



Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Wasserstoffperoxyd

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

3. Weinsäure und Platinichlorwasserstoffsäure erzeugen keine Fällungen, weil die entsprechenden Salze in Wasser leicht löslich sind. Das Natriumchloroplatinat ist orange gefärbt und leicht löslich in 80%igem und absolutem Alkohol (Unterschied von Kalium), es kristallisiert triklin aus der konzentrierten wässrigen Lösung.

Natriumperoxyd Na_2O_2 .

Diese Substanz, welche wegen ihrer energisch oxydierenden Eigenschaften Handelsartikel geworden ist, erhält man durch Verbrennen von trockenem Natrium an der Luft als schweres, gelbliches Pulver, welches folgende charakteristische Reaktionen gibt:

Verhalten zu Wasser. Übergießt man die Substanz im Reagenzglas mit wenig Wasser, so tritt unter starker Erwärmung und Zischen lebhafte Sauerstoffentwicklung auf (ein glimmendes Holzspänen entzündet sich).¹⁾ Wasser zersetzt das Natriumperoxyd nach der Gleichung:



Durch die Reaktionswärme zerfällt stets ein Teil des Wasserstoffperoxyds in Wasser und Sauerstoff.

Vermeidet man die Erwärmung, indem man das Natriumperoxyd in kleinen Portionen in eiskaltes Wasser wirft, so löst es sich fast ohne Sauerstoffentwicklung zu einer klaren, stark alkalischen Flüssigkeit, die alle Reaktionen des Wasserstoffperoxyds gibt.

Stellt man Natriumperoxyd auf ein Uhrglas unter eine Glocke und daneben ein Schälchen mit Wasser, so geht das Natriumperoxyd nach 12stündigem Stehen in rein weißes Hydrat ($\text{Na}_2\text{O}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$)²⁾ über, das sich ohne Sauerstoffentwicklung in Wasser von gewöhnlicher Temperatur löst.

Reaktionen des Wasserstoffperoxyds.

Wasserstoffperoxyd ist in alkalischer Lösung wenig haltbar; es findet schon in der Kälte Zersetzung statt, erkennbar an der Entwicklung von Sauerstoff. Durch Kochen der Lösung findet die Zersetzung in wenigen Minuten statt. In saurer Lösung ist das Wasserstoffperoxyd viel haltbarer; sogar nach stundenlangem Kochen lässt sich immer noch Wasserstoffperoxyd nachweisen, allmählich aber wird es vollständig zersetzt. Will man daher Wasserstoffperoxyd

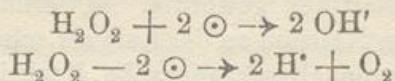
¹⁾ Hierbei können Explosionen auftreten, weil das Handelsprodukt manchmal metallisches Natrium enthält, welches mit dem Wasser Wasserstoff entwickelt. (Privatmitteilung von E. Constam.)

²⁾ Das Oktohydrat geht beim Stehen über Schwefelsäure in $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ über.

zerstören, so macht man die Lösung alkalisch und erhitzt einige Minuten zum Sieden.

Sehr typisch ist die katalytische Zersetzung, welche durch kolloidal zerteilte Edelmetalle noch bei den extremsten Verdünnungen hervorgerufen wird.¹⁾ Bredig beobachtete optimale Wirkung mit Platinsol in einer 1/32-n NaOH enthaltenen Superoxydlösung.

Wasserstoffsuperoxyd kann leicht zwei Elektronen aufnehmen (oxydierende Wirkung) oder abgeben (reduzierende Wirkung) im Sinne der folgenden beiden Gleichungen:

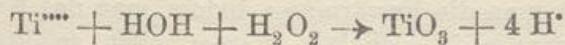


Von manchen Körpern wird es auch unverändert, als Kristallwasserstoffsuperoxyd oder unter Bildung von Peroxyden addiert.

a) Verhalten in saurer Lösung.

Will man die durch Lösen des Natriumperoxyds in Wasser erhaltenen Lösung hiezu verwenden, so muß sie unter Abkühlung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert werden.

