2 ^h 18' | 4,99 ccm | 2 ^h 22' | 3,66 ccm | 2 ^h 26' | 8,44 ccm |
| 58' | 2,82 " | 59' | 2,17 " | 3 ^h 02' | 8,39 " |
| 3 ^h 58' | 0,93 " | 3 ^h 46' | 1,08 " | 48' | 8,33 " |
| 4 ^h 48' | 0,37 " | 4 ^h 50' | 0,50 " | 4 ^h 52' | 8,25 " |
| 5 ^h 32' | 0,21 " | 5 ^h 34' | 0,28 " | 5 ^h 36' | 8,16 " |
| 6 ^h 16' | 0,10 " | 6 ^h 20' | 0,19 " | 6 ^h 22' | 8,07 " |
| 7 ^h 06' | 0,07 " | 7 ^h 08' | 0,10 " | 7 ^h 10' | 8,00 " |
| 8 ^h 40' | 0,02 " | 8 ^h 42' | 0,02 " | 8 ^h 43' | 7,76 " |

| Lösung 4. | | Lösung 5. | |
|--|---|--------------------|-----------------------|
| Zeit | Permanganat-verbrauch | Zeit | Permanganat-verbrauch |
| 100 ccm H ₂ O ₂ (0,3%) 50 " m. Phosphat (1,6%) 50 " Wasser | 100 ccm H ₂ O ₂ (0,3%) 50 " Borax (0,2 normal) 50 " Pyrophosphat (2%) | 2 ^h 28' | 7,21 ccm |
| | | 3 ^h 06' | 6,32 " |
| | | 52' | 5,46 " |
| | | 4 ^h 54' | 4,51 " |
| | | 5 ^h 38' | 3,98 " |
| | | 6 ^h 24' | 3,52 " |
| | | 7 ^h 14' | 3,08 " |
| | | 8 ^h 46' | 2,39 " |
| | | 2 ^h 30' | 8,12 ccm |
| | | 3 ^h 08' | 8,20 " |
| | | 56' | 8,10 " |
| | | 4 ^h 56' | 7,96 " |
| | | 5 ^h 40' | 7,90 " |
| | | 6 ^h 28' | 7,75 " |
| | | 7 ^h 16' | 7,25 " |
| | | 8 ^h 52' | 7,20 " |

Besonderes Interesse verdient Lösung 5. Der Reaktionsverlauf zeigt, daß der Ersatz des Natriumhydroxydes durch eine äquivalente Boraxmenge die konservierende Wirkung des Pyrophosphates gegenüber Wasserstoffsuperoxyd sofort wieder hervortreten läßt. Es ist also nur die allzu große Hydroxylionenkonzentration, welche die Pyrophosphatwirkung nicht zur Geltung kommen läßt. Die günstige Wirkung des Pyrophosphates ist also an gewisse Hydroxyl-

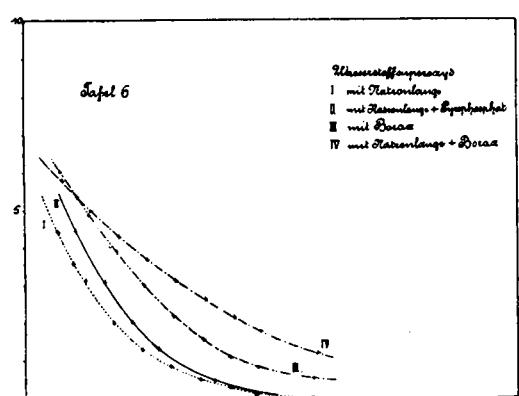
ionenkonzentrationen, an bestimmte Alkalitätsgrenzen geknüpft. Es scheint uns das eine wichtige Erkenntnis zu sein.



Es ist nicht ohne Interesse, daß es ein Salz gibt, welches unter bestimmten Bedingungen die Beständigkeit natronalkalischer Wasserstoffsperoxydlösungen, wenn auch wenig, erhöht; es ist das der Borax (vgl. Versuchsreihe 6).

