

rung. Das System Cu—Ag wurde besonders genau von Friedrich und Leroux (Metallurgie 4, 297 [1907]) und Kurnakow untersucht (Z. anorg. Chem. 68, 136 [1910]).

Die Resultate der Schmelzversuche bei Legierungen aller drei Metalle ist durch Fig. 4 und ein räumliches Metall dargestellt (vgl. Fig. 5). Fig. 4 zeigt, in welcher Art alle Mischungsverhältnisse der drei Metalle durch ein reguläres Dreieck dargestellt werden können. Senkrecht zur Dreieckfläche sind die Temperaturen aufgetragen, so daß man so ein dreiseitiges Prisma erhält, dessen Seitenflächen das Verhalten der Mischungen je zweier Stoffe angeben. Figur 4 kann man dann als Projektion des Prismas auf die Grundfläche ansehen. Da die Legierungen von Gold mit Silber und Gold mit Kupfer vollständig einheitliche Mischkristalle ergeben, muß es auch ein bestimmtes Gebiet geben, in dem alle drei Metalle zu einheitlichen Mischkristallen zusammenkristallisieren. In der Figur ist dieses das Gebiet außerhalb der Kurve ACB. Im Gebiet ACB hat man zwei Gefügebestandteile. In den Abkühlungskurven äußert sich das derart, daß nur für Mischung innerhalb ACB zwei Verzögerungen beim Abkühlen der Schmelzen zu beobachten sind, wie es Fig. 2 zeigt. Durch diese Untersuchung wurde das Gebiet so scharf abgegrenzt, wie es die Fig. 4 zeigt. Aus den Resultaten ist dann das räumliche Modell konstruiert. In diesem ist das Kupfer von den Silber-Goldmischungen durch eine Mulde mit tieferen Schmelzpunkten getrennt. Die Mulde ist an der Gold-Kupferseite unten gewölbt, an der Silber-Kupferseite dagegen scharf.

Die eutektische Kurve ED, die sich von E in das Dreieckinnere (Fig. 4) erstreckt hat in E einen kritischen Punkt. Alle Legierungen auf ED mit Ausnahme von E sind bei den Erstarrungstemperaturen mit zwei Bodenkörpern im Gleichgewichte, die Mischung D dagegen nur mit einem, der die Zusammensetzung Chat. Die anderen Kurven in Fig. 4 zeigen die Erstarrungstemperaturen an. In dem Modell sind auch noch Drähte gezogen, die den Schmelztemperaturen entsprechen und durch verschiedene Färbung deutlich gemacht. Man kann aus dem Modell das Verhalten sämtlicher Mischungen bei allen möglichen Temperaturen direkt ablesen. Zur Festlegung der Kurven wurden im ganzen etwa 100 Untersuchungen gemacht. Das thermische Resultat wurde mikroskopisch bestätigt (Metallurgie 8, 603 [1911]).

Man könnte nun fragen, hat eine derartig genaue Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungsvorgänge mehr als theoretischen Wert. Dieses muß in doppelter Hinsicht bejaht werden. Einmal ist das untersuchte System ein Typus für manche andere, besonders auch für Eisenlegierungen (vgl. Z. anorg. Chem. 67, 641—667 [1909] und Metallurgie 7, 510 bis 523 [1910]); dann aber läßt sich eine ganze Anzahl physikalische Größen der Legierungen auf Grund des Diagramms qualitativ vorhersagen. Aus Mangel an genauen Apparaten mußte ich leider diese Untersuchungen noch hinausschieben. Als Beispiel soll nur die Härte besprochen werden. Durch die Untersuchungen von Kurnakow und seinen Mitarbeitern ist festgelegt, daß die Härte isomorpher binärer Mischungen durch eine Kurve gegeben ist, die durch einen Maximalwert geht. Jedes Metall wird härter durch Zusatz des anderen Me-

talles. Haben zwei Metalle Mischkristalle in beschränkter Masse, wie z. B. Kupfer—Silber, so steigt die Härte von beiden Seiten bis zu einem gewissen Werte, der den gesättigten Mischkristallen entspricht, und Legierungen zwischen diesen beiden sind von einer Härte, die sich aus der dieser beiden Mischkristalle linear berechnen läßt. Die ungefähren Werte für Gold—Silber—Kupfer sind in der Figur 6 eingetragen und unter Benutzung des ge-

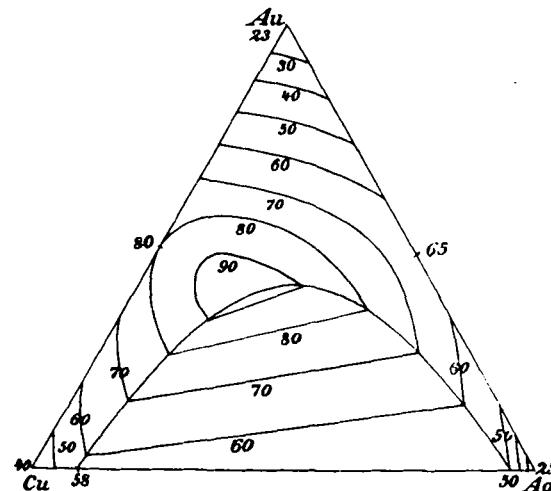


Fig. 6.

fundenen Zustandsdiagramms schematisch die Härte angegeben, die möglicherweise die Legierungen aus allen drei haben können. Sicherlich gibt es Legierungen, die härter sind als die aus zwei Metallen bestehenden.