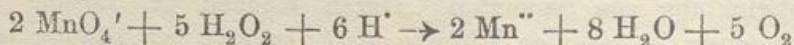
1. **Titansulfat** gibt eine deutliche Gelbfärbung, herrührend von der Bildung eines Titanperoxyds von saurem Charakter.



Das zu dieser sehr empfindlichen Reaktion dienende Titansulfat bereitet man sich durch Schmelzen von 1 Teil des käuflichen Titandioxyds mit 15—20 Teilen Kaliumpyrosulfat und Lösen der Schmelze, nach dem Erkalten, in kalter verdünnter Schwefelsäure.

2. **Chromsäure.** Schüttelt man die saure Wasserstoffperoxydlösung mit alkoholfreiem Äther, fügt dann eine Spur einer Kaliumdichromatlösung hinzu und schüttelt wieder, so färbt sich die oben schwimmende ätherische Lösung prächtig blau, infolge der Bildung von Perchromsäure. $1/10$ mg Wasserstoffperoxyd lässt sich mit dieser Reaktion nach Al. Lehner eben noch nachweisen.²⁾

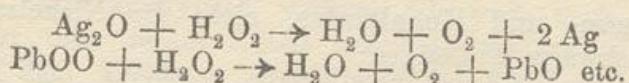
3. **Permangansäure** in saurer Lösung wird unter Sauerstoffentwicklung entfärbt:



¹⁾ Bredig, Anorg. Fermente (1899); Z. phys. Ch., 1899 und 1901; Paal und Amberger, Ber. 40, 2201 (1907).

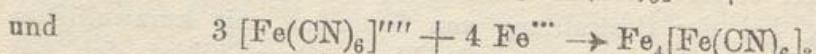
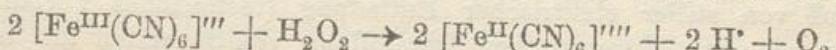
²⁾ Bei der Prüfung auf Wasserstoffperoxyd muß man stets einen blinden Versuch mit dem Äther und der Chromsäure allein ausführen, weil ersterer häufig für sich die Wasserstoffperoxydreaktion gibt. Äther, der einige Zeit an der Luft gestanden hat, enthält stets geringe Mengen Äthylperoxyd ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$), das sich Chromsäure gegenüber wie Wasserstoffperoxyd verhält. Berthelot (Bull. 36, 5, 72). Um Äther von dieser Verbindung zu befreien, läßt man ihn über Nacht über Natrium stehen und destilliert ihn dann ab.

Ähnlich wie die Permangansäure werden viele andere Peroxyde und Oxyde unter Sauerstoffentwicklung durch Wasserstoffperoxyd reduziert, so z. B. Ag_2O , Pb_3O_4 , PbO_2 , MnO_2 usw.:



Durch feinverteiltes metallisches Silber, Gold und Platin wird das Wasserstoffperoxyd leicht in der Kälte vollständig zersetzt.

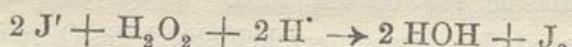
4. Ferricyankalium und Ferrichlorid. Versetzt man eine möglichst neutrale Lösung von sehr verdünntem Ferrichlorid mit einer Spur Ferricyankalium, so daß die Lösung deutlich gelb erscheint, und fügt hierauf eine fast neutrale Wasserstoffperoxydlösung hinzu, so färbt sich die Lösung bald grün und scheidet nach einigem Stehen Berlinerblau ab. Es wird hiebei das Ferricyankalium zu Ferrocyanikalium reduziert, das mit dem Ferrichlorid Berlinerblau erzeugt:



Nach Schönbein (J. f. pr. Ch., 79, S. 67, 1860) lassen sich nach dieser Methode die allergeringsten Spuren von Wasserstoffperoxyd nachweisen ($\frac{2}{100}$ mg H_2O_2 pro Liter).

Da aber Ferricyankalium durch viele andere Substanzen (SnCl_2 , SO_2 usw.) zu Ferrocyanikalium reduziert wird, so kann die Reaktion leicht zu Irrtümern führen.