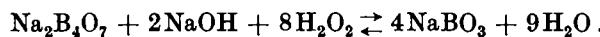
| Lösung 1 | | Lösung 2 | |
|-------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|
| | | | |
| 100 ccm H_2O_2 (0,3%) | | 100 ccm H_2O_2 (0,3%) | |
| 50 " NaOH (0,2 normal) | | 50 " NaOH (0,2 normal) | |
| 50 " Wasser | | 50 " Pyrophosphat (4%) | |
| Zeit | Permanganat-verbrauch | Zeit | Permanganat-verbrauch |
| 8 ^h 15' | 4,42 ccm | 10 ^h 24' | 4,44 ccm |
| 31' | 3,57 " | 55' | 3,06 " |
| 9 ^h 15' | 1,99 " | 11 ^h 24' | 2,01 " |
| 10 ^h 15' | 0,85 " | 52' | 1,33 " |
| 11 ^h 16' | 0,30 " | 12 ^h 52' | 0,49 " |
| 12 ^h 45' | 0,02 " | | |

| Lösung 3 | | Lösung 4 | |
|-------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|
| | | | |
| 100 ccm H_2O_2 (0,3%) | | 100 ccm H_2O_2 (0,3%) | |
| 50 " Borax (0,2 normal) | | 50 " Borax (0,2 normal) | |
| 50 " Wasser | | 50 " NaOH (0,2 normal) | |
| Zeit | Permanganat-verbrauch | Zeit | Permanganat-verbrauch |
| 8 ^h 18' | 6,01 ccm | 8 ^h 20' | 5,78 ccm |
| 48' | 4,89 " | 50' | 4,99 " |
| 9 ^h 18' | 3,91 " | 9 ^h 20' | 4,31 " |
| 47' | 3,00 " | 50' | 3,67 " |
| 10 ^h 18' | 2,18 " | 10 ^h 20' | 3,14 " |
| 50' | 1,58 " | 52' | 2,65 " |
| 11 ^h 18' | 1,10 " | 11 ^h 21' | 2,16 " |
| 47' | 0,84 " | 12 ^h 50' | 1,20 " |
| 12 ^h 46' | 0,54 " | | |



Die etwas größere Beständigkeit von Wasserstoffsperoxyd in Gegenwart äquivalenter Mischungen von Borax und Natriumhydroxyd ist verständlich. Diese Stoffe reagieren miteinander unter Bildung von Natriumperborat,

dessen Lösungen ein klein wenig haltbarer sind, als natronalkalische Wasserstoffsperoxydlösungen von gleichem Gehalt an aktivem Sauerstoff. Die Reaktion dürfte umkehrbar sein, so daß sie in folgender Weise formuliert werden muß:



Die Bildung eines Persalzes erhöht also hier die Beständigkeit des Wasserstoffsperoxydes. Diese Tatsache gibt uns nun auch den Schlüssel zum Verständnis der besonderen Wirkung des Natriumpyrophosphates. Ohne jeden Zweifel handelt es sich auch in diesem Falle um die Entstehung von Salzen einer Persäure, und zwar von Salzen, welche viel beständiger sind als die Perborate. Das Gleichgewicht zwischen Pyrophosphat, Wasserstoffsperoxyd und Persalz ist im Vergleich zu der entsprechenden Boratreaktion also stark zugunsten des Persalzes, der Komplexbildung verschoben.

Ein Natriumsalz der Pyrophosphorsäure ist bereits von Rudenck¹⁾ dargestellt und beschrieben worden. Es hat die Zusammensetzung $Na_4P_2O_7 \cdot 2\frac{1}{2} H_2O_2$, und sein Entdecker sagt, daß man es monatelang unzersetzt aufbewahren kann, daß es sich durch eine außerordentliche Beständigkeit auszeichnet.

Danach ist also die konservierende Wirkung des Natriumpyrophosphates gegenüber dem Wasserstoffsperoxyd nicht auf eine undefinierbare negativ-katalytische Wirkung, sondern auf Persalzbildung, auf eine Komplexbildung zurückzuführen.

