Ueber die quantitative Bestimmung des Wasserstoffhyperoxydes.

Von

Em. Schöne.

Bei Gelegenheit meiner Untersuchungen über das Wasserstoffhyperoxyd habe ich einige Versuche über die Genauigkeit mehrerer früher vorgeschlagenen Methoden der quantitativen Bestimmung dieser Verbindung ausgeführt. Die Erfahrungen, welche ich dabei gesammelt habe, erlaube ich mir hiermit in deutscher Sprache *) zu veröffentlichen. Zugleich gebe ich eine ausführlichere Beschreibung der colorimetrischen Methode, welche ich zur Bestimmung geringer Mengen von Wasserstoffhyperoxyd, z. B. in den atmosphärischen Niederschlägen u. dergl., in Vorschlag gebracht habe.

I. Bestimmung mittelst Chamäleons.

Die Reaction ist 1850 zuerst von Brodie**) beobachtet. Schönbein***) hat sie später (1858) gleichfalls erwähnt, wie es scheint, ohne die Angabe Brodie's zu kennen; zwei Jahre darauf †) benutzte er sie zu einer approximativen quantitativen Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds, ohne jedoch festgestellt zu haben, in welchem Verhältniss sich beide Körper zersetzen. Eine exacte quantitative Untersuchung ist darüber zuerst von Aschoff ††) 1860 veröffentlicht. Derselbe zeigte, dass das Volum einer Kaliumpermanganatlösung, welches zur Oxydation einer gegebenen Menge Eisenoxydul erforderlich ist, auch

*) Die gegenwärtige Abhandlung ist, zugleich mit anderen, in russischer Sprache bereits im Jahre 1875 veröffentlicht worden in einer besondern Druckschrift von mir: „Experimentaluntersuchungen über das Wasserstoffhyperoxyd. Moskau 1875.“

**) Brodie, Phil. Trans. 1850, II, 769.

***) Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. **77**, 131.

†) Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. **79**, 78.

††) Aschoff, Journ. f. prakt. Chem. **81**, 404.

entfärbt wird von derjenigen Menge Wasserstoffhyperoxyd, welche dieselbe Menge Eisenoxydul in Oxyd überzuführen im Stande ist — vorausgesetzt, dass freie Säure vorhanden ist. Daraus folgt, dass bei der Aufeinanderwirkung von Wasserstoffhyperoxyd und Kaliumpermanganat (in Gegenwart von Säure) aus beiden sich gleiche Mengen Sauerstoff entwickeln:

Ein Jahr später, 1861, hat Brodie *) mitgetheilt, dass er dasselbe Resultat erhalten habe. Wie aus der im Jahre 1862 veröffentlichten ausführlichen Abhandlung **) von ihm hervorgeht, ist er dazu auf anderem Wege gelangt. Er hat gezeigt, dass diejenigen Mengen Uebermangansäure und Wasserstoffhyperoxyd, welche aus Jodwasserstoff gleiche Mengen Jod (dies wurde nach Bunsen's Methode bestimmt) ausscheiden, sich auch gegenseitig zersetzen.

Weltzien ***), A. v. Schrötter †) und Thomsen ††) haben obige Zersetzungsgleichung gleichfalls bestätigt.

Dass das Volum des sich dabei entwickelnden Sauerstoffs wirklich der oben gegebenen Zersetzungsgleichung entspricht, scheint Hamel †††) 1873 experimentell bewiesen zu haben (Belegzahlen sind jedoch nicht mitgetheilt). Dasselbe bestätigt P. Thenard §), theilt jedoch auch keine Belege mit. Uebrigens gibt der letztere §§) 1872 an, dass, wenn die Reaction in einer Kältemischung vor sich geht, trotz der Entfärbung kein Sauerstoff entwickelt wird. Sauerstoffentwicklung tritt nach ihm erst ein, nachdem die Flüssigkeit die gewöhnliche Temperatur angenommen hat.

Die über das Verhalten von neutralem Wasserstoffhyperoxyd zu Kaliumpermanganat von L. Swiontkowski §§§) 1866 ausgeführten quantitativen Untersuchungen haben zu keinem bestimmten Ergebnisse geführt. Es wurde gefunden, dass die Uebermangansäure hierbei zu

*) Brodie, Proc. Roy. Soc. **11**, 442.

) Brodie, Phil. Trans. **152, 840.

***) Weltzien, Ann. Chem. Pharm. **138**, 139.

†) A. v. Schrötter, Ber. d. d. chem. Ges. z. Berlin **7**, 980.

††) Thomsen, Pogg. Ann. **151**, 223.

†††) Hamel, Compt. rend. **76**, 1023.

§) P. Thenard, ebendasselbst.

§§) P. Thenard, Compt. rend. **75**, 177.

§§§) L. Swiontkowski, Ann. Chem. Pharm. **141**, 205.

Manganhyperoxyd- und Manganoxydhydrat reducirt wird, und dass das Verhältniss der beiden letzteren je nach den Umständen schwankt.

Alkalische Hyperoxyde schlagen nach Brodie *) aus Kaliumpermanganat Manganhyperoxyd nieder.

Da die obengenannten Forscher nur mit mehr oder weniger verdünnten Lösungen des Wasserstoffhyperoxyds experimentirten, so konnten sie den Beweis für die angeführte Zersetzungsgleichung (I) nur auf indirectem Wege führen. Ich habe den directen Beweis dafür beigebracht, indem ich bei meinen Bestimmungen von dem wasserfreien Hyperoxyd ausging. Ich habe das letztere mehrere Male dargestellt und mit Chamäleon bestimmt. Ich theile hier die Versuchsdata mit, welche ich mit einem Präparat erhielt, dessen specifisches Gewicht ich gleichzeitig bestimmte und in welchem ich auch die geringfügige Menge der Beimengungen quantitativ feststellte.

Dieses Wasserstoffhyperoxyd war durch Zersetzung von durch Fällung erhaltenem Baryumhyperoxydhydrat ($\text{BaO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$) mittelst verdünnter Schwefelsäure dargestellt **). Die Lösung war im Vacuum abgedampft und der Verdampfungsrückstand längere Zeit ebendasselbst über möglichst concentrirter Schwefelsäure stehen gelassen. Die Erzielung eines völlig wasserfreien Präparates ist mit bedeutenden Verlusten verbunden, welche nur zum sehr kleinen Theil durch Zersetzung bedingt sind, vielmehr daher rühren, dass mit den letzten Resten Wasser sehr viel Hyperoxyd sich verflüchtigt (dasselbe wird von der Schwefelsäure zugleich mit dem Wasser absorbirt). Um das zu den folgenden Bestimmungen verwandte Präparat zu erhalten, war es beispielsweise erforderlich über 70 % von der ursprünglich in der Lösung vorhanden gewesenen Menge Hyperoxyd verloren gehen zu lassen.

a) Bestimmung des specifischen Gewichtes

(nach L. J. Thenard. ***)

	I. Probe.	II. Probe.
Temperatur	14,9° C.	14,8° C.
Gewicht der Pipette und des Gefässes ohne		
Probe	12,5700 g	12,5700 g

*) Brodie, Journ. of the chem. soc. [2] 1, 321.

**) Ueber die Darstellung des zu meinen Versuchen benutzten Wasserstoffhyperoxyds vgl. Liebig's Ann. d. Chem. 192, 262.

***) Thenard, Traité de chimie, VII édit. Bruxelles 1830; 1, 223.

	I. Probe.	II. Probe.
Gewicht der mit Wasserstoffhyperoxyd gefüllten Pipette und des Gefäßes	12,8446 <	12,8453 <
Gewicht der mit Wasser gefüllten Pipette und des Gefäßes	12,7589 <	12,7589 <
Gewicht des Wasserstoffhyperoxyds . . .	0,2746 <	0,2753 <
Gewicht des Wassers	0,1889 <	0,1889 <
Specifisches Gewicht des Wasserstoffhyperoxyds	1,454	1,457
Dasselbe im Mittel	1,4555	
Thenard fand	1,452.	

b) Bestimmung der Beimengungen.

Hierzu wurde die Probe verwendet, welche zur I. Bestimmung des specifischen Gewichts gedient hatte, d. i. 0,2746 g. Sie wurde in einem tarirten Platinschälchen in Wasser gelöst, mit Ammoniak versetzt und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, wobei anfangs wegen der nicht unbedeutenden Gasentwicklung ein Uhrglas aufgelegt wurde. Nach dem Trocknen bei 100° wog der Rückstand 0,0025 g; nach dem Glühen blieb ein geringer Rest von 0,0007 g, welcher sich vor dem Löthrohr als Kieselsäure erwies. Betrachtet man das, was sich beim Glühen verflüchtigt hatte, als Ammoniumsulfat (neben einer Spur Wasser aus dem Kieselsäurehydrat), so ist 0,0013 g H_2SO_4 gefunden.

c) Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds durch Kaliumpermanganat.