Ebenso ließe sich die Untersuchung ausdehnen auf den elektrischen Widerstand. Auch hierbei erhielte man ein Diagramm ähnlich dem der Fig. 6. Auch andere physikalische Größen müßten sich auf das Zustandsdiagramm zurückführen lassen.

M. H.! Ich hoffe, im vorstehenden gezeigt zu haben, daß die Untersuchung dieser Art Legierungen ein großes praktisches und theoretisches Interesse besitzt. [A. 26.]

Vergleichende Versuche über einige Darstellungsmethoden von Perboraten.

Von E. BOSSHARD und K. ZWICKY.

(Aus dem Technisch-Chemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich.)

(Eingeg. 22.2. 1912.)

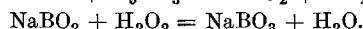
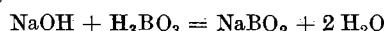
Zur Darstellung von Alkaliperboraten ist eine ganze Reihe von Methoden angegeben worden. Bei allen handelt es sich darum, den in Wasserstoffsuperoxyd oder Natriumsuperoxyd enthaltenen aktiven Sauerstoff in eine haltbare, für praktische Zwecke handliche Form überzuführen.

Um das Verhältnis des als Wasserstoffsuperoxyd oder Natriumsuperoxyd angewandten aktiven Sauerstoffs zu dem als Perborat erhaltenen aktiven Sauerstoff, d. h. also die Sauerstoffausbeuten, mit-

einander vergleichen zu können, stellten wir Perborate nach verschiedenen Patenten dar.

1. D. R. P. 204 279 von C. von Girsewald vom 20./7. 1907 gibt folgende Arbeitsweise an: 76,5 Teile technischer Borax und 21,6 Teile Natriumhydroxyd von 90%, d. h. 20% mehr, als theoretisch zur Bildung von Metaborat nötig ist, werden in Wasser gelöst. Dazu gibt man 950 Teile 3%iges Wasserstoffsuperoxyd und versetzt mit 50—60 Teilen konz. Kochsalzlösung. Die Temperatur der Mischung soll möglichst niedrig sein, am besten unter 10°, und das Auskristallisieren erfolge bei 0°. Auf diese Weise erhielt von Girsewald 102 g Perborat, entsprechend einer Perboratausbeute von 87,5% mit 10,7% Gehalt an aktivem Sauerstoff.

Die Umsetzung findet statt nach den Gleichungen:



In den Versuchen, welche die beste Sauerstoffausbeute ergaben, ließen wir das Wasserstoffsuperoxyd und die Metaboratlösung bei 15—25° aufeinander einwirken. Die Kochsalzlösung wurde erst im Eisschrank zugegeben. Die Resultate dieser Versuche, wie auch diejenigen der folgenden Verfahren sind am Ende des Abschnittes in einer Tabelle zusammengestellt.

2. Verfahren der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, D. R. P. 193 722 vom 4./6. 1905.

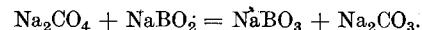
In 3000 Teile Wasser werden 1560 Teile Natriumsuperoxyd eingetragen, unter Zugabe von so viel Eis, daß keine Temperaturerhöhung eintritt. Nun leitet man so lange staubfreie, kohlensäurehaltige Abgase ein, bis kein freies Alkali mehr in Lösung sich befindet, wobei ein Überschuß an Kohlensäure nichts schadet. Dann gibt man eine aus 1240 Teilen Borsäure und 200 Teilen Ätznatron her-

gestellte Metaboratlösung zu und sorgt durch Zugabe von Eiswasser dafür, daß am Schluß die Temperatur ca. 2° ist. Die Flüssigkeitsmenge soll so groß sein, daß alle Soda gelöst bleibt. Die Kohlensäure kann auch durch die entsprechende Menge Bicarbonat ersetzt werden. —

Die Kohlensäure soll das Natriumsuperoxyd in Percarbonat überführen:



Durch Umsetzung mit Borat entsteht das Perborat:

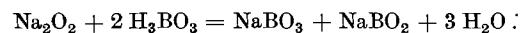


Der Umweg über das Percarbonat kann verständlich werden, wenn man sich vorstellt, daß die entstehende Soda aussalzend wirken muß.

3. D. R. P. Anm. 49 641 von L. Blumer, Zwickau, vom 20./7. 1908.

Dieses einfache Verfahren besteht darin, daß man bei 0—15° eine Mischung molekularer Mengen Natriumsuperoxyd und Borsäure in Wasser einträgt.

