

604. Richard Wolffenstein: Concentration und Destillation von Wasserstoffsperoxyd.

(Eingeg. am 30. Novemb.)

Das Wasserstoffsperoxyd ist seit seiner Entdeckung durch Thénard zum Gegenstand einer überaus grossen Zahl von Untersuchungen gemacht worden. Es verdankt dies einerseits seinem interessanten chemischen Charakter, andererseits aber auch der Rolle, die man ihm wegen seines Auftretens in der Atmosphäre auf pflanzenbiologische Vorgänge zugeschrieben hat. Da das Wasserstoffsperoxyd aber nur in geringer Menge in den atmosphärischen Niederschlägen enthalten ist, so hat man sich mehr mit der scharfen Charakterisirung minimaler Quantitäten beschäftigt, als mit der Concentration und Reinigung grösserer Mengen.

In dieser letzteren Beziehung hat Hanriot¹⁾ die bemerkenswertheste Arbeit geliefert. Er konnte durch Erwärmen verdünnter Wasserstoffsperoxydlösungen im Vacuum eine concentrirte Wasserstoffsperoxydlösung erhalten, die 267 Volumina Sauerstoff zu entwickeln im Stande war. Dies war aber auch die äusserst erreichbare Grenze, denn bei weiteren Concentrationsversuchen zersetzte sich dieses Wasserstoffsperoxyd unter Abgabe von so viel Sauerstoff, dass sich ein Vacuum überhaupt nicht mehr halten liess.

Im Jahre 1892 veröffentlichten dann Talbot und Moody²⁾ eine ausführliche Untersuchung über Wasserstoffsperoxyd, die sich in Bezug auf Concentrationsversuche etwa in gleicher Richtung wie die Hanriot'sche Arbeit bewegt. Sie erhielten ein 294 Volumina Sauerstoff enthaltendes Wasserstoffsperoxyd. Eine Methode, die sie ferner zur Reinigung des Wasserstoffsperoxyds angeben, scheint nicht sehr glücklich gewählt zu sein.

Schliesslich ist noch eine Veröffentlichung von Schilow³⁾ zu erwähnen, der bei der Aetherextraction einer mit Soda versetzten dreiprocentigen Wasserstoffsperoxydlösung eine 50procentige reine Wasserstoffsperoxydlösung erhalten hat. Diesen Versuch konnte ich nicht bestätigt finden.

Bei einer Untersuchung mit Wasserstoffsperoxyd beobachtete ich nun, dass dasselbe an und für sich gegen Wärmeeinwirkung durchaus keine so labile Verbindung ist, wie allgemein angenommen wird. Nur ganz bestimmte Substanzen sind es — diese allerdings oft schon

¹⁾ Hanriot, Comptes rendus 100, 57, 172.

²⁾ Talbot und Moody, Journal of Analytical and applied Chemistry (America) 1892, S. 650.

³⁾ Schilow, Russische physikalisch-chemische Gesellschaft, Sitzung vom 13./25. Mai 1893.

in geringster Menge — welche dem Wasserstoffsperoxyd seine leichte Zersetzbarkeit ertheilen.

Es ergaben sich vornehmlich drei Hauptpunkte, auf die besondere Rücksicht zu nehmen ist.

Das Wasserstoffsperoxyd muss frei sein:

1. Von allen alkalisch reagirenden Verbindungen.
2. Von jeder Spur der Schwermetallverbindungen.
3. Von festen Körpern jeder Art, auch von ganz indifferentem chemischen Charakter.

Genügt ein Wasserstoffsperoxyd diesen Bedingungen, so ist es gegen den Einfluss der Wärme widerstandsfähiger und hierauf beruht die im Folgenden angegebene Methode, Wasserstoffsperoxydlösungen unbeschränkt zu concentriren und zu destilliren.

Die Prüfung auf den Gehalt an Wasserstoffsperoxyd geschah bei allen folgenden Versuchen durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung und zwar wurden dazu, je nach der Art des Versuches, zwei verschieden eingestellte Titerlösungen benutzt. Die eine erforderte für je 1 g dreiprocentiges Wasserstoffsperoxyd = 31.5 ccm Kaliumpermanganat, die andere war 15 Mal stärker, sie verlangte für dieselbe Menge Wasserstoffsperoxyd nur 2.1 ccm. Als Ausgangsmaterial diente gewöhnlich eine dreiprocentige, käufliche Wasserstoffsperoxydlösung.