Hierzu diente die von der II. Bestimmung des specifischen Gewichts herrührende Probe von 0,2753 g. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit reiner Schwefelsäure wurde aus einer Stopferbürette Kaliumpermanganatlösung zugefügt bis zum Eintritt einer bleibenden Röthung, wozu 90,14 cc erforderlich waren. Da 1 cc der Permanganatlösung 0,009970 g Fe entsprach, also 0,005626 g KMnO_4 enthielt, so ist mit dem in der Probe befindlich gewesenen Wasserstoffhyperoxyd 0,5071 g KMnO_4 in Wechselwirkung getreten.

Diese Menge Permanganat entspricht, der obigen Zersetzungsgleichung (I) zufolge, der Theorie nach 0,2728 g H_2O_2 .

Nach Abzug der in b gefundenen Menge der Beimengungen (0,0013 g H_2SO_4 + 0,0007 g SiO_2)

wog die Probe aber 0,2733 g.

Hieraus folgt, dass in der That die Reaction sich nach Gleichung (I) vollzieht.

Die procentische Zusammensetzung des untersuchten Präparats war auf Grund obiger Bestimmungen:

Wasserstoffhyperoxyd	99,10
Schwefelsäure	0,46
Kieselsäureanhydrid	0,25
Wasser	0,19
	<hr/>
	100,00.

Die in Rede stehende Reaction kann in zweierlei Weise zur quantitativen Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds benutzt werden: entweder maassanalytisch, indem man sich einer titrirten Chamäleonlösung bedient, oder gasometrisch, indem man das sich entwickelnde Sauerstoffgas misst.

Die gasometrische Bestimmung ist von Hamel (l. c.) für die Fälle in Vorschlag gebracht, dass die zu untersuchenden Flüssigkeiten, neben dem Wasserstoffhyperoxyd, Substanzen enthalten, welche reducirend auf Uebermangansäure wirken. Ich habe keine Veranlassung gehabt, experimentell zu untersuchen, wie weit diese Methode brauchbar ist. Man kann aber a priori sagen, dass der Fehler, welchen man bei ihrer Anwendung machen kann, bei weitem denjenigen übertrifft, welcher beim Titriren vorkommt, und zwar wegen der Verschiedenheit der Absorptionscoefficienten des Sauerstoffs und der anderen in der Luft enthaltenen Gase. Eine einfache Rechnung zeigt, dass Milligramme Wasserstoffhyperoxyd in 1 l der zu untersuchenden Flüssigkeit auf diesem Wege nicht mehr mit Sicherheit zu bestimmen sind.

Das Titriren des Wasserstoffhyperoxyds mit Chamäleon lässt eine weit grössere Genauigkeit zu. Ehe ich jedoch die experimentalen Zeugnisse dafür mittheile, wünsche ich einige Worte über die Bestimmung des Titers von Chamäleonlösungen zu sagen.

Ich benutzte dazu in der Regel sowohl metallisches Eisen in Form von dünnem Klaviersaitendraht als auch das Doppelsalz $\text{Am}_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Das letztere reinigte ich durch Umkrystallisiren bei gewöhnlicher Temperatur. Die Krystalle wurden mit kaltem Wasser abgewaschen und unverzüglich darauf in's Vacuum über Schwefelsäure gebracht, wo sie indessen nur so lange blieben, bis sie eben aufhörten an einander oder an Papier zu haften; darauf wurden sie noch ein paar Tage in einem

gewöhnlichen Exsiccator stehen gelassen. So behandelt enthielten die Krystalle genau die theoretische Menge Eisen und blieben in einem trocknen Stöpselglas aufbewahrt unveränderlich. *)

Vor einiger Zeit haben Berthelot**) und J. R. McD. Irby***) die Zuverlässigkeit der Titerbestimmung des Chamäleons vermittelt der genannten Eisenpräparate bestritten, und der erstere hat als die einzig hierzu verwendbare Substanz die Oxalsäure bezeichnet, welche er dazu in titrirter Lösung aufzubewahren räth.

Die Einwände Berthelot's bestehen bezüglich des Eisenoxydulammoniaksulfats darin, 1) dass es sich in Lösung nicht aufbewahren lasse, ohne sich zu oxydiren, und 2) dass der Wassergehalt um 0,5 % schwanke, — bezüglich des Eisendrahtes aber, dass der Kohlenstoffgehalt desselben bedeutende Fehler bedinge.

Hiergegen erlaube ich mir Folgendes zu bemerken. Erstens wendet man doch wohl — für genaue Bestimmungen wenigstens — niemals fertige Lösungen von Eisenoxydulsalz an. Was die Bemerkung Berthelot's über die Schwankungen in der Menge des Krystallisationswassers im Doppelsalz betrifft, so dürfte dieselbe wohl kaum zutreffend sein für Krystalle, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschieden haben, und wie oben angegeben behandelt sind, was ich aus dem Umstand schliesse, dass Proben von zu verschiedenen Zeiten von mir bereiteten Krystallen nicht nur untereinander, sondern auch mit der Theorie übereinstimmende Gehalte an Eisen zeigten. †)

Gegen die Anwendung des Eisendrahtes führt Berthelot den Umstand an, dass der Kohlenstoff verhältnissmässig mehr Sauerstoff zur Oxydation bedarf, als das Eisen. ††) Das ist richtig. Allein es ist doch bekannt, dass der im dünnen Eisendraht enthaltene Kohlenstoff bei der Lösung in Säuren sich vollständig oder doch fast vollständig in

*) Das Doppelsalz enthält nach der Theorie 14,28 % Fe. Drei zu verschiedenen Zeiten frisch bereitete Proben gaben 14,28, 14,29 und 14,30 % Fe (bestimmt durch Wägung in Form von Oxyd). Zwei andere, 1½ Jahr später, gaben 14,29 und 14,29 % Fe.

) Berthelot, Bull. soc. chim, **21, 58.

***) J. R. McD. Irby, Chem. News, **30**, 142.

†) Siehe Anm. * auf dieser Seite.

††) In den von Berthelot angeführten Zahlen ist ein Fehler: 1 Th. Kohlenstoff verbindet sich nicht mit 3,67 Th. Sauerstoff, sondern nur mit 2,67 Th., weshalb 1 Tausendstel Kohlenstoff äquivalent ist, nicht 26 Tausendstel Eisen, wie Berthelot angibt, sondern nur 18,7 Tausendstel.

Form von Kohlenwasserstoff mit dem Wasserstoff verflüchtigt, also gar nicht oder fast gar nicht mit dem Chamäleon in Berührung kommt, woraus folgt, dass dieser Umstand von keinem einigermaassen erheblichen Einfluss auf die Titerbestimmung sein kann.

Dass die Titerbestimmung des Chamäleons vermittelt absolut reiner Oxalsäure dagegen völlig zuverlässig ist, kann allerdings wohl nicht in Abrede gestellt werden. Allein die Bereitung eines absolut reinen Präparats ist, trotz der Vorschläge von Stolba *), H. Habedanck **), E. Reichardt ***), L. Siebold †) und Ed. Böhlig ††) auch nicht mit weniger Schwierigkeiten verbunden, als die Darstellung reiner Krystalle des Eisendoppelsalzes. Ueberdies bedient sich Berthelot zur Titerbestimmung titrirter wässeriger Lösungen der Oxalsäure (während Mohr †††) dieselbe jedesmal abzuwägen rath). Die Haltbarkeit solcher Lösungen ist aber unter gewissen Umständen auch nicht garantirt, wenigstens nach den Angaben von Wittstein §), Giov. Bizio §§), Neubauer §§§) Trommsdorff ^{o)}), T. E. Thorpe ^{oo)}), Arthur Downes und Thomas P. Blunt ^{ooo)} und W. N. Hartley. ^{oooo)}

Auf Grund des Gesagten kann ich keine Veranlassung finden, bei der Titerbestimmung des Chamäleons der Oxalsäure den Vorzug vor feinem Eisendraht und Eisenoxydulammoniaksalz zu geben.

Ich füge noch die bei einer Titerbestimmung erhaltenen Zahlen bei. Die dazu gebrauchte Oxalsäure war käuflich bezogen von Marquart in Bonn unter der Bezeichnung Acid. oxal. ter depur. und liess beim Glühen einen Rückstand von nur 0,0123 %.

