

Zeitschrift für angewandte Chemie

und

Zentralblatt für technische Chemie.

XXV. Jahrgang.

Heft 20.

17. Mai 1912.

Zur Konstitution der Perborate.

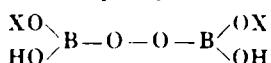
Von E. BOSSHARD und K. ZWICKY.

Aus dem Techn.-chemischen Laboratorium der Eidgen. Technischen Hochschule in Zürich.)

(Eingeg. d. 1. 8. 1912.)

Da die Perboratlösungen alle Reaktionen des Wasserstoffsuperoxyds zeigen, so könnte man sie als Metaborate mit Krystallwasserstoffsuperoxyd oder als Additionsprodukte der beiden Körper auffassen. Diese Ansicht wurde noch dadurch bestärkt, daß die meisten derartigen Verbindungen, die beschrieben wurden¹⁾, den aktiven Sauerstoff in molekularem Verhältnis zum vorhandenen Wasser enthalten, so daß also die Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd wohl möglich ist.

So hätten wir zunächst zwei Formeln für die Perborate: $XBO_2H_2O_2$ bei einfacher Anlagerung (Krystallwasserstoffsuperoxyd) und



bei einer Molekularverbindung. Ein Körper mit nur lose gebundenem Wasserstoffsuperoxyd, wie er nach der ersten Formel zu denken ist, müßte wohl leicht sein Wasserstoffsuperoxyd an Äther abgeben, und bei vorsichtigem Erwärmen im Vakuum müßte wenigstens ein Teil des Superoxyds unzersetzt überdestillieren. Wie wir später sehen werden, ist die aber nicht der Fall. — Mit der zweiten Formel haben sich Constanti und Bennett²⁾ in eingehender Weise beschäftigt und sie als unrichtig erkannt. Während die Autoren aus den Analysenresultaten keinen Rückschluß auf die Molekulargröße der Perborsäure ziehen konnten, ermöglichte ihnen die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit des Natriumperborates die Entscheidung dieser Frage. Die Messung der Leitfähigkeit wurde nach Kohlrausch mit Wechselstrom, Telephon- und Tauchelektroden bei 0° ausgeführt. Zur Messung dienten zwei Lösungen des Salzes mit $1/32$ und $1/1024$ Molekül im Liter Wasser. Die gefundenen Molekularleitfähigkeiten sind:

$$\begin{aligned} \mu & 1024 = 40,1 \text{ Einheiten} \\ \mu & 32 = 30,7 \text{ "} \\ .1 & = 9,4 \text{ Einheiten} \end{aligned}$$

Dennach ist die Überborsäure zweifellos eine einbasische Säure, und die von den Entdeckern derselben zugeschriebene einfache Formel HBO_3 entspricht dem chemischen und physikalischen Verhalten der Perborate.

Von den Verbindungen, in denen angelagertes

oder Krystallwasserstoffsuperoxyd nachgewiesen wurde (durch Ausschütteln mit Äther oder durch Abdestillieren) seien erwähnt: Ein Chlorcalciumwasserstoffsuperoxyd, $CaCl_2H_2O_2$, von Bredig³⁾, das durch einfache Anlagerung entsteht. Willstätter⁴⁾ erhielt durch Lösen von Ammonium- resp. Natriumsulfat in Perhydrol beim Stehen über Schwefelsäure krystallisierte Salze von der Zusammensetzung $(NH_4)_2SO_4 \cdot H_2O_2$ und $Na_2SO_4 \cdot H_2O_2$. v. Girswald⁵⁾ beschreibt ein Kaliumperborat $2KBO_3 \cdot H_2O_2$. Durch Erwärmen der Substanz in einem kleinen Kölbechen mit Gasableitungsröhrchen gelang es ihm, bei ganz allmäßlichen Steigern der Temperatur, im Kondenswasser in der Röhre Wasserstoffsuperoxyd nachzuweisen.

Dennoch scheint die Existenz von angelagertem oder Krystallwasserstoffsuperoxyd in Perboraten nicht wahrscheinlich zu sein. Aus etwa 20 verschiedenen Perboraten versuchten wir, Wasserstoffsuperoxyd abzuspalten, und nur in einem einzigen Versuch gelang es, im Destillat solches nachzuweisen. Und hier handelte es sich nur um ganz geringe Mengen anhaftendes Wasserstoffsuperoxyd, da der aktive Sauerstoffgehalt des Präparates am Ende des Versuches größer war als am Anfang.

Es seien nun einige unserer Versuche zur Abspaltung des Wasserstoffsuperoxyds angeführt.