Es entsteht beim Abkühlen das Salz $\text{NaBO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ gemäß der Gleichung



4. D. R. P. 193 559, von Jaubert, vom 15./6. 1904 gibt das folgende Verfahren zur Darstellung von Perborax:

Man mischt trocken 248 Teile krystallisierte Borsäure mit 78 Teilen Natriumsuperoxyd und trägt das so erhaltene Pulver allmählich in 2000 T. kaltes Wasser unter lebhaftem Rühren ein. Nachdem vollständige Lösung eingetreten ist, kühlt man von außen, worauf nach kurzer Zeit die neue Substanz auskristallisiert.



Tabelle.

| Verfahren | Angew. Menge Borax g | Angew. Menge Peroxyd g | Ausbeute an Perborat g | % a. O. im Perborat | Angew. akt. O g | Ausb. an a. O. g | akt. O bezogen auf d. angew. a. O. % |
|--------------------------|----------------------|------------------------------|------------------------|---------------------|-----------------|------------------|--------------------------------------|
| 1. Girsewald | 1 19 ¹⁾ | 238 H_2O_2 | 28 | 10,11 | 3,36 | 2,83 | 84,2 |
| | 2 19 | 238 | 30 | 10,46 | 3,36 | 3,14 | 93,4 } 88,8 |
| 3. G.-u. S.-Sch.-Anst. 1 | 12 ²⁾ | 16 Na_2O_2 | 15 | 10,44 | 3,12 | 1,57 | 50,3 |
| | 2 12 | 16 | 14,5 | 10,25 | 3,12 | 1,49 | 47,8 } 49,1 |
| 5. Jaubert | 1 80 ²⁾ | 25 Na_2O_2 | 102 | 4,58 | 4,87 | 4,68 | 96,1 |
| | 2 80 | 25 | 105 | 4,20 | 4,87 | 4,41 | 90,6 } 93,4 |
| 7. Stolle u Kopke | 1 25 ²⁾ | 10 Na_2O_2 | 37,5 | 5,02 | 1,95 | 1,88 | 96,4 |
| | 2 25 | 10 | 38 | 4,90 | 1,95 | 1,86 | 95,5 } 96,0 |
| 9. Blumer | 1 30 ²⁾ | 19,5 Na_2O_2 | 37 | 10,02 | 3,80 | 3,70 | 97,4 |
| | 10. 30 | 19,5 | 38 | 9,62 | 3,80 | 3,66 | 96,2 } 96,8 |

¹⁾ Borax. ²⁾ Borsäure. Die Versuche Nr. 2, 5, 7, 8, 9, 10 wurden bei Aussentemperaturen von unter 0° ausgeführt. Das angewandte Wasserstoffsuperoxyd ist 3%ig, das Natriumsuperoxyd 95%ig.

5. Franz. Patent 384 967, von Stolle und Kopke, vom 5.12. 1907.

Statt, wie nach Jaubert 1 Natriumsuperoxyd auf 4 Borsäure, lassen die Patentnehmer dieselbe Menge Superoxyd auf 3 Mol. Borsäure einwirken und erzielen so ein etwas sauerstoffreicheres Produkt:

$2 \text{Na}_2\text{O}_2 + 6 \text{H}_3\text{BO}_3 = 2 \text{NaBO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$,
also ein Gemisch von Perborat mit Borax oder auch Perborax.

In einer Reihe von Vorversuchen haben wir die Bedingungen festgestellt, unter denen man die beste Ausbeute an aktivem Sauerstoff (bezogen auf den angewandten aktiven Sauerstoff) und ein möglichst reines Perborat erhält. Dabei stellte sich heraus, daß die Reaktion zwischen dem Superoxyd und der Borverbindung bei 20—30° stattfinden soll, während die Krystallisation am besten bei 0° und darunter erfolgt. Zur Erzielung reiner Produkte ist das Wasserstoffsperoxyd (am besten verd. Perhydrol) dem Natriumsperoxyd vorzuziehen.

In der Tabelle auf S. 939 sind je zwei der besten Resultate der verschiedenen Darstellungsarten angeführt.

Die Ausbeuten und der Prozentgehalt an aktivem Sauerstoff beziehen sich auf die mit Eiswasser gewaschene und über konz. Schwefelsäure im Vakuumexsiccator getrocknete Substanz.