*) Stolba, diese Zeitschrift **8**, 63 und **13**, 50.

) H. Habedanck, diese Zeitschrift **11, 282.

***) E. Reichardt, Arch. Pharm. [3] **2**, 235 und diese Zeitschrift **13**, 49.

†) L. Siebold, Jahresber. d. Chem. 1875, 519.

††) Ed. Böhlig, Chem. Centr. 1877, 322.

†††) Mohr, Titrimethode, IV Aufl. 1874, 192.

§) Wittstein, diese Zeitschrift **1**, 495.

§§) Giov. Bizio, Ztschr. f. Chem. [2] **6**, 52.

§§§) Neubauer, diese Zeitschrift **9**, 392.

o) Trommsdorff, diese Zeitschrift **9**, 162.

oo) Thorpe, Journ. of the chem. Soc. [2] **5**, 199.

ooo) Downes und Blunt, Chem. News, **36**, 279.

oooo) Hartley, Chem. News, **37**, 9.

	1 CC. der Chamäleonlösung entsprach zufolge den Bestimmungen		
	mit metallischem Eisen	mit Eisenoxydulammoniaksalz	mit Oxalsäure.
1. Bestimmung .	0,009959 <i>g</i> Fe	0,009974 <i>g</i> Fe	0,009967 <i>g</i> Fe
2. " .	0,009971 " "	0,009975 " "	0,010011 " "
3. " .	—	—	0,010015 " "
4. " .	—	—	0,010007 " "
Mittel	0,009965 <i>g</i> Fe	0,0099745 <i>g</i> Fe	0,010000 <i>g</i> Fe

Diese Zahlen sprechen durchaus nicht zu Ungunsten der Anwendung von feinem Eisendraht oder von Eisenoxydulammoniaksalz zur Bestimmung des Titers von Chamäleonlösungen.

Das Titriren des Wasserstoffhyperoxydes mit Chamäleon ist sehr bequem. Man hat die zu untersuchende Lösung nur mit Schwefelsäure stark anzusäuern und dann aus einer Bürette die Chamäleonflüssigkeit bis zur bleibenden Röthung zuzufügen. *)

*) Bei den sehr zahlreichen Titirungen, die von mir ausgeführt sind, habe ich einige Beobachtungen gemacht, welche mir der Mittheilung werth zu sein scheinen. Erstens habe ich, wie früher schon Brodie (Pogg. Ann. **120**, 318), häufig beobachtet, dass die ersten Tropfen Chamäleon nicht sofort einwirkten, indem die durch sie erzeugte Färbung manchmal mehrere Minuten lang stehen blieb. Sobald aber die zuerst erzeugte Färbung einmal verschwunden ist, werden die darauf zugesetzten Portionen Chamäleon momentan entfärbt. Ich habe diese Erscheinung nicht blos, wie es nach Brodie der Fall sein soll, in sehr verdünnten Lösungen, sondern auch in verhältnissmässig starken beobachtet. Der Concentrationsgrad scheint also nicht bedingend zu sein. Dagegen scheint das Licht dabei eine Rolle zu spielen, indem ich die anfängliche Verzögerung der Reaction an Lösungen beobachtet habe, welche längere Zeit am Licht, namentlich am directen Sonnenlicht gestanden hatten, während im Dunkeln aufbewahrte (selbst die verdünntesten) von Anfang an momentan einwirkten. Vielleicht hat auch die Gegenwart fremder Substanzen dabei Einfluss, da ich dasselbe Phänomen beobachtete an schwach alkalischen Lösungen oder an solchen, welche Baryumcarbonat oder Bicarbonat gelöst enthielten, jedoch erst nach längerem Stehen. — Eine andere Erscheinung, die ich gleichfalls namentlich an Lösungen beobachtete, welche dem directen Sonnenlicht ausgesetzt gewesen waren, ist folgende. Nachdem die durch die ersten Tropfen bewirkte Färbung einmal verschwunden ist, tritt die weitere Entfärbung bis zu einem gewissen Punkte zwar momentan ein; dagegen geht von da an die durch einen Ueber-

Diese Methode der quantitativen Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds kann natürlich nicht angewendet werden, wenn die zu untersuchenden Flüssigkeiten Substanzen enthalten, welche das Chamäleon entfärben (reducirende Verbindungen, organische Materien u. dergl.). Was aber Houzeau*) gegen dies Verfahren ausserdem noch anführt: »que dans les liquides étendus l'épuisement de la réaction est toujours incertain«, ist durchaus unbegründet; denn der Endpunkt der Reaction lässt sich mit einer Schärfe bestimmen, welche selbst bei sehr verdünnten Lösungen gar Nichts zu wünschen übrig lässt. Das beweisen folgende Versuche.

1 cc einer käuflich bezogenen Lösung von Wasserstoffhyperoxyd (Haarbleichwasser), welcher 2,16 cc Chamäleon (Titer: 1 cc entspricht 0,00997 g Fe) entfärbte, wurde durch frisch destillirtes Wasser bis zu einem Liter verdünnt. Von dieser Lösung enthielt also 1 cc = 0,00000654 g $H_2 O_2$. 5 Portionen derselben von je 100 cc wurden abgemessen und mit einer Lösung titirt, deren Titer genau $\frac{1}{10}$ desjenigen betrug, welchen die oben bezeichnete Chamäleonlösung besass. Die hierzu gebrauchte Pipette war in 0,02 cc getheilt.

schuss des Permanganats bewirkte und längere Zeit stehenbleibende carmoisinrothe Farbe nach und nach ins Ziegelrothe über; danach wird die Flüssigkeit allmählich farblos, lässt aber trotz der Gegenwart von freier Schwefelsäure einen braunen Niederschlag von Manganhyperoxydhydrat fallen. Manchmal wurden verhältnissmässig nicht unbedeutende Mengen des Permanganats von belichtet gewesenen Wasserstoffhyperoxydlösungen in dieser Weise nachträglich (d. i. nachdem die momentane, durch das Thenard'sche Hyperoxyd bewirkte Entfärbung beendet war) zersetzt, während im Dunkeln befindlich gewesene Lösungen, welche gleichzeitig titirt waren, die durch überschüssiges Permanganat erzeugte Färbung Tage lang unverändert bewahrten und keine Spur eines Niederschlags absetzten. — Da ich für die Erklärung dieser Erscheinungen bis jetzt keine sicheren Anhaltspunkte habe, so unterlasse ich es Vermuthungen über ihren Grund auszusprechen. — Bei den Titirungen habe ich die Zersetzung des Thenard'schen Hyperoxyds dann als beendet betrachtet, wenn die momentane Entfärbung des Chamäleons aufhörte. Zwischen der momentanen und der von Ausscheidung eines Niederschlags begleiteten allmählichen Entfärbung ist, selbst bei den verdünntesten Lösungen, eine sehr scharfe Grenze.

*) Houzeau, Ann. chim. phys. [4] 13, 114 Anm.

No.	An Chamäleon wurde verbraucht:	An Wasserstoff- hyperoxyd ist gefunden:	Abweichung vom Mittel.
	cc	g	g
1.	2,15	0,000650	+ 0,000002
2.	2,17	0,000657	+ 0,000009
3.	2,14	0,000648	0,000000
4.	2,12	0,000642	— 0,000006
5.	2,13	0,000645	— 0,000003
Mittel	2,14	0,000648	
Angewandt war .		0,000654	

Hieraus geht hervor, dass die absolute Grösse des Fehlers, welcher bei diesen Bestimmungen vorgekommen ist, ungefähr gleich dem hundertsten Theil eines Milligramms ist. Da nun dieser Fehler in einem Flüssigkeitsvolum von 100 cc gemacht ist, so berechnet sich der relative, d. i. der auf das ganze Gewicht der Hyperoxydlösung bezogene zu ein Zehnmilliontel. Man kann also in einem Liter Milligramme Wasserstoffhyperoxyd noch vollkommen sicher bestimmen, Zehntel eines Milligramms aber noch ziemlich genau. *)

Das Kaliumpermanganat kann zur quantitativen Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds auch indirect angewendet werden. So kann man zunächst das Hyperoxyd auf bekannte Mengen Eisenoxydulsalz oder Zinnchlorür wirken lassen und dann den Ueberschuss dieser Salze, welcher unoxydirt zurückgeblieben ist, durch Chamäleon titiren. Des ersteren Salzes bediente sich zu diesem Zweck v. Schrötter**), des letzteren Thomsen. ***) Die directe Bestimmung ist jedoch unbedingt vorzuziehen.