Die ersten Concentrationsversuche nahm ich auf dem Wasserbade im luftverdünnten Raum von 68 mm Druck vor.

1. 157 g 3 procentiges H_2O_2 wurden zu einem 10 procentigen concentrirt. Ausbeute: 100 pCt.

2. 125 g 2 procentiges H_2O_2 wurden zu einem 17.8 procentigen concentrirt. Ausbeute: 99.5 pCt.

3. 444.9 g 3 procentiges H_2O_2 wurden zu einem 43.9 procentigen concentrirt. Das Destillat enthält 0.38 pCt. H_2O_2 . Ausbeute: 99.7 pCt.

4. 132.2 g 3 procentiges H_2O_2 wurden zu einem 49.5 procentigen concentrirt. Das Destillat enthält 0.28 pCt. H_2O_2 . Ausbeute: 99.2 pCt.

Ein Concentrationsversuch im Atmosphärenraum ergab folgendes Resultat:

1. 127 g von 9.6 procentigem H_2O_2 wurden im Oelbad bei 160—170° C. bis zu starker Sauerstoffentwicklung erwärmt. Der Rückstand war dann 20.2 procentig; das Destillat enthielt 2.5 pCt. H_2O_2 . Ausbeute: 87.1 pCt.

Um bei der Concentration grosser Mengen verdünnten Wasserstoffsperoxyds das überschüssige Wasser auf bequemere Weise als durch Destillation im Vacuum zu entfernen, nahm ich die Concentrationsversuche in Abdampfschalen auf dem Wasser- oder Sandbade vor.

1. Eine Schale mit 905 g 3 procentigen Wasserstoffsperoxyds wurde auf einem Strohkranz in ein 80° C. warmes Sandbad gestellt, wodurch die Innentemperatur der Wasserstoffsperoxydlösung 37° C. annahm.

Man erhielt dann ein 17.3 procentiges H_2O_2 mit 94.7 pCt. Ausbeute
 » » » » 36.8 » » » 92.3 » »
 » » » » 54 » » » 75.5 » »

Dieser Versuch nahm aber der niederen Temperatur wegen, bei der die Verdampfung stattfand, mehrere Tage in Anspruch.

Viel schneller führten die folgenden Versuche zum Ziel, bei denen die Schalen mit dem zu concentrirenden Wasserstoffsperoxyd direct auf dem Wasserbade standen. Zweckmässig setzt man die Abdampfschalen in etwas kleinere Oeffnungen des Dampfbades, als es ihrer Grösse eigentlich entspräche, und lässt die Temperatur der Wasserstoffsperoxydlösungen nicht über ca. 75° C. steigen.

1. 1000 g 3 proc. H_2O_2 ergaben ein 19.2 proc. H_2O_2 mit 84.05 pCt. Ausbeute
 2. 2050 g » » » » 32.4 » » » 70.5 » »
 3. 1100 g » » » » 9.8 » » » 90.4 » »
 » » » » 20.1 » » » 78.5 » »
 » » » » 47.7 » » » 61.8 » »
 4. 802g 4.5proc. » » » » 8.7 » » » 89.7 » »
 » » » » 14.7 » » » 79.4 » »
 » » » » 50.7 » » » 64.1 » »
 » » » » 61.2 » » » 52.01 » »
 » » » » 66.6 » » » 28.3 » »

Besonders aus dem letzten Versuche zeigt es sich deutlich, dass bei weiterer Concentrirung der eingeengten Wasserstoffsperoxydlösungen, die Ausbeute unverhältnissmässig rasch im Verhältniss zur Concentration abnimmt. Die erheblichen Verluste waren aber, wie man beobachten konnte, nur zum kleineren Theil durch Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds bedingt, sondern besonders dadurch, dass Wasserstoffsperoxyd aus den concentrirten wässrigen Lösungen in der Wärme unzersetzt verdampft, — die Wasserstoffsperoxyddämpfe sind in der Hitze also beständig. Daher erhielt man auch, als das Eindampfen 3 procentiger Wasserstoffsperoxydlösungen statt in einer Abdampfschale in einem Becherglase vorgenommen wurde, eine höhere Ausbeute, nämlich 56 pCt. eines 64.7 procentigen Wasserstoffsperoxyds. Die Ausbeute ist in diesem Falle besser, als bei dem Verdampfen in flachen Schalen, weil sich an den Wänden des Becherglases im Verhältniss mehr Wasserstoffsperoxyd wieder condensiren kann.

