Über das Molekulargewicht des Wasserstoffsuperoxydes.

Von

G. Tammann.

Vor einigen Jahren ¹⁾ teilte ich einige Gefrierpunktsbestimmungen an Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd in Wasser mit; dieselben ergaben, dass die relativen Gefrierpunktserniedrigungen mit der Konzentration ungewöhnlich schnell ansteigen. Da damals keine Gründe vorlagen, die Richtigkeit jener Bestimmungen zu bezweifeln, so wurde folgerichtig aus jenen Bestimmungen der Schluss auf ein Molekulargewicht des Wasserstoffsuperoxydes, entsprechend der Formel H_4O_4 , gezogen.

Die späteren Bestimmungen von Carrara ²⁾ und Orndorff in Gemeinschaft mit White ³⁾ ergaben Gefrierpunktserniedrigungen, die proportional der Konzentration wachsen und sich durchaus der Formel H_2O_2 anschliessen. Die drei vorliegenden Bestimmungsreihen sind bei Orndorff und White übersichtlich zusammengestellt. Man ersieht aus jener Zusammenstellung, dass die Bestimmungen von Carrara und Orndorff-White unerheblich voneinander abweichen; dasselbe gilt von meinen Bestimmungen bei höheren Konzentrationen bezüglich derjenigen der beiden anderen Beobachter. Je verdünnter aber die Lösungen werden, desto grösser werden auch die Differenzen zwischen meinen Bestimmungen und denen der anderen Beobachter. Da bei den Bestimmungen von der konzentrierteren Lösung, deren Gehalt durch Titration mit Chamäleonlösung bestimmt worden war, ausgegangen wurde, und durch successive Verdünnung der konzentriertesten Lösung die übrigen erhalten wurden, so muss sich während der einige Stunden dauernden Ausführung der Bestimmungen eine nicht unbedeutende Menge Wasserstoffsuperoxyd zersetzt haben. Eine Zersetzung hatte ich früher für ausgeschlossen gehalten, da durch Titration der zweit-konzentriertesten

¹⁾ Diese Zeitschr. 4, 441. 1889.

²⁾ Rendiconti della Acc. dei Lincei (5) Ip. 19. 1892.

³⁾ Diese Zeitschr. 12, 63. 1893.

Lösung die der vorgenommenen Verdünnung entsprechende Verminderung des Gehalts gefunden wurde.

Eine wiederholte Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung einer verdünnten Lösung, 0.4 ‰, ergab einen Wert des Molekulargewichts, der von dem der Formel H_2O_2 entsprechenden nur innerhalb der Fehlergrenzen abwich. Demnach muss die früher aufgestellte Formel des Wasserstoffsperoxydes H_4O_4 als auf ungenügenden Beobachtungen basierend verworfen werden und die von Carrara, Orndorff und White gegebene Formel H_2O_2 als die dem Molekulargewicht des Wasserstoffsperoxydes in wässriger Lösung entsprechende anerkannt werden.

Zum Schluss sei es gestattet, eine weitere Bestimmungsreihe, die von Herrn cand. O. Paulsen ausgeführt wurde, anzuführen. Die Lösungen wurden wie früher aus hydratischem Baryumsperoxyd nach dem Verfahren von J. Thomsen¹⁾ durch Umsetzung mit Schwefelsäure hergestellt. Die so erhaltene Lösung reagierte vollkommen neutral, enthielt aber etwas Baryumchlorid, aus dem hydratischen Baryumsperoxyd stammend, und Spuren von gelöstem Baryumsulfat. Um die Wirkung dieser Verunreinigung auf die Gefrierpunktserniedrigung kennen zu lernen, wurden 50 ccm der konzentriertesten Lösung verdampft, der Rückstand mit 25 ccm Wasser aufgenommen und die Gefrierpunktserniedrigung der so erhaltenen Lösung bestimmt, dieselbe betrug 0.034°. Aus der konzentriertesten Lösung wurden die anderen durch Verdünnen hergestellt. Dementsprechend wurden die direkt gefundenen Erniedrigungen durch Subtraktion der Erniedrigung für das in den Lösungen enthaltene Baryumchlorid korrigiert. In jeder Lösung wurde der Gehalt an Wasserstoffsperoxyd durch besondere Titration bestimmt.

Molekulargewicht $H_2O_2 = 34$.

g-Anzahl des H_2O_2 in 100 ccm Lösung	Beobachtete Erniedrigung	Korrektion	Molekulare Erniedrigung
1.021	0.584°	— 0.017°	18.87
0.776	0.443	— 0.013	18.84
0.582	0.330	— 0.010	18.70
0.164	0.092	— 0.007	18.49

¹⁾ Berl. Ber. 1874, 73.