Alle nach den Patentschriften hergestellten Natriumperborate wurden einer Analyse unterzogen. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

| Präparat | Wasser | NaBO ₃ (Glüh- rst.) | Sauer- stoff | | Zusam- men- men |
|----------------------------|--------|--------------------------------------|-----------------|-------|-----------------------|
| | | | % | % | |
| Girsewald | 1. | 45,43 | 44,30 | 10,60 | 100,33 |
| | 2. | 44,80 | 44,85 | 10,11 | 99,82 |
| Gold- u. S.-Sch.- Anst. | 1. | 46,11 | 43,04 | 10,60 | 99,95 |
| | 2. | 46,50 | 43,50 | 10,20 | 100,20 |
| Jaubert | 1. | 46,77 | 48,49 | 4,58 | 99,84 |
| | 2. | 46,52 | 48,96 | 4,20 | 99,88 |
| Stolle u Kopke | 1. | 47,00 | 48,01 | 5,02 | 100,03 |
| | 2. | 48,31 | 47,12 | 4,90 | 100,33 |
| Blumer | 1. | 46,46 | 43,52 | 10,02 | 100,00 |
| | 2. | 47,25 | 43,40 | 9,62 | 100,37 |

Die Zusammensetzung entspricht also nicht überall genau der Formel

$\text{NaBO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

Es finden sich Verunreinigungen, und zwar ist bei den Perboraxen der Alkaligehalt mehr oder weniger schwankend. Nach dem Verfahren von C. v. Girsewald enthält das Perborat Kochsalz (vom Aussenzen herrührend), nach dem der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt Bicarbonat, wie eingehendere Analysen zeigen:

Präparat von Girsewald 1:

| | | |
|---------------------------------------|---------|----------|
| NaBO ₃ | 42,05 % | — |
| NaCl | 1,47 % | — |
| Glührückstand | — | 44,30 % |
| Aktiver Sauerstoff + H ₂ O | 56,00 % | |
| | 99,52 % | 100,30 % |

Präparat Gold- u. Silberscheideanstalt 1:

| | | |
|------------------------------|---------|---------|
| NaHCO ₃ | 0,78 % | — |
| NaBO ₃ | 42,50 % | — |
| Glührückstand | — | 43,04 % |
| Kohlensäure (0,41) | — | 0,20 % |
| Aktiver O + H ₂ O | 56,55 % | |
| | 99,83 % | 99,88 % |

Die Verfahren von Stolle und Kopke und von Blumer geben nach Tabelle S. 939 die beste Ausnutzung des angewandten aktiven Sauerstoffs, das erstere für die Herstellung von sog. Perborax, das zweite für eigentliches Natriumperborat. Die Sauerstoffverluste scheinen hauptsächlich bedingt durch die unvermeidlichen Temperaturerhöhungen, die beim Eintragen von Natriumsperoxyd in Wasser auftreten.

Da sich das Natriumsperoxydhydrat $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung in Wasser löst, so ist es naheliegend, das Natriumsperoxyd durch diesen Körper zu ersetzen, der beim Eintragen in Wasser auch ohne Eiszusatz keinen Sauerstoff entwickelt. Gelingt es nun, das Natriumsperoxydhydrat ohne besondere Kühlung auf einfache Art darzustellen, so ist damit ein Weg zur Perboratdarstellung gegeben, bei dem man bei Zimmertemperatur arbeiten kann; denn auch das Auskrystallisieren ist, wie die späteren Versuche zeigen werden, bei 15—20° möglich.

Über die Darstellung des Natriumsperoxydhydrates liegen zwei Patentanmeldungen vor:

I. D. R. P.-Ann. der Badischen Anilin- und Soda-fabrik vom 7.10. 1908.

Man versetzt Wasserstoffsperoxyd mit Natronlauge im Überschuß, wobei die Wasserstoffsperoxydlösung sehr verdünnt sein kann. Bei genügender Kühlung während der Operation fällt die dem angewandten Wasserstoffsperoxyd entsprechende Menge Natriumsperoxydhydrat fast quantitativ aus als perlmutterglänzende Krystalle. Diese werden abgenutscht und auf Tontellern durch Stehen über konz. Schwefelsäure getrocknet. Das hierbei erhaltene reine Produkt zeigt nach der Patentschrift die Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und weist einen aktiven Sauerstoffgehalt von 5% auf.

Versuch. 100 g Wasserstoffsperoxyd von 3% werden mit 270 g 34%iger Natronlauge gemischt und auf 0° abgekühlt. Wir erhielten 250 g eines Natriumsperoxydhydrates vom aktiven Sauerstoffgehalt 5,18%.

2. Ein hydratisiertes Natriumsperoxyd enthaltendes Produkt bringt die chemische Fabrik Grünau in den Handel (D. R. P.-Ann. 16 583 vom 17.9. 1908.)

Es wird Natriumsperoxyd mit hydrathaltiger Kieselsäure gemischt und nachher bei gewöhnlicher Temperatur der feuchten Luft ausgesetzt.

Versuch. 30 g trockenes Kieselsäurehydrat und 4 g Natriumsperoxyd werden sehr langsam gemischt (bei raschem Zumischen entsteht eine stürmische Reaktion mit Gasentwicklung). Nach zweitägigem Stehen an der Luft fanden wir in dem Gemenge einen Sauerstoffgehalt von 2,14%. Bei längerem Stehen wird die Substanz schwammig, der

Sauerstoffgehalt nimmt ab; nach einem Monat war nur noch 0,3% vorhanden.