Die Beständigkeit des Wasserstoffsperoxyds beim Erwärmen geht auch aus folgender Versuchsreihe hervor. Es wurden im Schiessrohr 2 Stunden lang bei 80° C. erhitzt:

1. Ein 9.3 procentiges H_2O_2	. . .	Ausbeute: 96.9 pCt.
2. » 47.7 »	» . . .	» 82.5 »
3. » 48 »	» . . .	» 74.1 »
4. » 68.1 »	» . . .	» 74.05 »

Die Flüchtigkeit der Wasserstoffsperoxyddämpfe veranlasste den Versuch, das Wasserstoffsperoxyd direct im luftverdünnten Raum zu destilliren. Zu diesem Behufe wurde das bis auf ca. 50–60 pCt. eingedampfte Wasserstoffsperoxyd zuerst noch mit Aether extrahirt, um es von den ausgeschiedenen Thonerdeflocken zu befreien, welche einen zersetzenden Einfluss auf dasselbe bei der Destillation ausüben würden. Die wasserlöslichen Verunreinigungen, welche sich im käuflichen Wasserstoffsperoxyd vorfinden, wie z. B. Phosphorsäure¹⁾, kann man indess durch die Extraction mit Aether keineswegs vom Wasserstoffsperoxyd trennen, da aus einer wässrigen Wasserstoffsperoxydlösung das Wasserstoffsperoxyd nie allein in den Aether geht, sondern stets mit Wasser gemischt. So führte bei der Extraction mit Aether und Verdunsten des Lösungsmittels ein 48 procentiges Wasserstoffsperoxyd zu einem 73.8 procentigen, » 45 » » » 73.5 »

1. Dieses letztere so erhaltene Wasserstoffsperoxyd wurde nun aus dem Wasserbade bei 65 mm Druck destillirt und das Destillat in zwei Fractionen von 71–81° C. und 81–85° C. aufgefangen. Die erste Fraction enthielt ein 44.4 procentiges Wasserstoffsperoxyd, die zweite ein 90.5 procentiges. Ausbeute: 90.2 pCt.

Die 90.5 pCt. Wasserstoffsperoxyd haltende Lösung wurde dann nochmals fractionirt destillirt und erwies sich dabei die von 84–85° siedende Menge als 99.1 procentiges reines Wasserstoffsperoxyd.

2. Ein Destillat, das von	
80–83° C. (bei 68 mm Druck) sott,	enthielt 94.7 pCt. H_2O_2 .
82–85° C. » » » » »	96.06 » »
3. Ein Destillat, das von	
53–73° C. (bei 68 mm Druck) sott,	enthielt 14.4 pCt. H_2O_2 .
73–80° C. » » » » »	55.4 » »
80–83° C. » » » » »	82.3 » »

¹⁾ Der Phosphorsäurenachweis ist im Wasserstoffsperoxyd nicht auf die gewöhnliche Weise durch molybdänsaures Ammoniak zu führen, da durch den oxydirenden Einfluss des Wasserstoffsperoxyds sich lösliche, übermolybdänsaure Verbindungen bilden. Erst nach Zerstörung des Wasserstoffsperoxyds, was z. B. durch Zusatz von Ammoniak und etwas Platinschwamm geschehen kann, ist ein solcher Nachweis möglich. S. auch Werther, Journ. für prakt. Chem. 83, 195. Schön, Zeitschr. für analyt. Chem. 9, 41. Bärgwald, Chem. Centralbl. 1885, 424. Denigès, Compt. rend. 110, 1007. Péchard, Compt. rend. 112, 720.

Aus allen bishèr angeführten Versuchen geht also hervor, dass sich das dreiprocentige Wasserstoffsperoxyd bis ca. 45 pCt. concentriren lässt, ohne dass sich irgendwie erhebliche Mengen von Wasserstoffsperoxyd dabei verflüchtigen, dann aber nimmt die Flüchtigkeit des Wasserstoffsperoxyds mit steigender Concentration rasch zu, bis schliesslich bei 68 mm Druck und 84—85° C. fast vollkommen wasserfreies Wasserstoffsperoxyd überdestillirt. Dieses ist frei von jeder Verunreinigung. Es bildet eine wasserklare syrupöse Flüssigkeit, die nicht so leicht wie Wasser benetzt. An der Luft verdunstet es. Auf die Haut gebracht, ruft es ein empfindliches, prickelndes Gefühl hervor und erzeugt äusserlich weisse Flecken, die indess nach einigen Stunden wieder verschwinden. Was seine Reaction gegen Lakmus betrifft, so fand Hanriot, dass es sauer reagirt, eine Angabe, die Talbot und Moody später bestritten.

