

THERMOMETRISCHE (ENTHALPIOMETRISCHE) WASSERSTOFFPEROXIDBESTIMMUNG

J. BRANDŠTETR und P. SAPÁKOVÁ

Institut für Chemie, Technische Hochschule, 600 00 Brno

Prof. Dr. A. Okáč, korrespondierendem Mitglied der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, zum 70. Geburtstag gewidmet.

Eingegangen am 3. Juli 1972

Es wurde der thermometrische Verlauf der Reduktions-Oxydationsreaktionen von Wasserstoffperoxid mit einigen Reagentien untersucht und die entsprechende Reaktionswärme gemessen. Auf Grund der Meßergebnisse wurde die Ausarbeitung einiger Verfahren der thermometrischen Wasserstoffperoxidbestimmung selbst in sehr verdünnten Lösungen ermöglicht.

In der thermochemischen Literatur werden Daten über die Werte der Reaktionswärme verschiedener üblicher Reduktions-Oxydationsreaktionen vermißt, wobei sich die zahlreichen angeführten Angaben von einander erheblich unterscheiden. In dieser Arbeit wurden die Werte der Enthalpieänderungen bei den Reaktionen des Wasserstoffperoxids mit einigen Reagentien zwecks Ausarbeitung eines Verfahrens zur thermometrischen Wasserstoffperoxidbestimmung in verdünnten Lösungen gemessen.

Zur Wasserstoffperoxidbestimmung dienen fast ausschließlich auf der Reaktion des Peroxids mit Substanzen von Oxydations-^{1,2} oder Reduktionscharakter³ beruhende maßanalytische Methoden. Es wurde auch ein Verfahren zur thermometrischen Titration von Wasserstoffperoxid mit Cer(IV)-sulfat⁴ ausgearbeitet, dessen Genauigkeit jedoch von den Autoren selbst als unbefriedigend gewertet wurde. Ebenso wurde die bei der Reaktion des Wasserstoffperoxids mit Peroxidase beobachtete Wärmetönung untersucht⁵. Umgekehrt diente Wasserstoffperoxid als Reagens zur Fe(II)-Bestimmung in Schlacken^{6,7}. Mit Hilfe der thermometrischen Titration wurde die Bildung von Peroxo-Salzen bei der Reaktion von H₂O₂ mit Vanadin, Chrom, Molybdän, Wolfram, Titan und Uran⁸ untersucht. Da die Reduktions-Oxydationsreaktionen überwiegend von erheblicher Wärmetönung begleitet werden, ergibt sich die Möglichkeit, für die Bestimmung selbst von Wasserstoffperoxid-Milligrammengen die thermometrische (enthalpiometrische) Methode^{9,10} zu verwenden, die die Bestimmung auch mehrerer Komponenten nebeneinander gestattet^{6,9,11}.

EXPERIMENTELLER TEIL

Lösungen und Reagentien. Die WasserstoffperoxidstammLösung wurde durch Verdünnen mit 2 ml 30%igem analysenreinem Perhydrol auf einen Liter hergestellt. Ihr Wert wurde durch

Titration mit 0,1N-KMnO₄ bestimmt. Desweiteren kamen zur Anwendung: 0,5N-KMnO₄, 0,08N-Ce(SO₄)₂, 0,8N-KJ, Ammoniummolybdat, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4 H₂O, (10%ige Lösung) und eine Fe²⁺-Lösung (21 g FeSO₄·7 H₂O und 14 g (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6 H₂O, gelöst in 250 ml 2N-H₂SO₄). Die angeführten Reagentien zeigen beim Blindversuch keine Wärmetönung.