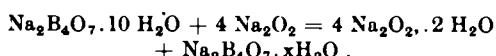
Nach unseren Versuchen lösen sich 35 Teile des stark hydratisierten Natriumsuperoxydhydrates in 100 Teilen Wasser. Beim Lösen von 7,5 g Substanz von der Formel $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ in 20 ccm Wasser sank die Temperatur von 18 auf 8°. Auch beim weniger hydratisierten Superoxyd — das mit Kieselsäure vermischt ist — wurde beim Übergießen mit Wasser keine Temperaturerhöhung bemerkt.

Zur Darstellung von Perborat kann hauptsächlich die unter 2. angeführte Methode in Betracht kommen, da hier jcdc Kühlung wegfällt. Störend wirkt aber die Kieselsäure, welche durch Filtrieren vom gelösten Perborat zu trennen ist. Wir haben daher in späteren Versuchen die Kieselsäure durch Borax ersetzt und damit gute Resultate erzielt.

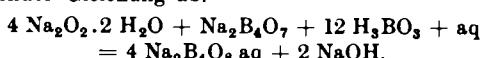
V e r s u c h. 141 g Siliciumdioxydhydrat von 34% Wassergehalt wurden mit 26 g Natriumsuperoxyd langsam gemischt und 24 Stunden an der Luft stehen gelassen. Es entstehen 167 g eines Gemenges von Natriumsuperoxydhydrat mit Kieselsäure. Eine Metaboratlösung, die 22 g NaBO_3 in 500 Wasser gelöst enthält, wird mit dem erhaltenen Superoxydgemisch versetzt, die Kieselsäure rasch abfiltriert, und das Filtrat auf 0° abgekühlt und mit konz. Natriumchloridlösung ausgesalzen. Die Ausbeute an Perborat betrug 17 g lufttrockene Substanz, der aktive Sauerstoffgehalt 8,79%. Die Gesamtausbeute an aktivem Sauerstoff beträgt somit 1,5 g. Angewandt wurden 26 g 95%iges Natriumsuperoxyd, also 5,07 g aktiver Sauerstoff. Die Ausbeute an aktivem Sauerstoff beträgt demnach nur 29,6%. Das abfiltrierte Kieselsäurehydrat wurde auf Tellern an der Luft getrocknet und wies dann einen Wassergehalt von 55% auf.

Nach diesem Verfahren gelangt man also nicht zu befriedigenden Resultaten. Nun kann aber statt mit Kieselsäurehydrat die Hydratisierung auch durch intensives Zusammenmischen mit anderen, krystallwasserreichen Substanzen, z. B. mit Borax erreicht werden. So wird zugleich die Verunreinigung des Perborates mit fremden Stoffen vermieden.

Mit dem Borax wird aber eine Anzahl überschüssiger Natriumionen eingeführt; folglich wird nicht ein Perborat, sondern ein Perborax entstehen. Ein Überschuss an Alkali ist aber zur Bildung der Perborate überhaupt vorteilhaft. v. Girzewald wendet z. B. 20% mehr Natriumhydroxyd an, als theoretisch zur Perboratbildung nötig wäre (D. R. P. 204 279). — So sind wir zu Mengenverhältnissen gekommen, die sich aus folgender Gleichung herleiten:



wobei auch Feuchtigkeit aus der Luft aufgenommen werden kann. Der zur Perboraxbildung noch fehlende Borgehalt wird in Form von Borsäure zugesetzt. Der ganze Vorgang spielt sich etwa nach folgender Gleichung ab:



V e r s u c h. 38,2 g Borax, 31,2 g Natriumsuperoxyd und 74,4 g Borsäure werden in der Reibschale intensiv gemischt und 24 Stunden lang der

Luft ausgesetzt. Nach der Hydratbildung, von der man sich bei Übergießen von kleinen Proben mit Wasser am Sinken des Thermometers überzeugen kann, werden zu je 50 ccm Wasser ca. 40 g des Gemisches gerührt. Nach kurzer Zeit tritt Schaumbildung ein, worauf man 50 ccm gesättigte Kochsalzlösung zugibt und filtriert. Während der Operation darf die Temperatur bis auf 40° steigen. Auf dem Filter bleibt ein Produkt mit 2,05% aktivem Sauerstoff zurück, das stark mit Borsäure und Natriumborat verunreinigt ist. Im Filtrat kristallisiert nach kurzer Zeit eine schön weiße Substanz mit 6,2% aktivem Sauerstoff (über Phosphorperoxyd im Vakuumexsiccator getrocknet). Je nachdem man nach dem Kochsalzzusatz rasch filtriert oder noch einige Zeit stehen lässt, überwiegt der höherprozentige (in kleinerer Ausbeute) oder der durch Borate verunreinigte Perborax.

Statt der Natriumchloridlösung verwendet man bei den folgenden Operationen die Mutterlauge der ersten, wodurch die Sauerstoffsäbeute noch verbessert wird. Es wurde durchwegs bei Temperaturen von 20—25° gearbeitet (siehe Tabelle, Seite 942, Versuche 1—3).