Zur Entscheidung dieser Frage führte ich den Versuch so aus, dass destillirtes, sauer reagirendes Wasserstoffsperoxyd mit Soda schwach alkalisch gemacht und nochmals der Destillation unterworfen wurde. Aber wiederum destillirte saures Wasserstoffsperoxyd über, so dass an der sauren Natur des Wasserstoffsperoxyds nicht mehr zu zweifeln ist. Hervorzuheben ist aber, dass ein verdünntes, z. B. ein 1.5 procentiges Wasserstoffsperoxyd vollkommen neutral ist.

Was die Gefrierpunktsverhältnisse der Hydrate vom Wasserstoffsperoxyd betrifft, so untersuchte ich die Hydrate $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, die durch Vermischen concentrirter Wasserstoffsperoxydlösungen mit Wasser leicht zu erhalten waren. Beide Hydrate gefrieren bei -20°C . noch nicht, sondern erst in einer Kältemischung aus fester Kohlensäure mit Aether.

Die Gewinnung des reinen, destillirten Wasserstoffsperoxyds aus dem käuflichen, 3 procentigen lässt sich noch einfacher bei Verarbeitung kleinerer Mengen — 500 bis 1000 g — mit Umgehung der Aetherextraction durchführen, indem man einfach die ganze Masse des Wasserstoffsperoxyds abdestillirt.

300 g 3 procentiges Wasserstoffsperoxyd wurden aus dem Wasserbade bei 68 mm Druck überdestillirt. Ausbeute 80.1 pCt.

Alle in dieser Arbeit angegebenen Destillationsversuche im luftverdünnten Raume wurden bei 68 mm Druck vorgenommen.

Ein kleineres Vacuum wurde absichtlich nicht gewählt, um die allgemeine Anwendbarkeit der Methode auch in etwas weiteren Grenzen zu beweisen. Nur bei dem folgenden Versuche wurde ein Vacuum von 10 mm Druck gehalten, wodurch sich die Ausbeute an destillirtem Wasserstoffsperoxyd noch erhöhen liess.

500 g 3 procentiges H_2O_2 wurden aus dem Wasserbade bei 10 mm Druck direct abdestillirt. Ausbeute 87 pCt.

Wünscht man ein stärkeres, destillirtes Wasserstoffsperoxyd zu erhalten, so lässt sich dies durch fractionirtes Auffangen des Destillates leicht erzielen.

Wie schon bemerkt, ist diese zuletzt angegebene Methode die bequemste zur Darstellung kleinerer Mengen chemisch reinen Wasserstoffsperoxyds. Falls man grössere Quantitäten destillirten Wasserstoffsperoxyds erhalten will, wird man zweckmässig das käufliche, 3procentige Wasserstoffsperoxyd (welches den Anfangs der Abhandlung besprochenen Bedingungen an Reinheit genügen muss) erst auf dem Dampfbade bis ca. 20 pCt. eindampfen, dann im Vacuum bis zu etwa 50—55 pCt. concentriren, mit Aether ausziehen und schliesslich im Vacuum abdestilliren.

Nach diesem Verfahren lässt sich also chemisch reines Wasserstoffsperoxyd in jeder beliebigen Concentration leicht darstellen.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.

Berichtigungen:

- Jahrg. 27, Heft 16, S. 2924, Z. 6 v. o. lies: »Triphenyltetrazoliumchloride« statt »Diphenyltetrazoliumchloridcarbonester«.
- » 27, » 16, » 2925, » 9 v. u. lies: »Formazylameisensäure« statt. »Formazylcarbonsäure«.
- » 27, » 16, » 2926, » 7 u. 8 v. o. lies: »Formazylameisensäure« statt »Formazylcarbonsäure«.
- » 27, » 17, » 3055, » 3 v. o. lies: »Triphenylsulfonäthan« statt »Triphenylsulfonmethan«.