II. Bestimmung mittelst Jodwasserstoffs.

Alle Autoren †) stimmen darin überein, dass Wasserstoffhyperoxyd und Jodwasserstoff sich unter Ausscheidung von Jod und Bildung von Wasser zersetzen: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HJ} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{J}_2$.

*) Dieser Schluss ist in Uebereinstimmung mit einer Angabe von Schönbein (Journ. f. prakt. Chem. **79**, 68), nach welcher durch Kaliumpermanganat ein Milliontel Wasserstoffhyperoxyd noch mit Sicherheit zu entdecken ist.

) von Schrötter, Ber. d. d. chem. Ges. z. Berlin **7, 981.

***) Thomsen, Pogg. Ann. **150**, 59.

†) Thenard, Traité **1**, 219. — Lenssen, Journ. f. prakt. Chemie **81**,

Man hat diese Reaction mehrfach zur quantitativen Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds benutzt und zwar auf zweierlei Weise, erstens indem man das ausgeschiedene Jod mit schwefliger Säure oder Natriumhyposulfit titrirte*), und zweitens, indem man die Menge Jodwasserstoffsäure, welche auf diese Weise zerstört wird, acidimetrisch bestimmte.**)

Schönbein***) hat 1862 zuerst darauf hingewiesen, dass der Concentrationsgrad der Lösungen auf die Schnelligkeit, mit welcher die Reaction eintritt und sich vollzieht, von Einfluss ist. Er gibt ferner an, dass bei gehörig starker Verdünnung beide Körper gar nicht mehr zersetzend auf einander einwirken.

Vernon Harcourt hat später [zuerst 1866 in Verbindung mit W. Esson †), dann 1867 allein ††)] in einer interessanten Untersuchung ausführlich den Einfluss studirt, welchen der Concentrationsgrad der Lösungen sowohl bezüglich des Hyperoxyds als des Jodids auf die Schnelligkeit hat, mit der sich die Reaction vollzieht. Er kam zu dem Schluss, dass der Betrag der in irgend einem Moment stattfindenden Umsetzung unter sonst gleichen Umständen proportional ist dem Betrage des in der Lösung enthaltenen Hyperoxyds sowohl wie auch des Jodids.

Die zuletzt genannten Beobachtungen Schönbein's und Vernon Harcourt's weisen darauf hin, dass die quantitative Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds mittelst dieser Reaction nicht mehr anwendbar ist auf Lösungen, die nur sehr geringe Mengen des Hyperoxyds enthalten, wie z. B. die atmosphärischen Niederschläge.

Ich theile einige Versuche mit, welche ich ausschliesslich des praktischen Zwecks wegen angestellt habe, festzustellen, inwieweit die Reaction bei verschiedenen Concentrationsgraden genaue quantitative Bestimmungen des Hyperoxyds zulässt. Hierbei konnte man sowohl jodometrisch (Brodie) als acidimetrisch (Houzeau) verfahren. Da

279. — Schönbein, *ibid.* **84**, 397. — Meissner, *Unters. ü. d. Sauerstoff*, 1863, 82. — Al. Schmidt, *Hämatolog. Studien*, Dorpat 1865, 93. — Vernon Harcourt, *Journ. of the chem. Soc.* [2] **5**, 476. — Houzeau, *Compt. rend.* **66**, 64. — H. Struve, diese Zeitschrift **8**, 317.

*) Brodie, *Journ. of the chem. Soc.* [2] **1**, 320 und *Pogg. Ann.* **120**, 299. — C. Hoffmann, *Pogg. Ann.* **132**, 613.

) Houzeau, *Compt. rend.* **66, 44 und *Ann. chim. phys.* [2] **13**, 117.

***) Schönbein, *Journ. f. prakt. Chem.* **86**, 88.

†) Vernon Harcourt and W. Esson, *Proc. Roy. Soc.* **15**, 262.

††) Vernon Harcourt, *Journ. of the chem. Soc.* [2] **5**, 460.

aber die Bestimmung des Jods ohne allen Zweifel eine weit grössere Schärfe zulässt, als die maassanalytische Bestimmung der Säure, so habe ich in den Versuchen, in welchen die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur vollzogen wurde, das Jod mit Natriumhyposulfit titirt. In den Versuchen dagegen, in welchen ich die Reaction bei höherer Temperatur studirte, war ich, wegen der Flüchtigkeit des Jods, auf die acidimetrische Methode beschränkt.

a) Versuche, in welchen sich die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur vollzog. Jodometrische Bestimmung.

Gleiche Mengen Jodkalium, nämlich je 1,25 g, wurden in concentrirter Lösung mit ebenfalls gleichen Mengen Salzsäure, nämlich mit je 0,544 g HCl, d. i. dem doppelten Aequivalent, versetzt, und diese Mischungen mit so viel Wasser verdünnt, dass, nach Zusatz von 1 cc Wasserstoffhyperoxydlösung mit 0,02231 g H_2O_2 zu jeder Flüssigkeit, die Volume erhalten wurden, welche in Tabelle A unter V angegeben sind.

Dann blieben die Gemische stehen; nach Verlauf der Zeiten, welche in Tabelle A unter W angegeben sind, wurde das ausgeschiedene Jod titirt. In den ersten beiden Versuchen wurde nur einmal titirt, in den folgenden, in welchen der Process sich langsam vollzog, wiederholt, so lange bis die Zersetzung sich ihrem Ende näherte; nur der letzte Versuch wurde vor diesem Zeitpunkt unterbrochen.

Bedeutet T in Grammen die Menge Jod, welche einem cc der Natriumhyposulfitlösung entspricht, m die beim Titiren verbrauchte Anzahl der cc der letzteren, so ist Z die Menge Wasserstoffhyperoxyd, welche sich nach W Stunden zersetzt hatte, in Procenten:

$$Z = 100 \cdot \left(1 - \frac{m \cdot T \cdot \frac{34}{2 \cdot 127}}{0,02231} \right) \text{ Proc.}$$

Auf diese Weise wurden die in folgender Tabelle zusammengestellten Resultate erhalten:

Tabelle A.

Nr.	V	W		T	m	Z
	cc	Stunden	Min.	g	cc	Procente
1	6	1	48	0,0050716	32,78	99,88
2	10	2	10	"	32,12	97,87
3	25	2	26	"	32,37	98,63
		7	5	"	32,52	99,78
		23	5	"	32,87	100,16
4	50	2	43	"	32,15	97,96
		7	18	"	32,25	98,27
		23	10	"	32,52	99,09
		30	18	"	32,62	99,39
5	100	3	—	"	31,85	97,05
		7	22	"	31,95	97,35
		23	17	"	32,10	97,81
		30	20	"	32,23	98,21
6	500	3	20	"	25,01	76,21
		7	35	"	30,41	92,47
		23	34	"	31,67	96,50
		30	30	"	31,72	96,65
7	1000	3	47	"	16,71	50,92
		7	53	"	25,23	76,88
		23	50	"	31,23	95,16
		30	40	"	31,47	95,89
8	4000	4	—	"	4,19	12,77
		8	10	"	9,25	28,19
		24	—	"	19,36	58,99
		30	52	"	22,34	68,07
		48	—	"	24,20	73,74

Diese Versuche zeigen, dass die Zersetzung sich nur in ziemlich concentrirten Lösungen in kurzer Zeit vollzieht, dass in einer Lösung, welche in 1000 cc ungefähr 1 g H_2O_2 (Nr. 3.) enthält, fast 24 Stunden zur Vollziehung der Reaction erforderlich sind, dass bei einem Gehalt von etwa $\frac{1}{4}$ g H_2O_2 im Liter (Nr. 5.) nach 30 Stunden erst 98,21 % H_2O_2 zersetzt sind, bei grösserer Verdünnung in derselben Zeit noch weniger, und dass bei einem Gehalt von etwa 0,005 g H_2O_2 im Liter

(Nr. 8.) nach 48 Stunden sich weniger als $\frac{3}{4}$ der ganzen Menge Wasserstoffhyperoxyd zersetzt haben.

Den Versuchen Vernon Harcourt's (l. c.) zufolge wird man die Zersetzung allerdings durch Vermehrung des Jodwasserstoffs einigermaßen beschleunigen können, allein langsam vollziehen wird sie sich in weniger concentrirten Lösungen doch. Berücksichtigt man dazu noch, dass bei längerem Stehen einer jodwasserstoffhaltigen Flüssigkeit an der Luft sich nothwendigerweise unter dem Einfluss des Sauerstoffs der letzteren Jod ausscheiden muss, und dass es erforderlich ist zur Vermeidung dieser Fehlerquelle den Apparat zu compliciren, so kommt man zu dem Resultat, dass die quantitative Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds auf diesem (jodometrischen) Wege, was sowohl die Genauigkeit als auch die Bequemlichkeit bei der Ausführung betrifft, der maassanalytischen Bestimmung vermittelt Chamäleons bei Weitem nachsteht.

b) Versuche, in denen sich die Zersetzung bei höherer Temperatur vollzog. Acidimetrische Bestimmung.