Persalzbildung und Alkalität sind die Faktoren, von denen die Beständigkeit einer Wasserstoffsperoxydlösung abhängig ist. Unter Umständen kann man beobachten, wie beide Wirkungen miteinander in Konkurrenz treten, und zwar bei Pyrophosphat-Wasserstoffsperoxydlösungen selbst.

Wir haben ja oben gesehen, daß das Natriumpyrophosphat recht beträchtlich hydrolytisch gespalten ist; das zeigt nicht nur die Messung seiner Hydroxylionenkonzentration, man erkennt es schon daran, daß die verd. Lösungen sich schlüpfrig anfühlen. Steigt die Alkalität mit steigender Salzkonzentration stärker an als die Neigung zur Persalzbildung, so ist ein Optimum der konservierenden Wirkung bei einer bestimmten Pyrophosphatkonzentration vorauszusehen. In der Tat haben wir bei Variation der Pyrophosphatkonzentration und Konstanthaltung des Wasserstoffsperoxydes ein Maximum der Beständigkeit des letzteren beobachtet können. Zunächst nimmt die Schutzwirkung des Salzes mit steigender Konzentration zu, um dann nach Erreichung eines Höchstwertes geringer zu werden.

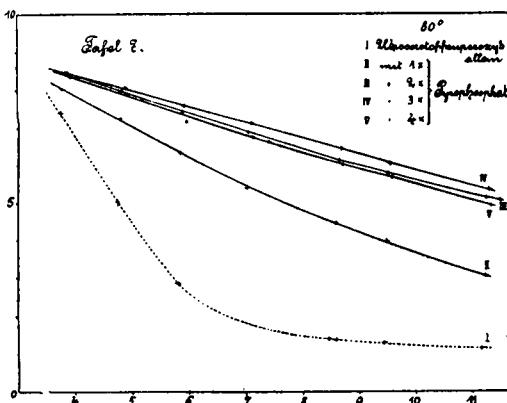
Für diese Untersuchung haben wir, um die Versuchsdauer nicht zu lange ausdehnen zu müssen, die höhere Temperatur von 80° gewählt, bei welcher die Spaltung des Wasserstoffsperoxydes ceteris paribus fünf- bis sechsmal so schnell erfolgt als bei 60°. Die Zusammensetzung der Mischungen und die Zersetzungsvorhersagen des Wasserstoffsperoxydes lassen sich aus folgender Tabelle entnehmen:

Versuchsreihe 7; Temperatur 80°.

| Lösung 1 | | Lösung 2 | | Lösung 3 | |
|-------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | | | | | |
| 100 ccm H_2O_2 (0,3%) | 100 ccm H_2O_2 (0,3%) | 100 ccm H_2O_2 (0,3%) | 100 ccm H_2O_2 (0,3%) | 100 ccm H_2O_2 (0,3%) | 100 ccm H_2O_2 (0,3%) |
| 100 " Wasser | 25 " Natriumpyrophosphat | 50 " Natriumpyrophosphat | 50 " Wasser | 50 " Wasser | 50 " Wasser |
| Zeit | Perman-ganat-verbrauch | Zeit | Perman-ganat-verbrauch | Zeit | Perman-ganat-verbrauch |
| 3 ^h 46' | 7,40 ccm | 3 ^h 48' | 8,04 ccm | 3 ^h 52' | 8,47 ccm |
| 4 ^h 45' | 5,03 " | 4 ^h 48' | 7,25 " | 4 ^h 50' | 8,00 " |
| 5 ^h 50' | 2,87 " | 5 ^h 52' | 6,33 " | 5 ^h 54' | 7,41 " |
| 6 ^h 58' | 1,57 " | 7 ^h 02' | 5,40 " | 7 ^h 04' | 6,89 " |
| 8 ^h 28' | 1,41 " | 8 ^h 36' | 4,48 " | 8 ^h 40' | 6,13 " |
| 54' | 1,37 " | 9 ^h 30' | 3,98 " | 9 ^h 32' | 5,79 " |
| 9 ^h 27' | 1,30 " | 11 ^h 14' | 3,05 " | 11 ^h 15' | 5,14 " |
| 11 ^h 10' | 1,18 " | | | 11 ^h 30' | 5,08 " |

¹⁾ Chem. Centralbl. 1912, II, 1893.