Um zu einem einheitlichen Produkt zu gelangen, sind wir folgendermaßen verfahren: die Mischung der drei Ausgangsmaterialien (38,2 g Borax, 74,4 g Borsäure und 31,2 g Natriumsuperoxyd) wird nach eintägigem Stehen an der Luft in ein geräumiges, mit Rührwerk versehenes Gefäß, in welchem sich 200 ccm Wasser befinden, innerhalb 5—10 Minuten eingetragen. Damit die Temperatur nicht über 40° steigt, kühlt man von Zeit zu Zeit von außen mit Wasser. Unter energischem Rühren gibt man nun 200 ccm gesättigte Kochsalzlösung resp. Mutterlauge zu, lässt das ausgeschiedene Produkt sich absetzen und filtriert nach ca. einer Viertelstunde. Man trocknet den Perborax nach den üblichen Verfahren, während die Mutterlauge (280 ccm) zum folgenden Ansatz verwendet werden kann (Versuche 4 und 5).

Um möglichst alles Natriumsuperoxyd auszunutzen, wurde absichtlich nicht die einem 100 prozentigen Peroxyd entsprechende Menge zur Umsetzung angewendet.

Bei Versuch 2 wurde das Gemisch von Borsäure, Borax und Natriumsuperoxyd mehrere Tage stehen gelassen. Dabei sind 17% aktiver Sauerstoff verloren gegangen.

Bei Versuch 4 bestimmten wir den Sauerstoffgehalt der Mutterlauge. In 100 cem wurde 0,48 g Sauerstoff gefunden, in der ganzen Flüssigkeit (280 ccm) 1,34 g. Demnach haben wir in der Mutterlauge 22,0% vom angewandten aktiven Sauerstoff.

Drei Viertel des Sauerstoffes werden also direkt als Perborax zurückgewonnen, 2—5% gehen beim Hydratisieren und Lösen verloren, der Rest befindet sich in der Mutterlauge.

Wasserarmes Natriumperborat erhält man durch Erwärmen von gewöhnlichem Perborat auf 50—55° im Vakuum oder im trocknen Luftstrom.

Ein Perborat von 10,44% aktivem Sauerstoff zeigte nach zehnständigem Erwärmen 12,68% aktiven Sauerstoff, einem Wassergehalt von $2\frac{1}{2}$ Mol. entsprechend, die Formel $\text{NaBO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ für das Perborat angenommen. Nach weiteren sieben

Stunden fanden wir 13,56% aktiven Sauerstoff. Die Zusammensetzung des Körpers wäre demnach $\text{NaBO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Als noch acht Stunden in gleicher Weise erwärmt wurde, betrug der Sauerstoffgehalt 14,49%, entsprechend $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser. Nach weiteren zehn Stunden 15,33% oder ca. $1\frac{1}{4}$ Mol. Nun wurde noch 20 Stunden auf 60° erwärmt, ohne daß es gelang, diesen Rest Wasser wegzubringen. Eine Analyse nach zehn Stunden ergab 15,44%, eine weitere nach zwanzig Stunden 15,28% aktiven Sauerstoff. Beim Erwärmen über 60° hinaus zersetzt sich das Perborat allmählich.

Dieses wasserarme Natriumperborat ist haltbar und zu Mischungen mit organischen Substanzen wie Weinsäure, Bitartrat geeignet. Solche Präparate zerfließen nicht, wie die Mischungen mit gewöhnlichem Perborat, und können daher in Tablettenform gepreßt werden. Diese Tabletten werden zur Herstellung von desinfizierenden Lösungen häufig verwandt.

Kaliumperborat und Kaliumsuperoxypertborat.

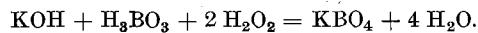
Für die Darstellung des dem Natriumperborat entsprechenden Salzes gibt C. v. Girsewald¹⁾ folgende Methode an:

124 g (2 Mol.) pulverisierte Borsäure, 134 g Ätzkali (2 Mol. und 20% Überschuß) werden in 100 g Wasser gelöst. Von der abgekühlten und filtrierten Lösung werden 100 ccm (mit 75% Kaliummetaborat) zu 1020 ccm 3%igem Wasserstoffsuperoxid in der Kälte hinzugefügt. Von den sich ausscheidenden Flocken wurde die Lösung nach einigen Stunden abfiltriert, und das Kaliumperborat mit

900 ccm Methylalkohol gefällt. Nach 12 Stunden wurde abfiltriert, mit Eiswasser gewaschen und auf Tontellern an der Luft getrocknet. Das Salz besitzt die Formel $2\text{KBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Bei Verwendung von Perhydrol unter sonst analogen Bedingungen gelangt C. v. Girsewald zu einem Produkt, dem er die Formel $2\text{KBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ zuschreibt, das beim Erhitzen auf 150° verpufft und beim allmählichen Steigern der Temperatur in einigen Fällen Wasser abzuspalten schien. Als aktiven Sauerstoffgehalt der lufttrockenen Substanz findet C. v. Girsewald 20,44%, der wasserfreien 20,77%.