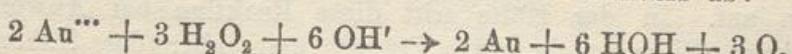
5. Jodkaliumstärke. Versetzt man eine saure Jodkaliumstärke-Lösung mit Wasserstoffperoxyd, so tritt sofort Blaufärbung ein:



Mittels dieser Reaktion lassen sich $\frac{5}{100}$ mg H_2O_2 pro Liter nachweisen. Auf verdünnte neutrale Jodkaliumlösung wirkt neutrales H_2O_2 sehr langsam ein, dagegen sehr rasch bei Gegenwart von FeSO_4 , das katalytisch wirkt.¹⁾

b) Verhalten in alkalischer Lösung.

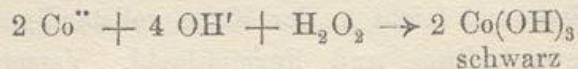
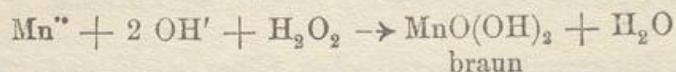
1. Goldchlorid wird bei gewöhnlicher Temperatur unter Sauerstoffentwicklung zu Metall reduziert. Dasselbe scheidet sich meistens in Form eines sehr fein zerteilten, im auffallenden Lichte braun, im durchgehenden Lichte grünblau erscheinenden Pulvers ab:



¹⁾ Manchot u. Wilhelm, B. 34, 2479 (1901).

Bei Anwendung von sehr verdünnter Goldlösung scheidet sich das Gold bisweilen als zusammenhängendes goldgelbes Häutchen an der Wandung des Reagenzglases ab.

2. Mangan- und Kobaltsalze, nicht die Nickelsalze, geben braune bis schwarze Fällungen:



Hypochlorite geben mit Mangan- und Kobaltsalzen dieselben Reaktionen wie das Wasserstoffperoxyd, nicht aber mit Goldchlorid.

Ozon = O_3 .

Ozon entsteht reichlich aus trockenem Sauerstoff unter dem Einfluß von stiller elektrischer Entladung (technisches Verfahren), ferner bei der elektrolytischen Darstellung von Sauerstoff mit hoher Stromdichte, bei der Bestrahlung von Sauerstoff mit kurzwelligem Licht und der Einwirkung von α -Strahlen. Ozon bildet sich bei langsamen Oxydationen, so bei der langsamen Oxydation von feuchtem Phosphor. Auch bei der chemischen Darstellung des Sauerstoffes kann Ozon in kleiner Menge auftreten, so nach Brunck bei der Zersetzung des Kaliumchlorats in der Hitze.

Ozon ist ein äußerst starkes Oxydationsmittel (E_H von: $\text{O}_3 + 2 \text{H} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ist ca. 1.9 Volt), obwohl es mit oxydierbaren Ionen in wässriger Lösung oft nur langsam reagiert. Dem Wasserstoffperoxyd ist es in manchen Reaktionen so ähnlich, daß es leicht mit diesem verwechselt wird.

Vom Wasserstoffperoxyd unterscheidet sich das Ozon dadurch, daß es

1. mit Titansulfat keine Gelbfärbung gibt,
2. aus Goldlösungen kein Gold ausscheidet,
3. aus verdünnter neutraler Kaliumjodidlösung sofort Jod ausscheidet,
4. aus saurer Natriumbromidlösung Brom ausscheidet,
5. blankes metallisches Silber sofort stahlblau färbt,
6. Tetramethyldiaminodiphenylmethan-Papier rotviolett färbt.

Die Empfindlichkeit dieser letzten Reaktion ist eine sehr große, wenn man nach W. Manchot und W. Kampeschulte¹⁾ verfährt. Man erhitzt das Silberblech auf ca. 240° und läßt das Ozon darauf einwirken; sofort treten stahlblaue Flecken mit violetten Rändern auf. In der Kälte tritt diese Reaktion bei Anwendung von reinem Silber nicht ein. Reinigt man aber das Silberblech

¹⁾ B. 40 (1907) S. 2891.