1. 5 g eines über Schwefelsäure getrockneten Natriumperborates von 10,29% aktivem Sauerstoffgehalt wurden im Vakuum (30 mm) während drei Stunden langsam auf 65° erwärmt. Die Vorlage war mit Eis gekühlt. Das Destillat entfärbte zwei bis drei Tropfen einer $1/500$ -n. Kaliumpermanganatlösung. Der Rückstand enthielt 10,49% aktiven Sauerstoff.

2. Dasselbe Perborat weitere drei Stunden gleich behandelt: Das Destillat entfärbt kein Permanganat, der Rückstand weist aber 11,15% Sauerstoff auf.

3. Die Temperatur wird innerhalb vier Stunden auf 90° gesteigert; ohne daß im Destillat Wasserstoffsuperoxyd nachweisbar wäre, sinkt der Sauerstoffgehalt auf 5,77%. Es hat sich also das Perborat zerstört.

Bei 48ständigem Erwärmen eines weiteren Präparates auf 55° konnte der aktive Sauerstoffgehalt auf 15,40% gesteigert werden. Mit 60° tritt ganz allmäßlicher Sauerstoffverlust ein, es ist aber keine Spur Wasserstoffsuperoxyd im Destillat nachweisbar.

4. Kaliumperborat von 17% Gehalt an aktivem Sauerstoff wurde, wie bei den vorangehenden Versuchen, zwei Stunden auf 50° erwärmt. Der aktive

¹⁾ R. Willstätter, Ber. 36, 1828.
²⁾ Z. anorg. Chem. 25, 265.

³⁾ Z. f. Elektrochem. 12, 587.

⁴⁾ Ber. 36, 1828.

⁵⁾ Ber. 42, 805.

Sauerstoff steigt auf 22,32%, das Kondenswasser entfärbt Permanganat nicht.

5. Angewandtes Kaliumperborat = 5 g von 17% aktivem Sauerstoff.

Es wurde durch das Destillat gar kein Permanganat verbraucht. Der Gehalt des Rückstandes an aktivem Sauerstoff stieg auf 20%.

6. Je 10 g Kaliumperborat von 20,39% a. O. werden unter Durchleiten von trockener, kohlen-säurefreier Luft auf 53—60° erwärmt.

Versuch	a. O.	H ₂ O ₂	i. Dest.	Versuchs-Temperatur-dauer	maximum
a	24,30%	kein		4 Std.	53°
b	24,32%	kein		6 Std.	55°
c	23,92%	kein		8 Std.	60°

7. Dieser Versuch zeigt, daß der Gewichtsverlust beim Erwärmen nur vom abdestillierten Wasser herrührt.

1,2310 g Kaliumperborat zeigen nach dreitägigem Erwärmen auf 50° eine Gewichtsabnahme von 0,0590 g. Der ursprüngliche Sauerstoffgehalt wurde bestimmt zu 22,75%, nach beendigtem Versuch hat die Substanz 23,80%. Wenn nun nichts anderes als Wasser fortgegangen ist, so läßt sich der Sauerstoffgehalt nach der Destillation aus dem Gewichtsverlust berechnen.

Der theoretische Sauerstoffgehalt des Rückstandes wäre 23,89%; durch Titration gefunden wurde 23,80%. Die Gewichtsabnahme erfolgte also ganz auf Kosten des Wassers.

Während es uns bei den Natriumperboraten nicht gelang, alles Krystallwasser wegzubringen, so stellten Constanțu und Bennett⁶⁾ wasser-freies Ammoniumperborat dar und bewiesen so die Existenz echter, perborosaurer Salze.

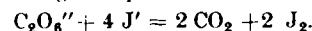
Allerdings wären die Perborate noch als Metallsuperoxyd borate, von der Formel X—O—B—O denkbar. Nun existieren aber auch Metallsuperoxyd p e r b o r a t e X—O—BO₂. Die ersten Verbindungen von Überborsäure mit Metallsuperoxyden stellte P. Melikoff⁷⁾ dar. Er bezeichnete sie aber als sehr unbeständig und schon zur Zeit ihrer Bildung zersetzblich. Immerhin gelang es ihm, ein in Wasser leicht lösliches Salz, welches bei der Lösung Sauerstoff entwickelt, zu erhalten. Die Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd (des aktiven Sauerstoffs) erwies in ihm eine viel größere Menge desselben, als es für NaBO₃·4H₂O erforderlich wäre.