Apparate und Einrichtungen. Es wurde eine Apparatur mit einem Reagenzbecher im Dewarschen Gefäß, das in einem Wasserbad untergebracht war, herangezogen. Im Wasserbad wurden gleichzeitig das Reagens und die zur Analyse bestimmten Lösungen temperiert¹². Das Reagens wurde aus einer 5 ml-Polyäthylentauchpipette auf einmal in kleinem Überschuß zugegeben. Als Wärmefühler diente der Thermistor 11 NR 15 (Pramet, Šumperk) mit einem Widerstand von 1,0 kΩ bei 20°C in Brückenschaltung. Die Spannung wurde je nach der erforderlichen Meßempfindlichkeit im Bereich von 0,30–0,56 V abgezweigt. Die Wärmepulse wurden mit dem Registrier-Millivoltmeter EZ 4 (Laboratorní přístroje, Prag) in einem Bereich von 0–0,5 mV, bzw. 0–2 mV, aufgezeichnet. Eingehendere Angaben bezüglich der Anordnung sowie der Hauptgrundsätze des Arbeitsganges sind in der Arbeit¹³ angeführt. Zur Meßeichung diente ein Tauchkörper aus Widerstandsdraht¹⁴, der von einer stabilisierten Quelle¹⁵ gespeist wurde. Die Zeit wurde mittels einer elektrischen Stoppuhr gemessen, die gleichzeitig den in den Tauchkörper führenden Strom ein- und ausschaltete. Dieses Verfahren ist geeigneter als die Methode des Vergleichs der Wärmetönung der untersuchten Reaktion mit der Neutralisationsreaktion.

Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Permanganat

Wie sich aus dem Kurvenverlauf ergibt, geht in der mit Schwefelsäure angesäuerten Peroxidlösung bei KMnO₄-Zugabe die Reaktion nach der Gleichung

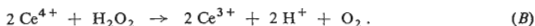


praktisch augenblicklich vor sich. Die Gegenwart eines Katalysators ist nicht angezeigt, da sich Wasserstoffperoxid während des Temperierens zersetzen könnte. Die Eichkurve für 8 bis 18 mg H₂O₂ zeigt bei der Thermistorspannung von 0,32 V und im Regiestrierbereich von 0–2 mV einen vollkommen linearen Verlauf.

Arbeitsgang: Der pipettierten, nicht mehr als 20 mg H₂O₂ enthaltenden verdünnten Wasserstoffperoxidlösung werden im 100 ml-Meßkolben 20 ml verd. H₂SO₄ (1 : 3) zugegeben, worauf bis zur Marke aufgefüllt wird. Nach dem Temperieren wird die Lösung in einem Becher umgefüllt, aus der Tauchpipette werden 4,5 ml ungefähr 0,5N-KMnO₄ zugegeben und der Wärmepuls wird verzeichnet.

Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Cer(IV)-salz

Zum Unterschied von dem vorhergehenden Verfahren erweist sich das Reaktionsmedium 2N-H₂SO₄ als optimal, da die Cer(IV)-sulfatlösung ebenfalls in 2N-H₂SO₄ zugegeben wird, so daß der Blindversuch keine Wärmetönung aufweist.



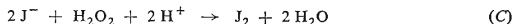
Das in der Literatur empfohlene Chlorwasserstoffsäuremedium gab keine reproduzierbaren Ergebnisse. Da eine genügend konzentrierte Cer(IV)-sulfatlösung nicht herstellbar ist, können auf diese Weise nur kleinere H₂O₂-Mengen bestimmt werden. Die Eichkurve für 1 bis 7 mg

$\text{H}_2\text{O}_2/100$ ml zeigte bei einer Thermistorspannung von 0,56 V und einem Registrierbereich von 0–0,5 mV einen vollkommen linearen Verlauf.

Arbeitsgang. Der Peroxidlösung werden 22 ml verdünnte H_2SO_4 (1 : 3) zugegeben, worauf mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt wird. Nach dem Temperieren werden 4,5 ml Cer(IV)-sulfatlösung zugesetzt.

Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Jodid

Im Medium von verdünnter Schwefelsäure reagiert Peroxid mit Jodid nach der Gleichung



lediglich in Gegenwart von Molybdat. Ohne diesen Katalysator verläuft die Reaktion, wie die Farbe der Lösung und der Kurvenverlauf zeigt, praktisch überhaupt nicht. Die erhebliche, bei dieser Reaktion freigewordene Wärme (Tab. I) gestattet die H_2O_2 -Bestimmung selbst in Submilligrammengen, ein Umstand, der sich bei der üblichen Durchführung der maßanalytisch-jodometrischen H_2O_2 -Bestimmung nicht zeigt. Die Eichkurve für Mengen von 0,5 bis 2,7 mg H_2O_2 zeigte bei der Thermistorspannung von 0,56 V und einem Registrierbereich von 0–1 mV linearen Verlauf. Bei größeren H_2O_2 -Mengen (bis 25 mg/100 ml) wird die Eichkurve bei einem Registrierbereich von 0–2 mV und einer entsprechend niedrigeren Thermistorspannung in der Weise konstruiert, daß sich die Ausschläge über die Hälfte der Schreibbreite erstrecken. Bei einem über 30 mg liegenden Gehalt an Wasserstoffperoxid scheidet sich zuviel Jod aus, so daß sich durch seine teilweise Verflüchtigung die Messung weniger präzise gestaltet.