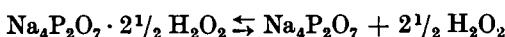
| Lösung 4 | | Lösung 5 | |
|-------------------------|-------------------------|---------------------|---------------------------|
| 100 ccm H_2O_2 (0,3%) | 100 ccm H_2O_2 (0,3%) | 75 " Pyrophosphat | 100 " Natriumpyrophosphat |
| 25 " Wasser | | | |
| Zeit | Permanganat-verbrauch | Zeit | Permanganat-verbrauch |
| 3 ^h 54' | 8,44 ccm | 3 ^h 56' | 8,53 ccm |
| 4 ^h 54' | 8,07 " | 4 ^h 56' | 7,92 " |
| 5 ^h 56' | 7,60 " | 5 ^h 58' | 7,16 " |
| 7 ^h 06' | 7,11 " | 7 ^h 08' | 6,75 " |
| 8 ^h 42' | 6,44 " | 25' | 6,61 " |
| 9 ^h 34' | 6,02 " | 8 ^h 44' | 6,03 " |
| 11 ^h 18' | 5,34 " | 9 ^h 36' | 5,70 " |
| | | 11 ^h 20' | 4,91 " |



Die Pyrophosphatlösung, welche zur Herstellung der verschiedenen Mischungen verwendet wurde, enthielt 3,2 g Salz in 100 ccm Lösung.

Es wirkt also die höchste Konzentration des Pyrophosphates in geringerem Maße konservierend als die beiden vorhergehenden. Die Persalzbildung vermag also hier die spaltende Wirkung der Alkalität nicht in dem Maße zu kompensieren, als es bei verdünnteren Lösungen der Fall ist. Gerade diese Versuchsreihe scheint uns ein ganz besonderes Interesse zu verdienen, weil auch hier der Einfluß höherer Hydroxylionenkonzentrationen in die Erscheinung tritt.

Der Sauerstoffentwicklung aus der Lösung geht auch bei den Perpyrophosphaten eine Spaltung des Salzes in Wasserstoffsuperoxyd und Pyrophosphat voran, da die spaltende Wirkung der Hydroxylionen das Gleichgewicht



durch Entfernung von Wasserstoffsuperoxyd ständig stört. Die Verhältnisse liegen genau so wie bei dem Zerfall des Perborates, welches aber in viel höherem Maße als das Perpyrophosphat im Gleichgewichtszustande in Wasserstoffsuperoxyd und Metaborat (bzw. Borax und Natriumhydroxyd) gespalten ist.

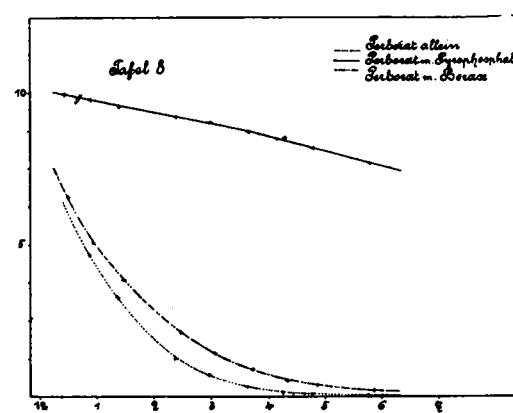
B. Die Zersetzung der Perboratlösungen.

Es ist bereits bekannt²⁾, daß Perborat in weitgehendem Maße durch Natriumpyrophosphat vor dem Zerfall geschützt werden kann. Es erschien aber doch notwendig, auch hier einmal messende und vergleichende Versuche anzustellen, um ein exaktes Bild von diesen Vorgängen zu erhalten.

Die Versuchsreihen werden in ganz derselben Weise und mit den gleichen Vorsichtsmaßregeln angesetzt wie die über den Zerfall des Wasserstoffsuperoxydes.