Houzeau, welcher die quantitative Bestimmung des Wasserstoffhyperoxydes auf diesem Wege vorgeschlagen hat, ist uns den Beweis, dass nach seiner Methode die absoluten Mengen des Hyperoxyds richtig gefunden werden, vollständig schuldig geblieben.

Ich habe daher zur Prüfung des Verfahrens einige Versuche angestellt und mich dabei auf Lösungen beschränkt, welche sehr verdünnt waren, weil eben für solche die Exactheit der Methode in Frage stand. Verfahren bin ich dabei im Wesentlichen so, wie es Houzeau vorschreibt.

Die titrirten Lösungen waren bei mir $\frac{1}{100}$ -normal, d. i. enthielten in 1 cc 0,00049 g $\text{H}_2\text{S}\Theta_4$, resp. 0,00056 g $\text{K}\Theta\text{H}$. Die Lösungen Houzeau's enthielten in demselben Volum 0,001225 g $\text{H}_2\text{S}\Theta_4$, resp. 0,000259 g $\text{K}\Theta\text{H}$.

Ein bestimmtes Volum einer Lösung von Wasserstoffhyperoxyd, deren Gehalt an freier Säure (durch $\frac{1}{100}$ -Normalkali) und an $\text{H}_2\Theta_2$ (durch Chamäleon) genau festgestellt war, wurde so verdünnt, dass eine Lösung resultirte, welche in 1 cc 0,00017 g $\text{H}_2\Theta_2$ enthielt. Diese Lösung war also gleichfalls $\frac{1}{100}$ -normal; denn 1 cc derselben entsprach 1 cc sowohl der $\frac{1}{100}$ -Normalschwefelsäure als des $\frac{1}{100}$ -Normalkali. In

jedem Cubikcentimeter dieser Lösung war soviel freier Säure, als von 0,015 cc des $\frac{1}{100}$ -Normalkali gesättigt wurde.

Ferner wurde eine Jodkaliumlösung bereitet welche $\frac{1}{10}$ -normal war, d. i. in 1 cc 0,0166 g KJ enthielt (Houzeau nimmt in 1 cc 0,030 g KJ).

Zunächst wurden in einen Messkolben von 300 cc Inhalt m cc (siehe Tabelle B.) der $\frac{1}{100}$ -Normallösung von Wasserstoffhyperoxyd gebracht, dazu wurden 2 m cc der $\frac{1}{100}$ -Normalschwefelsäure gefügt, dann so viel Wasser zugegeben, dass nach dem zuletzt*) erfolgenden Zusatz von $\frac{4}{10}$ m cc der $\frac{1}{10}$ -Normallösung von Jodkalium ein Flüssigkeitsvolum von genau 300 cc resultirte.

Auf diese Weise war — abgesehen von der in der Wasserstoffhyperoxydlösung schon vorhandenen freien Säure, welche m. 0,015 cc $\frac{1}{100}$ Normalkali entsprach — doppelt soviel Schwefelsäure und viermal so viel Jodkalium zugefügt, als die Theorie erforderte.

Die Mischungen wurden dann zum Kochen erwärmt, welches 25 Minuten unterhalten wurde*). Schliesslich wurde vermittelst der $\frac{1}{100}$ Normalkalilösung die der Zersetzung entgangene Säure titirt.

Auf diese Weise wurden 8 Gemische behandelt, deren Verhältnisse in Tabelle B angegeben sind.

Ausserdem wurden 300 cc desselben destillirten Wassers, mit welchem sämmtliche zu diesen Versuchen gebrauchten Lösungen bereitet waren, gleichfalls 25 Minuten lang gekocht und dann 10 cc einer verdünnten Lackmustinctur zugesetzt, welche ebenfalls kurz vorher einige Zeit durchgekocht war. Genau dasselbe Volum der letzteren wurde auch in den einzelnen Versuchen beim Titriren der unzersetzt gebliebenen Säure angewandt und erst nach Vertreibung des Jods (durch das Kochen) zugesetzt. Die Säure wurde dann als gesättigt betrachtet, wenn die

*) Es ist hier genau die Reihenfolge der Operationen beobachtet, welche Houzeau vorschreibt. — Bei dieser Gelegenheit weise ich auf eine Angabe Meissner's (Untersuchungen über den Sauerstoff, 1863 S. 82) hin, nach welcher, wenn man erst die Wasserstoffhyperoxydlösung ansäuert und dann neutrale Jodkaliumlösung zugebt, weniger Jod ausgeschieden werden soll, als wenn man zu neutralem Wasserstoffhyperoxyd eine vorher angesäuerte Lösung von Jodkalium zugebt.

*) Um die vom ausgeschiedenen Jod gelb gefärbte Flüssigkeit farblos zu erhalten, war ein 15—20 Minuten langes Kochen genügend.

Flüssigkeit eine Färbung angenommen hätte, welche mit derjenigen des Gemisches von reinem Wasser und Lackmus übereinstimmte *).

Endlich schien es mir nöthig, noch eine Reihe von anderen Controlversuchen zu machen. Zu allen Lösungen und Mischungen war nämlich bei den eigentlichen Versuchen destillirtes Wasser genommen, welches längere Zeit an der Luft gestanden hatte und als mit den atmosphärischen Gasen gesättigt zu betrachten war. Dies geschah absichtlich, weil man es bei der quantitativen Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds immer mit Lösungen zu thun hat, welche ebenfalls die Bestandtheile der Luft gelöst enthalten, welche man aber weder durch Kochen noch Durchleiten eines indifferenten Gases **) davon befreien kann, ohne auch einen grossen Theil des Hyperoxyds zu entfernen. Wenn nun aber eine Flüssigkeit Sauerstoff enthält, so ist zu erwarten, dass derselbe zersetzend auf Jodwasserstoff ***) wirken wird, in Folge wovon ein Theil der Säure verschwinden muss — ein Umstand, der offenbar zu grossen Irrthümern bei der quantitativen Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds Veranlassung geben kann, wenn letzteres nur in geringen Mengen vorhanden ist.

Um festzustellen, in wie weit die Gegenwart dieses Sauerstoffs die Genauigkeit der Methode beeinträchtigt, wurden 5. Versuche gemacht, welche bezüglich der Concentration der Lösungen mit den Nummern 1, 2, 4, 6 und 8 der eigentlichen Versuche correspondirten. Es wurden in ihnen also genau dieselben Volume $\frac{1}{100}$ Normalschwefelsäure und $\frac{1}{10}$ Normallösung von Jodkalium, jedoch ohne Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd, auf 300 cc gebracht, und zwar mit demselben destillirten Wasser, von welchem auch zu den eigentlichen Versuchen genommen war. Die Gemische wurden genau so, wie die hyperoxydhaltigen, gekocht und titirt. Die Anzahl der cc des $\frac{1}{100}$ Normalkalis, welche bei diesen Controlbestimmungen verbraucht wurden, sind in der Tabelle B unter μ_1 angegeben.

Bezeichnet μ die Anzahl der cc des $\frac{1}{100}$ Normalkalis, welche zur Sättigung der bei den eigentlichen Versuchen unzersetzt gebliebenen

*) Meine Lackmustinctur war bereitet nach Mohr (Titirmethode, 4. Aufl. 1874, S. 745).

) Vgl. Gernez, *Compt. rend.* **63, 883, oder *Ztschr. f. Chem.* [2] **2**, 717.

***) Vgl. Baumert, *Pogg. Ann.* **99**, 92. — Payen, *Compt. rend.* **62**, 254. — Joh. Lehmann, *Arch. Pharm.* [3] **2**, 25, oder *Chem. Centr.* 1873, 152.

Säure erforderlich waren, so ist Z die Menge Wasserstoffhyperoxyd, welche sich mit Jodwasserstoff zersetzt hat:

$$Z = 0,00017 \cdot [m \cdot (2 + 0,015) - \mu] \text{ Gramm.}$$

Drückt aber Z_1 in Grammen diejenige Menge Wasserstoffhyperoxyd aus, welche dem in den Controlversuchen durch freien Sauerstoff zersetzten Jodwasserstoff äquivalent ist, so ist:

$$Z_1 = 0,00017 \cdot [2m - \mu_1] \text{ Gramm.}$$

Die Resultate, sowohl der eigentlichen als auch der Controlversuche, sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle B.