Arbeitsgang. Der nicht mehr als 25 mg H_2O_2 enthaltenden Probelösung werden 5 ml 2N- H_2SO_4 und 3 Tropfen 10%ige Ammoniummolybdatlösung zugegeben, worauf auf 100 ml aufgefüllt wird. Nach Temperieren und Umgießen in ein Reaktionsgefäß wurden 4,5 ml 0,8N-KJ zugegeben. Mit diesem Verfahren wurden fünfmal 12,27 mg H_2O_2 in einem Registrierbereich von 0–2 mV und einer Thermistorspannung von 0,4 V bestimmt. Bei der Temperatur von 23,0°C wurde eine mittlere Pulshöhe von 211,9 mm mit einer relativen Standardabweichung des Mittelwertes s_r

TABELLE I

Werte der Reaktionswärmen in kcal val⁻¹, bzw. cal mg⁻¹ H_2O_2

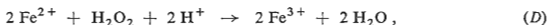
A ist der H_2O_2 -Konzentrationsbereich in mg, in dem das Eichdiagramm konstruiert wurde

Reaktion	H_2SO_4 - Medium	A	$\Delta\text{H}_{\text{Reakt.}}$	
			kcal val ⁻¹	cal mg ⁻¹
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{MnO}_4^-$ (A)	2N	8–18	$19,2 \pm 1,0$	1,13
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ce}^{4+}$ (B)	2N	1–7	$11,9 \pm 0,8$	0,70
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{J}^-$ (C)	0,1N	0,5–2,7	$23,2 \pm 0,6$	1,365
		2,7–16,2		
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ (D)	2N	2,7–16,2	$29,5 \pm 0,8$	1,74
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Mo}^{\text{VI}}$ (E)	1N	–	$2,4 \pm 0,1$	0,141
$\text{JO}_3^- + \text{J}^-$ (F)	0,1N	–	$9,3 \pm 0,5$	0,547

0,56% gefunden. Bei der Temperatur von 22,0°C betrug die mittlere Pulshöhe 206,2 mm. Wie aus dem Vergleich beider Werte hervorgeht, muß die Eichkurve sowie die eigentliche Messung bei gleicher Lösungstemperatur durchgeführt werden.

Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Eisen(II)-salz

Im sauren Medium wird Peroxid mit Eisen(II)-salz nach der Gleichung

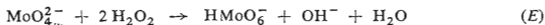


also ohne Freiwerden von Sauerstoff reduziert. Bei der maßanalytischen Bestimmung wird Fe^{2+} im Überschuß zugegeben, das mit Permanganat titriert wird; bei der thermometrischen Durchführung ist die Bestimmung einfacher. Als Reagens diente ein Gemisch einer Eisen(II)- und Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung, das beim Blindversuch keinen Wärmeeffekt zeigt. Die Zugabe von 4,5 ml Reagens mit der angeführten Zusammensetzung genügt zur Bestimmung von 30 mg H_2O_2 . Das Eichdiagramm zeigt einen vollständig linearen Verlauf.

Arbeitsgang. Die Peroxidlösung wird durch Zugabe von 22 ml verd., H_2SO_4 (1 : 3) angesäuert, auf 100 ml aufgefüllt und temperiert. Dann werden 4,5 ml Eisen(II)-salzlösung zugegeben, worauf der Wärmepuls registriert wird.

Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Molybdat

Nach Gleichung



entsteht hellgelbes Peroxomolybdat. Im sauren Medium und bei Molybdatüberschuß ist die Reaktion vollkommen nach rechts verschoben und verläuft, wie die thermometrische Kurve zeigt, augenblicklich. Da die Reaktionswärme sehr gering ist, kann die angeführte Reaktion bei höherer Meßempfindlichkeit nur in über 30 mg liegenden H_2O_2 -Mengen herangezogen werden.