Zunächst studierten wir die Einwirkung von Pyrophosphat und von Borax auf Lösungen von Natriumperborat. In die Lösungen der genannten Salze wurde bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte, frisch hergestellte Natriumperboratlösung gegeben, und zwar wurde bei einer und derselben Versuchsreihe die gleiche Lösung verwendet, um vergleichbare Werte zu erhalten.

| Versuchsreihe 8; Temp. 60°. | | | | | |
|-----------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|--------------------------------|------------------------|
| Lösung 1. | | Lösung 2. | | Lösung 3. | |
| 100 ccm Perborat (ges.) | | 100 ccm Perborat (ges.) | | 100 ccm Perborat (ges.) | |
| 50 " Pyrophosphat (2%) | | 50 " Pyrophosphat (4%) | | 100 " Boraxlösung (0,1 normal) | |
| 100 " Wasser | | 50 " Wasser | | | |
| Zeit | Perman-ganat-verbrauch | Zeit | Perman-ganat-verbrauch | Zeit | Perman-ganat-verbrauch |
| 12 ^h 22' | 4,81 ccm | 12 ^h 26' | 9,95 ccm | 12 ^h 30' | 6,56 ccm |
| 52' | 4,43 " | 54' | 9,78 " | 56' | 5,08 " |
| 1 ^h 22' | 3,03 " | 1 ^h 24' | 9,55 " | 1 ^h 28' | 3,86 " |
| 2 ^h 22' | 1,28 " | 2 ^h 24' | 9,22 " | 2 ^h 28' | 2,13 " |
| 58' | 0,63 " | 3 ^h 00' | 9,04 " | 3 ^h 04' | 1,46 " |
| 3 ^h 38' | 0,32 " | 40' | 8,72 " | 44' | 0,91 " |
| 4 ^h 15' | 0,14 " | 4 ^h 18' | 8,52 " | 4 ^h 20' | 0,53 " |
| 46' | 0,10 " | 48' | 8,14 " | 52' | 0,39 " |
| 5 ^h 46' | 0,05 " | 5 ^h 48' | 7,67 " | 5 ^h 52' | 0,20 " |



Diese Versuche sind des öfteren wiederholt worden, u. a. ist die Menge des Pyrophosphates variiert worden. Es hat sich erwiesen, daß die Zersetzungskurven stets reproduzierbar sind. Wir können daher auf die Wiedergabe der Resultate verzichten und uns auf die Diskussion der mitgeteilten Reihe beschränken. Nur sei erwähnt, daß Verdopplung der Pyrophosphatmenge in Lösung 2 die Haltbarkeit der Lösung vergrößert.

Es zeigt sich eine scharf ausgeprägte Schutzwirkung des Natriumpyrophosphates, welche der bei dem Wasserstoffsuperoxyd beobachteten entspricht und eine zwar schwache, aber deutlich wahrnehmbare, namentlich aus der graphischen Darstellung erkennbare Konservierung des Natriumperborates durch Borax. Dieser Nachweis ist wichtig; man muß aus ihm ableiten, daß in den Natriumperboratlösungen tatsächlich Gleichgewichte der von uns oben skizzierten Art bestehen. Diese werden durch Vergrößerung der Boraxkonzentration so verschoben, daß die Menge des ungespaltenen Persalzes zu-, die Menge des freien Wasserstoffsuperoxydes, und damit die Zersetzungsgeschwindigkeit der Lösung abnimmt. Das Massenwirkungsgesetz macht sich geltend.

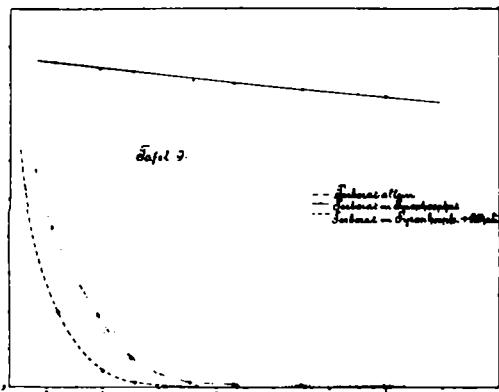
Die Schutzwirkung des Natriumpyrophosphates wird genau so wie bei den Wasserstoffsuperoxydversuchen aufgehoben, sobald man die Alkalität durch Zusatz einer schwachen Natronlauge erhöht. Es ergibt sich das aus der letzten Versuchsreihe.