Nr.	m cc	μ cc	Menge des $H_2 O_2$ in 300 cc des Gemisches.		Z—A g	μ_1 cc	Z_1 g
			Angewandt. A	Gefunden. Z			
			g	g			
1	0,3	0,46	0,000051	0,000025	—0,000026	0,45	0,000026
2	0,6	0,61	0,000102	0,000102	+0,000000	0,73	0,000080
3	1,0	1,07	0,000170	0,000161	—0,000009	—	—
4	3,0	2,25	0,000510	0,000645	+0,000135	5,04	0,000163
5	6,0	5,58	0,001020	0,001107	+0,000087	—	—
6	10,0	9,03	0,001700	0,001890	+0,000190	18,40	0,000272
7	30,0	30,09	0,005100	0,005161	+0,000061	—	—
8	60,0	60,10	0,010200	0,010336	+0,000136	119,44	0,000095

Richtet man zunächst seine Aufmerksamkeit auf die bei den Controlversuchen erhaltenen Zahlen (s. Tab. B unter Z_1), so zeigt sich, dass die Grösse der durch die Gegenwart von Sauerstoff im Wasser (oder vielleicht auch noch durch andere Umstände) bedingten Fehler eine ziemlich schwankende ist, dass sie sich aber bis fast zu 0,3 mg in 300 cc (also etwa 1 mg im Liter) erstrecken kann. Daraus ergibt sich von selbst, dass die jodo-acidimetrische Methode Houzeau's vollständig unbrauchbar ist, wenn man es mit Flüssigkeiten zu thun hat, welche weniger als 1 Milliontel Wasserstoffhyperoxyd enthalten, wie z. B. Regen, Schnee und andere atmosphärische Niederschläge.

Zu demselben Schluss führt auch noch folgende Betrachtung. Gesetzt, man habe ein Wasser, z. B. Regen, dessen Temperatur = 20° C. ist, und welches 1 Milliontel, d. i. 0,001 g $H_2 O_2$ im Liter enthält. Der Sauerstoff des Hyperoxyds, welcher die Zersetzung des Jodwasserstoffs

bewirkt, nähme bei 0° und 760 mm Druck ein Volum von 0,329 cc ein. Ein Liter desselben Wassers, bei 20° mit Luft gesättigt, enthält aber $1000 \times 0,02838 \times 0,2094 = 5,943$ cc Sauerstoff in freiem Zustande. Es kann also durch diesen freien Sauerstoff ungefähr 18 mal mehr Jodwasserstoff zersetzt werden, als durch das vorhandene Wasserstoffhyperoxyd. Wenn nun auch nur ein kleiner Theil des freien Sauerstoffs an der Wirkung auf Jodwasserstoff theilnimmt, so ist doch offenbar, dass bei dem in Rede stehenden Verdünnungsgrade die Methode Houzeau's keine genauen Bestimmungen zulassen kann.

Ueberdies zeigt sich, dass die in den drei ersten Versuchen (also bei sehr verdünnten Lösungen) gefundenen Mengen Hyperoxyd entweder bedeutend geringer sind, als die angewandten, oder die letzteren höchstens erreichen, während man nach dem eben Gesagten das Gegentheil erwarten sollte. Daraus muss man schliessen, dass bei diesen bedeutenden Verdünnungen die Reaction sich nicht mehr vollständig vollzieht, wie dies ja auch von Schönbein (l. c.) bei Lösungen von gewöhnlicher Temperatur beobachtet ist, — ein weiterer Grund, weshalb die Methode hier nicht mehr anwendbar ist.

Bei grösseren Gehalten an Hyperoxyd (von Nr. 4 an) sind dagegen die gefundenen Mengen desselben im Allgemeinen etwas grösser als die angewandten, was sich eben durch den Einfluss des gelösten Sauerstoffs auf die in verhältnissmässig grösserer Menge vorhanden gewesene Jodwasserstoffsäure erklärt. Im Uebrigen übersteigen die Abweichungen nicht 1 Milliontel ($0,001$ g H_2O_2 im Liter). Wenn man daher so bedeutende Mengen Hyperoxyd zu bestimmen hat, dass ein solcher Fehler nicht mehr in's Gewicht fällt, so wird die jodo-acidimetrische Methode Houzeau's mit Vortheil anzuwenden sein.

III. Bestimmung auf gasometrischem Wege.

Diese Methode der quantitativen Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds ist von Thenard*) ausschliesslich angewandt. Derselbe brachte gewogene oder gemessene Mengen von wässrigen Lösungen des Hyperoxyds in graduirte Glasglocken über Quecksilber und bewirkte die Zersetzung desselben in Wasser und Sauerstoff entweder durch Hitze (vermittelt eines ringförmigen Kohlenöfchens aus Drahtgewebe, welches an der Glasglocke auf- und abbewegt wurde) oder durch schwarzes Mangan-

*) Thenard, *Traité de chimie* 1, 209.

oxyd, welches in Wasser suspendirt eingeführt wurde. Bei Anwendung der letzteren Methode zur Zersetzung ist es erforderlich, dass die Lösung keine freie Säure enthalte; Thenard stumpfte sie durch etwas Kalilauge ab.

Nach völliger Zersetzung des Hyperoxyds erfolgte die Messung des entwickelten Sauerstoffgases.

Ausser den höheren Oxyden des Mangans können selbstverständlich auch andere »katalysirende« Substanzen zur Zersetzung des Hyperoxyds angewandt werden. So hat bereits Thenard*) 1819 die Anwendbarkeit des Blutfibrins zu diesem Zwecke nachgewiesen; später haben Assmuth**) und Al. Schmidt***) (ersterer auf Vorschlag des letzteren) sich direct des Blutes dazu bedient.

Thenard und, nach seinem Beispiel, Andere geben die Stärke einer Wasserstoffhyperoxydlösung durch die Anzahl (a) Volume Sauerstoff an, welche ein Volum derselben bei der Zersetzung des Hyperoxyds entwickelt. In den meisten Fällen ist es aber bequemer den Gehalt einer Lösung durch Procente auszudrücken, oder aber durch das Gewicht des Hyperoxyds, welches ein gewisses Volum der Lösung enthält.

Setzt man das specifische Gewicht des wasserfreien Wasserstoffhyperoxyds nach der Thenard'schen Bestimmung = 1,452 und nimmt man an, dass bei der Vermischung desselben mit Wasser weder eine Contraction noch eine Ausdehnung stattfindet, so ist das specifische Gewicht S einer Lösung, welche nach Thenard's Ausdruckweise a Volume Sauerstoff entwickelt:

$$S = \frac{a \cdot 0,452^1}{477,7} + 1,$$

in welcher Formel 477,7 die Volume Sauerstoff ausdrückt, welche 1 Volum des wasserfreien Hyperoxyds entwickelt.

*) Thenard, Ann. chim. phys. **11**, 86.

**) Joh. Assmuth, Ueber die Einwirkung des Wasserstoffhyperoxyds auf die physiologische Verbrennung, Dorpat 1864, 11.

***) Al. Schmidt, Hämatologische Studien. Dorpat, 1865, S. 107, sowie an vielen anderen Stellen. — Ausser dieser Schrift, in welcher das Verhalten der einzelnen Bestandtheile des Blutes zum Wasserstoffhyperoxyd sehr eingehend erörtert ist, möge man vergleichen: Schönbein, Chemische Berührungswirkungen, München 1856; Hiss; Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. **89**, 329; Liebig, Ann. Chem. Pharm. **153**, 155; Giannuzzi bei Gorup-Besanez, Physiologische Chemie, 2. Aufl. 1867, 125.

Die Procente P, welche eine solche Lösung enthält, ergeben sich aus der Gleichung:

$$P = \frac{145,2}{0,452 + \frac{477,7}{a}} \text{ Proc.}$$

Und die Gewichtsmenge Q in Grammen, welche 1 cc dieser Lösung enthält, ist:

$$Q = \frac{S \cdot P}{100} \text{ Gramm} = a \cdot 0,0030393 \text{ Gramm.}$$

Nach diesen Formeln sind die in folgender Tabelle C zusammengestellten Werthe berechnet.