Arbeitsgang. Einer 50 bis 100 mg Peroxid enthaltenden Lösung werden 10 ml verdünnte H_2SO_4 (1 : 3) zugegeben, worauf auf 100 ml aufgefüllt wird. Nach dem Temperieren werden 4,5 ml 10%ige, auf gleiche Weise wie die zu analysierende Lösung angesäuerte Ammoniummolybdatlösung zugegeben.

Eichkurven

Bei den thermometrischen Messungen setzt sich, analog wie in der Photometrie, die Eichkurve in der Regel aus 4—6 Messungen verschiedener Mengen von Standardlösungen der zu bestimmenden Komponente zusammen. Da sich sogar die sehr verdünnte H_2O_2 -Lösung innerhalb längerer Zeit zersetzt, wurde von uns der Versuch gemacht, eine andere Grundsubstanz, deren wäßrige Lösung beständig ist, vorzuschlagen. Es wurde eine 0,1N-K JO_3 -Lösung gewählt, die sich praktisch nicht zersetzt. Das entsprechende Volumen dieser Lösung wurde durch Zugabe von 5 ml 2N- H_2SO_4 angesäuert, worauf auf 100 ml aufgefüllt wurde. Nach Temperieren und Zugabe von 4,5 ml 0,8N-KJ wurde der Wärmepuls registriert. Bei diesem Eichdiagramm (Abb. 1) handelt es sich um den Vergleich der freigewordenen Wärme der Reaktion (D) und der Reaktion des JO_3^- mit Jodid im sauren Medium. Analog könnte die Eichkurve für die Reaktion (E) beispielsweise so konstruiert werden, daß anstelle der Wasserstoffperoxidlösung eine 0,1N- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Standard-

lösung zur Verwendung käme. Es muß darauf aufmerksam gemacht werden, daß es mit Rücksicht auf den erheblichen Wert des beim Thermistor herrschenden Wärmekoeffizienten des Widerstands (ungefähr $3,5\%/1^\circ\text{C}$) erforderlich ist, daß sich die Temperatur der Standard- und der zu analysierenden Lösungen je nach der gewünschten Bestimmungsgenauigkeit um höchstens $0,2^\circ\text{C}$ von einander unterscheiden.

Bestimmung der Reaktionswärmen

Bei den enthalpiometrischen Bestimmungen haben die Werte der Reaktionswärmen die gleiche Bedeutung wie die Werte der Molarextinktionskoeffizienten in der Photometrie, weshalb die verhältnismäßig spärlichen Literaturangaben ergänzt werden müssen. Da die Zusammensetzung der zu analysierenden Lösungen häufig sehr unterschiedlich ist, sind auch ihre Volum-, bzw. spezifischen Wärmen, die bestimmt werden müßten, verschieden, und zwar für den Fall, daß die Reaktionswärmen durch Vergleichen mit der Wärme der Neutralisationsreaktion ermittelt würden. Daher ist es vorteilhafter, die Messungen mit einem elektrisch geheizten, mittels eines Silicon-Schlauchs geschützten Widerstandsdrahtes zu eichen¹⁴. Kennt man den genauen Wert des Heizdrahtwiderstandes und die Durchflußdauer des Stroms von bekannter Intensität, um die Erwärmung der in Betracht gezogenen Lösung um den gleichen Temperaturunterschied wie durch die untersuchte Reaktion unter den gegebenen Bedingungen durchzuführen, kann die Integral-Reaktionswärme berechnet werden. In Tabelle I werden die gemessenen Werte für die Reaktionen (A) bis (F) sowie für die Reaktion des Jodats mit Jodid angeführt.

DISKUSSION

In Tabelle I beziehen sich die angeführten Werte der Integral-Reaktionswärmen auf das gegebene Medium; in den Lösungen von anderer Zusammensetzung kommt man zu etwas abweichenden Werten. In der letzten Kolonne wird von den angeführten ΔH -Werten in kcal g^{-1} die spezifische Enthalpieänderung ausgedrückt, durch die der gegenseitige Vergleich der bei den einzelnen Bestimmungen herrschenden Empfindlichkeit ermöglicht wird.