Versuchsreihe 9; Temp. 60°.

| Lösung 1. | Lösung 2. | Lösung 3. |
|-------------------------------|------------------------|------------------------|
| 100 ccm Perboratlösung (ges.) | 100 ccm Perborat | 100 ccm Perborat |
| 50 " Wasser | 50 " Pyrophosphat (4%) | 50 " Pyrophosphat (4%) |
| | 50 " Wasser | 50 " NaOH (0,2 normal) |

²⁾ D. R. P. 226 090

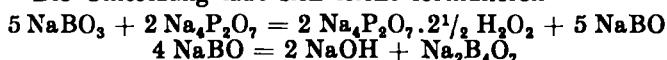
| Zeit | Perman- ganat- verbrauch | Zeit | Perman- ganat- verbrauch | Zeit | Perman- ganat- verbrauch |
|--------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------------------|
| 2 ^h 06' | 4,22 ccm | 2 ^h 08' | 8,59 ccm | 2 ^h 12' | 1,99 ccm |
| 54' | 1,91 " | 56" | 8,42 " | 3 00' | 0,43 " |
| 3 ^h 30' | 0,76 " | 3 ^h 32' | 8,36 " | 34' | 0,14 " |
| 4 ^h 32' | 0,14 " | 4 ^h 36' | 8,10 " | 4 ^h 40' | 0,02 " |
| 5 ^h 18' | 0,09 " | 5 ^h 20' | 8,04 " | 5 ^h 22' | 0,01 " |
| 6 ^h 30' | 0,06 " | 6 ^h 32' | 7,87 " | 6 ^h 34' | 0,00 " |
| 7 ^h 58' | 0,00 " | 8 ^h 00' | 7,68 " | 8 ^h 04' | 0,00 " |



Die Lösung 3 zeigt also trotz der Anwesenheit von Pyrophosphat einen noch schnelleren Zerfall als die reine Perboratlösung. Es ist also auch die Schutzwirkung des Pyrophosphates gegenüber dem Perborat an bestimmte Alkalitätsgrenzen gebunden. Die Verhältnisse liegen genau so wie bei den Wasserstoffsuperoxydlösungen.

Die Analogie zwischen dem Wasserstoffsuperoxyd und Perborat in ihrem Verhalten gegenüber Hydroxylionen und gegenüber dem Pyrophosphat folgt aus dem Umstande, daß die Perboratlösungen Gleichgewichtssysteme sind, in denen stets eine bestimmte von den Konzentrationen der anwesenden Stoffe abhängige Menge freien Wasserstoffsuperoxydes enthalten ist. Seine Spaltung erfolgt gemäß seiner Konzentration und gemäß der der Hydroxylionen. Da andererseits das Wasserstoffsuperoxyd mit Natriumpyrophosphat zu sehr beständig, zur Abspaltung von Wasserstoffsuperoxyd wenig neigenden Perpyrophosphaten zusammentritt, so muß auch die Umsetzung von Perboraten mit Pyrophosphaten zu Boraten und Perpyrophosphaten erfolgen. Die Affinität des Wasserstoffsuperoxydes zu den Pyrophosphaten ist größer als die zu den Boraten. Daher sind auch die Perpyrophosphate die beständigeren Systeme.

Die Umsetzung läßt sich leicht formulieren



Die Schutzwirkung des Natriumpyrophosphates gegenüber Wasserstoffsuperoxyd- und Natriumperboratlösungen ist demnach auf die gleichen Ursachen, die Bildung beständiger Perpyrophosphate zurückzuführen.

Zusammenfassung.

1. Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxydes in alkalischen Lösungen ist abhängig von der Hydroxylionenkonzentration.

2. Die Regel hat eine scheinbare Ausnahme bei den ziemlich stark alkalischen Natriumpyrophosphatlösungen, welche Wasserstoffsuperoxyd gegen den Zerfall schützen.

3. Dieser Schutz erfolgt aber nur innerhalb gewisser Alkalitätsgrenzen, Zusatz kleiner Mengen verd. Alkalilaugen (0,05-normal) verhindert ihn.