Bei der Darstellung des Kaliumperborates, dem v. Girsewald einen Krystallwassersuperoxidgehalt zuschreibt, gelangten wir in mehreren Versuchen, vermutlich infolge eines kleinen Überschusses an Perhydrol, zu Körpern mit 21—22,5% aktivem Sauerstoff. Das ließ annehmen, daß von Girsewalds Kaliumperborat mit Krystallwassersuperoxid ein Gemisch von Kaliumsuperoxidperborat KOBO_3 mit Kaliumperborat sei. Da es an genügend Sauerstoff zur quantitativen Bildung der Kaliumsuperoxidverbindung fehlt, wurde nur ein Teil der verfügbaren Borsäure so weit oxydiert. Wir arbeiteten nun mit der Menge Perhydrol, die notwendig wäre, um den Körper KOBO_3 zu erhalten, und zwar nach der Gleichung:



Zum Beispiel:

11 g Kaliumhydroxyd und 12,5 g Borsäure werden in wenig Wasser gelöst und auf ca. 5° abgekühlt. Dann gibt man 50 g Perhydrol Merck zu

Ausbeuteversuche

In allen Versuchen wurden angewandt 38,2 g Borax, 74,4 g Borsäure und 31,2 g 95%iges Natriumsuperoxid.

| Versuch Nr. | Ausbeute an Perborax | | Akt. O-Gehalt des Perborax | | Angew. a. O. g | Ausbeute an akt. O. g | Aus- beute an akt O % | Bemerkungen |
|----------------|-------------------------|---------|-------------------------------|---------|----------------------|---|--------------------------------|--|
| | I g | II g | I % | II % | | | | |
| 1. | 118 | 35 | 2,05 | 5,13 | 6,08 | <u>2,42</u> <u>1,80</u> <u>4,22</u> | 70 | |
| 2. | 130 | — | 2,20 | — | 6,08 | 2,86 | 48 | Sauerstoffverlust beim Hydratisieren |
| 3. | 98 | 85 | 1,44 | 3,67 | 6,08 | <u>1,41</u> <u>3,12</u> <u>4,53</u> | 75 | |
| 4. | 175 | — | 2,62 | — | 6,08 | 4,58 | 75,4 | Lufttrocken |
| 4 a. | 153 | — | 3,00 | — | — | 4,59 | 75,4 | Im Vakuumexsiccator über P_2O_5 getrockn. |
| 5. | 150 | — | 3,17 | — | 6,08 | 4,76 | 78,3 | Mit Mutterlauge ausge- salzen über P_2O_5 getr. |

¹⁾ Ber. 42, 865.

und läßt ohne Alkoholzusatz im Eisschrank auskristallisieren. Beim Mischen entsteht sofort eine Trübung, die Temperatur steigt auf 25°, die Gasentwicklung ist aber sehr gering. Die Ausbeute beträgt 20 g feiner Krystalle, die mit Eiswasser gewaschen und an der Luft getrocknet 16,40% aktiven Sauerstoff aufweisen. Im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd oder konz. Schwefelsäure getrocknet, steigt der aktive Sauerstoffgehalt auf 24,45%. Der theoretische Gehalt an aktivem Sauerstoff, auf die Formel $KOBO_3 \cdot H_2O$ berechnet, beträgt 24,32%.

Auf gleiche Weise erhielten wir in einem andern Versuch 18 g Kaliumsuperoxydperborat mit 20,93% aktivem Sauerstoff. Durch Erwärmen im Vakuum auf 50° stieg der Sauerstoffgehalt ebenfalls auf 24,27%.

Dieses wasserarme Kaliumsuperoxydperborat ist ein leichtes, weißes Pulver. An der Luft zieht es Wasser an. Bei Temperaturen von über 60° zerstetzt es sich langsam, über 100° verpufft es. Nach vier Wochen zeigte sich noch der ursprüngliche Sauerstoffgehalt beim Aufbewahren in einer Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel, nach vier Monaten wurde eine Sauerstoffabnahme von 1% wahrgenommen.

Die Kaliumperborate und die Kaliumsuperoxydperborate ergaben folgende Analysenzahlen:

1. Präparate, hergestellt nach der Vorschrift von C. v. Girsowald²⁾:

| | Präparat 1 | Präparat 2 |
|--------------------|------------|------------|
| | % | % |
| Wasser | 7,66 | 12,92 |
| Glührückstand | 70,83 | 67,15 |
| Aktiver Sauerstoff | 21,27 | 20,00 |
| | 99,76 | 100,07 |

2. Die von uns bei Verwendung eines Überschusses an Perhydrol erhaltenen Präparate mit 24,15% aktivem Sauerstoff ergaben einen Glührückstand von 69,98%, somit waren, aus der Differenz berechnet, 6,98% Wasser vorhanden. Wurden genau die zur Bildung vom Kaliumsuperoxydperborat $KOBO_3$ nötigen Mengen Perhydrol angewandt, so resultierte ein beständiger, dieser Formel annähernd entsprechender Körper. Sein aktiver Sauerstoff wurde nach der von uns angegebenen volumetrischen Methode ermittelt³⁾.