Tabelle C.

a	S	P Procente	Q Gramme
1	1,0009	0,3	0,0030
2	1,0018	0,6	0,0060
3	1,0028	0,9	0,0090
4	1,0038	1,2	0,0121
5	1,0047	1,5	0,0151
10	1,0095	3,0	0,0304
15	1,0142	4,5	0,0456
20	1,0189	6,0	0,0608
25	1,0237	7,4	0,0760
30	1,0284	8,9	0,0912
40	1,0379	11,7	0,1216
50	1,0473	14,5	0,1520
60	1,0568	17,3	0,1824
70	1,0662	20,0	0,2128
80	1,0757	22,6	0,2432
90	1,0852	25,2	0,2729
100	1,0946	27,8	0,3040
200	1,1892	51,1	0,6077
300	1,2839	71,0	0,9121
400	1,3785	88,2	1,2165
477,7	1,4520	100,0	1,4520

Anstatt den Sauerstoff, welcher sich bei der »Katalyse« des Wasserstoffhyperoxyds entwickelt, zu messen, kann man ihn auch natürlich durch Wägung bestimmen. Auf diese Weise hat Brodie*) unter an-

*) Brodie, Phil. Trans. 1850; II, 779.

derem das Hyperoxyd quantitativ bestimmt. Die Zersetzung bewirkte er durch Platinschwarz und die Wägung führte er in einem Apparat aus, welcher den gewöhnlichen Kohlensäurebestimmungsapparaten ähnlich war.

Die Methoden der quantitativen Bestimmung des Wasserstoffhyperoxydes durch Messen oder Wägen des bei der Katalyse sich entwickelnden Sauerstoffs stehen in Bezug auf Genauigkeit und Bequemlichkeit bei der Ausführung der maassanalytischen Bestimmung mit Chamäleon sowie auch der jodo-acidimetrischen Methode Houzeau's nach.

IV. Bestimmung mittelst Indigos.

J. Assmuth *) hat auch die von Schönbein **) entdeckte Beschleunigung der Entfärbung des Indigos durch Vermittlung einer geringen Menge Eisenvitriol zu einer approximativen Schätzung relativer Mengen von Wasserstoffhyperoxyd benutzt. Ob sich diese Reaction zu einer exacten Methode der quantitativen Bestimmung des Hyperoxyds verwenden lässt, scheint nicht näher untersucht zu sein.

H. Struve ***) hat einen Versuch mitgetheilt über das Verhältniss der Mengen Wasserstoffhyperoxyd und Salpetersäure, welche ein und dieselbe Menge Indigocarmin entfärben, wenn beide oxydirenden Substanzen gemischt mit einem starken Ueberschuss concentrirter Schwefelsäure in der Wärme auf Indigolösung wirken. Aus den von Struve gegebenen Zahlen †) berechnet sich, dass 854 Theile Wasserstoffhyperoxyd ebensoviel Indigo entfärben wie 549 Theile Salpetersäure (darunter ist wohl Salpetersäureanhydrid zu verstehen).

Struve hat die Sache nicht weiter verfolgt. Es bleibt daher zweifelhaft, ob mittelst des Indigos zuverlässige quantitative Bestimmungen des Wasserstoffhyperoxydes zu erzielen sind.

*) J. Assmuth, Ueber die Einwirkung des Wasserstoffhyperoxyds auf die physiolog. Verbrennung, S. 11.

) Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. **75, 79 und **79**, 69. — Nach Lenssen (Journ. f. prakt. Chem. **81**, 283) bleicht Wasserstoffhyperoxyd den Indigo in saurer Lösung nicht, in alkalischer aber sofort, ohne Zusatz eines „Erregers“.

***) H. Struve, diese Zeitschrift **11**, 28.

†) 20 cc einer Lösung, welche in 100 cc 0,000178 g H_2O_2 enthielt, brauchten 0,5 cc einer Indigolösung, welche auf Kalisalpeter empirisch gestellt war (100 cc einer Salpeterlösung, welche 0,00549 g N_2O_5 [oder HN_3 ?] enthielten, entfärbten 120 cc Indigo).

V. Colorimetrische Methode.

Keine der im Vorstehenden erwähnten Methoden eignet sich zur quantitativen Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds in den atmosphärischen Niederschlägen, welche nach meinen bisherigen Erfahrungen, wenigstens in der Umgegend von Moskau, höchst selten mehr als 1 mg H_2O_2 im Liter enthalten. Die Mehrzahl derselben ist nicht hinreichend scharf; die einzige Methode aber, welche noch annähernd genaue Bestimmungen zuliesse, nämlich die mit Chamäleon, ist nicht anwendbar wegen der Anwesenheit anderer Substanzen, welche das Permanganat gleichfalls reduciren.

Die colorimetrische Methode, deren ich mich bei der Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds in den atmosphärischen Niederschlägen bediene, gründet sich auf die Ausscheidung des Jods aus neutralem Jodkalium ohne Zusatz von Eisenvitriol oder eines sonstigen «Erregers».

Der zwischen Jodkalium und Wasserstoffhyperoxyd stattfindenden Reaction habe ich ein besonderes Studium gewidmet, dessen Ergebnisse an einem anderen Orte *) ausführlich mitgetheilt sind. Ich beschränke mich hier darauf anzugeben, dass wenn man zu einer völlig neutralen Lösung von reinem Wasserstoffhyperoxyd, welche 8 Hundertmilliontel oder 0,00008 g H_2O_2 im Liter enthält, reines Jodkalium und Stärkewasser zufügt, langsam eine schwache Färbung ins Violette eintritt, welche nach 5 bis 6 Stunden das Maximum ihrer Intensität erreicht. In verdünnteren Lösungen wird keine bemerkbare Färbung mehr erhalten.

In dem Maasse, als der Hyperoxydgehalt wächst, nimmt die Intensität der Färbung, welche auf Zusatz von Jodkaliumkleister entsteht, allmählich zu, jedoch nur bis zu einer gewissen Grenze, nämlich bis die Flüssigkeit nicht mehr als 1 Milliontel, d. i. 0,001 g H_2O_2 im Liter, enthält. Von da an ist in der Intensität der Färbungen kein Unterschied mehr mit Sicherheit zu erkennen; eine Flüssigkeit, welche etwa 1,2 mg im Liter enthält, zeigt mit Jodkaliumkleister dieselbe Tiefe der Färbung, wie eine solche, welche 1000 mal mehr enthält.**)

Hieraus ergeben sich die Grenzen, innerhalb welcher nach der colorimetrischen Methode quantitative Bestimmungen des Wasserstoff-

*) Siehe Schöne, Experimentaluntersuchungen über das Wasserstoffhyperoxyd; III. Abhd. in Liebig's Ann. d. Chem. **195**, 228.

**) Ueber den Grund vgl. die in der vorhergehenden Anmerkung citirte Abhandlung.

hyperoxyds ausgeführt werden können, nämlich zwischen 0,00008 und 0,001 g H_2O_2 im Liter. Zwischen diesen Grenzen aber liegen meistens gerade die Gehalte an Hyperoxyd in den atmosphärischen Niederschlägen. Selbstverständlich kann man auch höhere Gehalte bestimmen, wenn man die Flüssigkeit entsprechend verdünnt.

Zu dieser Methode sind folgende Materialien erforderlich:

1) Eine Jodkaliumlösung, welche in 1 cc 0,05 g KJ enthält. Sie wird jedesmal frisch bereitet.

2) Stärkewasser. — Die Art, wie dasselbe bereitet wird, ist von Wichtigkeit, wenn es sich darum handelt, zuverlässige Resultate bei der in Rede stehenden Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds zu erhalten. Ich nehme nicht mehr als 1 g bester Stärke in Stücken, übergiesse sie in einem Reagensglas mit 20 bis 25 cc dest. Wasser, schüttele einmal kräftig um, lasse ein bis zwei Minuten absetzen und giesse nur das suspendirt gebliebene ab, und zwar direct in 400 bis 500 cc Wasser, welches bis zum Kochen erhitzt ist; letzteres unterhalte ich darauf noch etwa eine Minute und lasse abkühlen. Die Aufbewahrung geschieht am besten in demselben Kolben, in welchem die Bereitung vorgenommen war; man verschliesst seine Halsöffnung nur lose, zum Schutz gegen den Staub, durch ein übergehängtes Bechergläschen. So bereitet und aufbewahrt behält das Stärkewasser seine Wirksamkeit länger als ein halbes Jahr, ohne dass es nöthig wäre, es, wie Mohr vorgeschlagen hat, mit Kochsalz oder Chlorzink zu sättigen. Es ist jedoch für den vorliegenden Zweck gut, es häufiger frisch zu bereiten, alle 10 bis 14 Tage, nämlich jedesmal wenn die Farbenscala (siehe weiterhin) neu hergestellt wird.