4. Genau so wie bei den Wasserstoffsuperoxyden liegen die Verhältnisse bei Perboratlösungen, welche als Gleichgewichtssysteme zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Borat aufgefaßt werden müssen. Auch sie werden durch Pyrophosphat gegen den Zerfall geschützt, die Schutzwirkung hört aber auf, sobald die Hydroxylionenkonzentration eine gewisse Grenze überschreitet.

5. In beiden Fällen ist die Schutzwirkung zurückzuführen auf die Bildung sehr beständiger Salze einer Per-

pyrophosphorsäure, welche in Lösungen nur in minimalem Betrage in Wasserstoffsuperoxyd und Pyrophosphat gespalten sind.

[A. 57.]

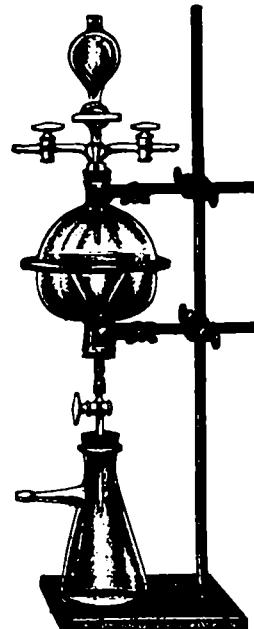
Exhaustoexsiccatore, ein neuer Apparat zum Isolieren luftempfindlicher Substanzen.

Von Dr. Max CLAAZ, Danzig-Langfuhr.

(Eingeg. 16.4. 1914.)

Bei der Herstellung leicht oxydabler Substanzen, wie Indigeweiß, Hydrochinon, Ferrosalicylat usw. machen sich experimentelle Schwierigkeiten insofern bemerkbar, als es nur schwer gelingt, den oxydierenden Einfluß des Luftsauerstoffs auf die feuchten Substanzen auszuschalten.

Saugt man die Niederschläge oder die Krystallisationen aus der reduzierenden Mutterlauge ab, so verändern sie sich fast augenblicklich unter dem oxydierenden Einfluß des Luftsauerstoffs. Das farblose Indigeweiß wird schnell blau, das farblose Ferrosalicylat wird sofort braunschwarz.



Solche Störungen werden beseitigt bei Anwendung des Exhaustoexsiccators. Der Apparat arbeitet vorzüglich. Unter vollständigem Luftausschluß kann man Substanzen abfiltrieren und gleichzeitig trocknen.

Wie die Abbildung zeigt, besteht der Apparat aus zwei gegeneinander gelegten tubulierten Exsiccatorglocken. In dem unteren Tubus sitzt ein Trichter mit Hahn und Siebplatte, um ihn herum befindet sich Chlorcalcium oder ein anderes Trockenmittel. Durch den oberen Tubus führt eine dreiarlige Vorrichtung zum Evakuieren, zum Einlassen eines indifferenten Gases und zum Auswaschen der Substanz mit je einem Hahn.

Man hebt die obere Glocke ab, bringt die Substanz mit Lösung in den Trichter bei geschlossenem unteren Hahn, setzt die Glocke auf und evakuiert. Dann läßt man ein indifferentes Gas — Wasserstoff oder Kohlensäure — hinein und evakuiert nochmals, worauf man wieder mit Gas füllt. Nun legt man das Vakuum an der Saugflasche an und saugt die Mutterlauge in diese ab unter Nachtrömen des indifferenten Gases. Zum Auswaschen der Substanz füllt man den oberen Glastrichter mit der Waschflüssigkeit und läßt diese nach und nach auf die Substanz fließen. Dann werden alle Hähne geschlossen und wieder oben evakuiert. Nach Ablauf von 24 Stunden ist die Substanz in der Regel vollkommen trocken und dann luftbeständig.

Der Apparat wird von der Firma Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin NW 40, Heidestr. 55/57, angefertigt, ist mit Gebrauchsmusterschutz versehen und kann unter der Bezeichnung „Exhaustoexsiccatore“ in verschiedenen Größen bezogen werden.

[A. 70.]