| Angew. Menge | Volumen red. auf 0° • und 760 mm b | % aktiver Sauerstoff | berechnet für $KBO_3 \cdot H_2O$ | |
|--------------|---|-------------------------|-------------------------------------|---|
| | | | a | b |
| 0,1363 | 46,65 | 24,45 | | |
| 0,1288 | 44,20 | 24,49 | | |
| 0,1561 | 53,60 | 24,53 | | |
| | Mittel | 24,49 | | |

Eine Titration mit $1/10\text{-n.}$ Kaliumpermanganat ergab 24,42% aktiven Sauerstoff.

Der Wassergehalt konnte infolge der sehr heftigen Zersetzung der Substanz beim Erwärmen nicht direkt bestimmt werden. Wir berechneten ihn aus dem Glühverlust minus dem aktiven Sauerstoff.

| a g | Glührast. R g | % | Mittel |
|--------|---------------|-------|--------|
| 0,4948 | 0,3251 | 65,80 | |
| 0,4487 | 0,2940 | 65,52 | 65,68% |

²⁾ Ber. 42, 865.

³⁾ Diese Z. 23, 1153 (1910).

Daraus ergibt sich ein Wassergehalt von 9,84%. Die Borbestimmungen wurden nach Rosenbladt-Gooch⁴⁾ ausgeführt:

| a g | B_2O_3 g | KBO_3 % | B % |
|--------|------------|-----------|------|
| 0,6891 | 0,1982 | 66,97 | 8,98 |
| 0,5792 | 0,1643 | 66,43 | 8,91 |
| | Mittel | 66,71 | 8,95 |

Zur Kaliumbestimmung wurde das Perborat in einem geräumigen Platintiegel mit verd. Schwefelsäure zuerst auf dem Wasserbade, dann über freier Flamme erwärmt und zur Trockne eingedampft. Dann wird die Borsäure als Methylester vertrieben, indem man bei Wasserbadtemperatur so lange mit Methylalkohol erwärmt, bis das Destillat nicht mehr mit grüner Flamme brennt. Zum Rückstand gibt man ein etwa erbsengroßes Stück Ammoniumcarbonat und schmilzt, um fast immer vorhandenes Pyrosulfat in Sulfat überzuführen. Tritt bei nochmaligem Destillieren mit Methylalkohol keine Gewichtsabnahme mehr auf, so kann der Rückstand als borsäurefreies Kaliumsulfat betrachtet werden.

| a g | K_2SO_4 g | KBO_3 % | K % |
|--------|-------------|-----------|-------|
| 0,5117 | 0,3550 | 65,39 | 31,10 |
| 0,6317 | 0,4380 | 65,36 | 31,09 |
| | Mittel | 65,38 | 31,10 |

Aus den Werten für KBO_3 , die aus den Kalium- und den Borbestimmungen hervorgehen, ersieht man, daß etwas B_2O_3 in Überschuß vorhanden ist, nämlich:

B_2O_3 aus B-Gehalt berechnet = 28,48%
 K_2O aus K-Gehalt berechnet = 37,48%.

Für die vorhandene Menge K_2O wären aber zur Neutralisation nur 27,92% B_2O_3 nötig. Es ergibt sich somit ein Überschuß von 0,56% B_2O_3 .

Die Zusammensetzung des Körpers ist also:

| | berechnet für $KBO_3 \cdot H_2O$ | |
|--------------------|-------------------------------------|---------|
| Aktiver Sauerstoff | 24,49 % | 24,32 % |
| Kalium | 31,10 % | 29,55 % |
| Bor | 8,95 % | 8,33 % |
| K_2O | 37,48 % | 65,96 % |
| B_2O_3 | 28,48 % | |
| Wasser | 9,84 % | 13,63 % |
| KBO_3 | 65,95 % | 65,39 % |
| B_2O_3 (frei) | 65,95 % | 0,56 % |
| Zusammen | 100,30% | |

Melikoff und Pisarjewski⁵⁾ haben ein Natriumsuperoxydperborat dargestellt, das bei der Einwirkung von Wasser schon einen Teil seines aktiven Sauerstoffs verlieren soll. Mit Hilfe der von uns ausgearbeiteten gasvolumetrischen Methode⁶⁾ müßte es gelingen, diesen Sauerstoff zu messen. Versuche mit Kaliumsuperoxydperborat haben aber gezeigt, daß nur ein verschwindend kleiner Teil Sauerstoff mit Wasser oder Schwefelsäure entwickelt wird; denn die Titration mit Permanaganat und die volumetrische Bestimmung stimmten beinahe überein.

[A. 36.]

⁴⁾ Z. anorg. Chem. 18, 964; 24, 1887.

⁵⁾ Diese Z. 23, 1153 (1910).

⁶⁾ Diese Z. 23, 1153 (1910).