3) Eine Lösung vom reinsten Wasserstoffhyperoxyd. Es ist am sichersten dieselbe selbst zu bereiten. *) Zur Noth kann man sich auch des im Handel befindlichen Haarbleichwassers bedienen, muss jedoch die freie Säure desselben durch Baryt so weit abstumpfen, dass Lackmus nicht mehr geröthet, sondern nur eben violett gefärbt wird. Sie dient zur Herstellung der

4) Farbenscala. — Dieselbe wird bereitet wie folgt. Man bestimmt zunächst durch Titiren mit Chamäleon den Gehalt der eben genannten Lösung von Wasserstoffhyperoxyd. Wegen der Zersetzbarkeit des letzteren ist diese Operation unmittelbar vor jeder Herstellung der

*) Liebig's Ann. d. Chem. 192, 262.

Scala auf's Neue auszuführen. Durch geeignete Verdünnung dieser Lösung bereitet man sich nun eine Reihe von Flüssigkeiten, welche im Liter 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9 und 1 mg $H_2 O_2$ enthalten. Von den so bereiteten Lösungen bringt man je 25 cc in sorgfältig gereinigte Stöpselflaschen aus weissem Glase von 30 bis 40 cc Inhalt, fügt zu jeder 0,5 cc der Jodkaliumlösung (1) und ebensoviel des Stärkewassers, stöpselt zu, schüttelt um und lässt stehen. Nach 5 bis 6 Stunden haben sich die Färbungen vollständig entwickelt. Auf diese Weise erhält man 10 violettblau gefärbte Flüssigkeiten, deren Farbenintensitäten annähernd denjenigen der bekannten Schönbein'schen Ozonscala entsprechen.

Beim Aufbewahren in gut verschlossenen Flaschen und im Dunkeln bleiben die Färbungen, wenn ganz reine Materialien angewandt sind, 3 bis 4 Wochen fast unverändert. Ich habe es jedoch vorgezogen bei den Untersuchungen der atmosphärischen Niederschläge, welche ich in den Jahren 1874 und 1875 ausgeführt habe, *) alle 10 bis 14 Tage eine neue Farbenscala zu bereiten. **)

Das Verfahren, nach dieser Methode quantitative Bestimmungen auszuführen, besteht nun darin, dass man die zu untersuchende Flüssigkeit (Regen, Thau, geschmolzener Hagel, Schnee u. dgl.) zunächst filtrirt, ***) dann 25 cc abmisst, dieselben in ein Stöpselglas von derselben Grösse und Form bringt, wie sie die Gläser der Farbenscala besitzen, dann dieselben Mengen der Jodkaliumlösung und des Stärkewassers zufügt, welche auch bei der Herstellung der Scala angewandt werden, und schliesslich nach Verlauf von 5 bis 6 Stunden durch Vergleich der

*) S. Ber. d. d. chem. Ges. 7, 1693, sowie 11, 482, 561, 874 und 1028.

**) Vielleicht gelingt es einen haltbaren Farbstoff aufzufinden, vermittelt dessen man Lösungen von derselben Farbe und denselben Intensitäten, wie die in oben beschriebener Weise bereiteten, herstellen könnte. Es wäre dies wünschenswerth für meteorologische Observatorien und Versuchsstationen, in welchen die regelmässige Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds in den atmosphärischen Niederschlägen nach dem in Rede stehenden Verfahren vorgenommen wird.

***) Das Filtriren ist durchaus erforderlich, weil die in den atmosphärischen Niederschlägen suspendirten Materien, namentlich die organischen, der Jodstärke eine mehr in's Violette spielende Farbe ertheilen, was den Vergleich mit der Scala erschwert; überdies wirkt das ausgeschiedene Jod auf diese organischen Substanzen, in Folge wovon ein blasserer Farbenton erzeugt werden kann, als dem wirklichen Gehalt an Wasserstoffhyperoxyd entspricht.

entstandenen Färbungen mit denjenigen der Farbenscala bestimmt, welchen Gehalt an Wasserstoffhyperoxyd das Untersuchungsobject besitzt.

Die Bestimmung der Farbenintensität ist so sicher, dass, wovon ich mich in zahlreichen Fällen überzeugt habe, die Angaben von drei bis vier verschiedenen Personen, welche keine Uebung in colorimetrischen Bestimmungen hatten, und von denen jede in Abwesenheit der andern befragt wurde, höchst selten um 0,05 *mg* (auf das Liter) differirten, und auch das nur, wenn im Liter mehr als 0,7 bis 0,8 *mg* H_2O_2 waren. Bei Gehalten von 0,08 bis 0,40 *mg* H_2O_2 im Liter erhält man so bequem unterscheidbare Farbennuancen, dass ein geübter Beobachter durch entsprechende Vermehrung der Scalenummern mit ziemlicher Genauigkeit noch Hundertel eines Milligrammes H_2O_2 im Liter bestimmen kann.

Wenn durch die für das Wasserstoffhyperoxyd charakteristischen Reagentien (Jodkalium, Stärke und Eisenvitriol; Guajak und Malzauszug; Chromsäure und Aether; Eisenchlorid und Ferridcyankalium, alkalische Lösung von Bleioxyd, Bleiessig, Jodkalium, Stärke und Essigsäure (Struve) und andere) die Gegenwart dieser Verbindung einmal nachgewiesen ist, so können die zu untersuchenden Flüssigkeiten keine anderen Substanzen, welche aus Jodkalium Jod ausscheiden, enthalten, wie z. B. Chlor, Ozon, freie salpetrige Säure u. a., weil diese letzteren in wässriger Lösung sich sofort mit Wasserstoffhyperoxyd zersetzen. Es versteht sich von selbst, dass der quantitativen Bestimmung der qualitative Nachweis des Hyperoxyds vorausgehen muss; dazu kann man sich der eben genannten Reagentien bedienen.

Ich fasse die Schlüsse, welche sich aus dem Vorstehenden ergeben, im Folgenden zusammen.

1) Für sehr verdünnte Lösungen von Wasserstoffhyperoxyd, nämlich für solche, welche weniger als 1 *mg* H_2O_2 im Liter enthalten, ist die beste Methode der quantitativen Bestimmung des Hyperoxyds die colorimetrische mit Jodkalium und Stärkewasser. Ihre Anwendung beschränkt sich aber auf Gehalte von 0,08 bis 1 *mg* H_2O_2 im Liter. Bestimmungen höherer Gehalte müssen eine entsprechende Verdünnung vorangehen. Bei Gehalten von 0,08 bis 0,4 *gm* H_2O_2 im Liter können Hundertel vom Milligramm nach dieser Methode noch annähernd genau festgestellt werden.

2) In Lösungen, welche keine reducirenden Substanzen enthalten, wird das Wasserstoffhyperoxyd am genauesten und bequemsten durch

Titriren mit Chamäleon bestimmt. Die Genauigkeit der Bestimmung hängt zunächst von der Genauigkeit ab, mit welcher der Titer der Maassflüssigkeit festgestellt werden kann. Der mögliche Fehler beträgt danach ein paar Zehntel Procent von der ganzen zu bestimmenden Menge Wasserstoffhyperoxyd. Was den Verdünnungsgrad betrifft, so können durch Chamäleon Milligramme H_2O_2 im Liter noch völlig genau, Zehntel vom Milligramm noch annähernd genau bestimmt werden.

3) Nach der Bestimmung mit Chamäleon kann die jodo-acidimetrische Methode Houzeau's am meisten empfohlen werden. Nach ihr können Milligramme H_2O_2 im Liter nur noch annähernd genau bestimmt werden.

4) Die gasometrische Methode Thenard's sowohl wie die jodometrische Methode Brodie's stehen den beiden vorhergehenden in Bezug auf Genauigkeit und Bequemlichkeit bei Weitem nach.

5) Ob Indigo zu exacten quantitativen Bestimmungen des Wasserstoffhyperoxyds brauchbar ist, bleibt unentschieden.

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau, im November 1878.

Zur volumetrischen Bestimmung des freien Sauerstoffs in Gasgemischen mittelst Phosphors.

Von

Dr. Otto Lindemann.

(Hierzu Fig. 2 u. 3 auf Taf. II.)

Während man bei der Leitung der Schwefelsäurefabrikation zur Bestimmung der schwefligen Säure eine in jeder Beziehung die praktischen Bedürfnisse deckende analytische Methode (Reich) besitzt, fehlt es bisher trotz vielfacher Bemühungen an einer ähnlichen für den in den Kammergasen enthaltenen Sauerstoff. Im Nachfolgenden gebe ich die Beschreibung eines Apparates, welcher bereits seit einem halben Jahre in den Schwefelsäurefabriken zu Oker zu gedachtem Zweck fast täglich in Anwendung ist und sich von den bis jetzt gebräuchlichen dadurch unterscheidet, dass er ohne jede Aenderung eine fast unbegrenzte Zahl von hinreichend genauen Sauerstoffbestimmungen auszu-