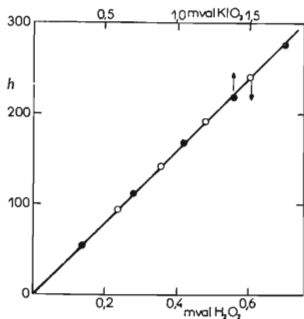


ABB. 1

Eichdiagramm für die Reaktion von H_2O_2 , bzw. KJO_3 mit Jodid

Registrierbereich 0—2 mV, Thermistorspannung 0,40 V, h Pulshöhe, gemessen durch den Ausschlag des Schreibers in mm.

Die Wasserstoffperoxidlösungen werden häufig durch Zugabe einer geeigneten organischen Verbindung, beispielsweise von Acetanilid, stabilisiert, die mit Permanganat, ggf. mit Cer(IV)-salz reagieren und damit das Ergebnis verzerren könnte. Diese Stabilisatoren sind jedoch meistens nur in sehr niedrigen Konzentrationen zugegen; insofern sie die angeführten Bestimmungen tatsächlich beeinflussen könnten, kann das Verfahren mit Verwendung des Eisen(II)-salzes gewählt werden. Die Reaktion mit Cer(IV)-salz ist für die Wasserstoffperoxidbestimmung deshalb weniger geeignet, da sie bei Verwendung einer 5 ml-Pipette lediglich für einen Gehalt von 7 mg $H_2O_2/100$ ml herangezogen werden kann. Molybdat als Reagens für die Wasserstoffperoxidbestimmung kann deshalb nicht empfohlen werden, weil die Reaktion im Vergleich mit anderen Reaktionen von einer zu kleinen Wärmetönung begleitet ist. Wie festgestellt wurde, sind verdünnte Peroxidlösungen verhältnismäßig beständig und sind im Verlauf des Temperierens auch während zweistündigen intensiven Mischens einer spontanen Zersetzung nicht unterworfen. Der bei der Reaktion (A) und (B) in Freiheit gesetzte Sauerstoff wirkt sich nicht störend aus und die Eichkurven zeigten in allen Fällen linearen Verlauf.

Die thermometrische Methode ist unter anderem auch deshalb vorteilhaft, da sich bei Verwendung von zwei Tauchpipetten zwei Komponenten nacheinander in einer Lösung bestimmen lassen. Dies kann auch bei der Analyse einiger Peroxoverbindungen nutzbar gemacht werden; dies ist jedoch der Inhalt einer späteren selbständigen Mitteilung.

LITERATUR

1. Jílek A.: *Odměrná analýza*, Teil II, S. 83, 322 und 358. Herausgegeben von Technicko-vědecké vydavatelství, Prag 1951.
2. Kolthof I. M., Belcher R.: *Volumetric Analysis*, Band III, S. 75, 143, 524 und 586. Interscience, New York 1957.
3. Kolthof I. M., Belcher R.: *Volumetric Analysis*, Band III, S. 80, 282 und 465. Interscience, New York 1957.
4. Tyson B. C., McCurdy W. H., Bricker C. E.: *Anal. Chem.* 33, 1640 (1961).
5. Pennington S. N., Brown H. D.: *Anal. Biochem.* 32, 251 (1969).
6. Sajó I., Sipos B.: *Z. Anal. Chem.* 222, 23 (1966).
7. Moučka M., Baránek J., Klika O.: *Hutnické listy* 20, 207 (1965).
8. Rivenq F.: *Bull. Soc. Chim. France* 12, 283, 289 (1945).
9. Sajó I.: *Kohászati Lápok* 12, 287 (1957); *Chem. Zentr.* 130, 1924 (1959).
10. Wasilewski J. C., Pei P. T., Jordan J.: *Anal. Chem.* 36, 2131 (1964).
11. Sajó I., Ujvári J.: *Z. Anal. Chem.* 202, 177 (1964).
12. Brandštetr J., Sapáková P., Huleja J.: diese Zeitschrift 37, 2149 (1972).
13. Brandštetr J., Malinger M., Kupec J.: *Sborník vysokého učení technického v Brně*, im Druck.
14. Huleja J., Brandštetr J., Rovnaník E.: *Sborník Vysokého učení technického v Brně*, im Druck.
15. Abberent M., Sojka B., Pekárek V., Valeš P., Veselý V.: *Chem. listy* 63, 1043 (1969).

Übersetzt von K. Grundfest.