Das von uns dargestellte Kaliumsuperoxyd-perborat ist beständig und entwickelt mit Wasser nur Spuren Sauerstoff. Seine Bestandteile sind aktiver Sauerstoff 24,49%, Kalium 31,10%, Bor 8,95% und Wasser 9,84%. Der Formel KBO₄·H₂O würden entsprechen: aktiver Sauerstoff 24,32%, Kalium 29,55%, Bor 8,33% und Wasser 13,63%. In der vorliegenden Substanz haben wir also auf je 4 Mol. Peroxyd 3 Mol. Wasser, indem durch intensives Trocknen im Vakuum über Phosphorpent-oxyd auf je 4 Mol. KBO₄·H₂O noch 1 Wasser abgespalten werden konnte. Damit ist der Beweis erbracht, daß es sich nicht um Krystallwasserstoff-superoxyd handeln kann. Es ist aber auch unwahrscheinlich, daß eine höhere Oxydationsstufe des Bors vorliegt; denn das Bor und seine Sauerstoff-

verbindungen stehen den Nichtmetallen und ihren Persäuren doch näher als dem Mangan und dem Blei resp. der manganigen- und der Bleisäure. So haben wir diesen Körper als Verbindung eines Superoxyds mit einer Persäure aufzufassen.

Leider ist bis jetzt noch kein Reagens gefunden worden, das auf Natriumsuperoxyd (bzw. Wasserstoffsuperoxyd) und auf Perborate verschieden einwirkt.

E. Riesenfeld⁸⁾ gibt eine Methode an, die es erlauben soll, Wasserstoffsuperoxyd von Percarbonaten zu unterscheiden. Ersteres wirke in der Kälte nur langsam auf neutrale Jodkalium-lösung unter Jodabscheidung ein, Percarbonate aber geben unter diesen Bedingungen momentane Jodabscheidung, entsprechend der Gleichung:



Riesenfeld verfährt wie folgt: 10 g Jodkalium werden in 30 ccm Wasser gelöst und hierzu 0,1—0,3 g der feingepulverten Substanz gegeben. Bei einem echten Percarbonat erhält man augenblickliche Jodabscheidung, während bei einem Carbonat mit Wasserstoffsuperoxyd nur Sauerstoffentwicklung zu bemerken ist.

Wir haben diese Reaktion auf verschiedene Peroxyde und Persalze angewandt und gefunden, daß Wasserstoffsuperoxyd, Natriumsuperoxyd, Natriumperborat, Kaliumsuperoxydperborat, Kalium-percarbonat (von Kahlbau) kein Jod ausscheiden, während Kaliumpersulfat und bicarbonathaltiges Natriumperborat (wie es nach dem Verfahren der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt D. R. P. Nr. 193 722 erhalten wird) Jod frei machen. Angesäuert oder mit Chloraminium oder Bicarbonat versetzt, scheiden alle Peroxyde und Persalze Jod aus. Zu denselben Resultat gelangt auch Tannat⁹⁾.

Die Jodkaliumreaktion gibt uns also keinen Aufschluß darüber, ob Wasserstoffsuperoxyd oder Perborat vorliegt. Dagegen könnte aus den ungleichen Zersetzungsgeschwindigkeiten von Wasserstoffsuperoxyd- und Perboratlösungen auf die Existenz echter Perborosäurederivate geschlossen werden. Es wurden nämlich eine Lösung von Natriumperborat und eine solche von Wasserstoffsuperoxyd durch Zusatz von Schwefelsäure auf den gleichen Säuregehalt gebracht und von den beiden Lösungen je 200 ccm mit 10 ccm kolloidaler Platinlösung versetzt und 200 ccm für sich allein stehen gelassen.

200 ccm NaBO₃-Lösung
ohne Zusatz entfärben

ursprünglich 13,65 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KMnO₄

nach 5 Tagen 13,65 " $\frac{1}{10}$ -n. "

" 60 " 13,10 " $\frac{1}{10}$ -n. "

20 ccm NaBO₃-Lösung +

Platinsol entfärben

ursprünglich 13,00 " $\frac{1}{10}$ -n. "

nach 5 Tagen 9,75 " $\frac{1}{10}$ -n. "

" 60 " 0,55 " $\frac{1}{10}$ -n. "

20 ccm H₂O₂-Lösung ohne

Zusatz entfärben

ursprünglich 22,25 " $\frac{1}{10}$ -n. "

6) Z. anorg. Chem. 25, 265.

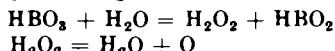
7) Ber. 31, 678.

8) Ber. 42, 4377.

9) Ber. 43, 127.

nach 5 Tagen	22,25 ccm	$\frac{1}{10}$ -n. KMnO ₄
" 60 "	15,60 "	$\frac{1}{10}$ -n. "
20 ccm H ₂ O ₂ -Lösung +		
Platinsol entfärben		
ursprünglich	21,20 "	$\frac{1}{10}$ -n. "
nach 5 Tagen	5,40 "	$\frac{1}{10}$ -n. "
" 60 "	0,00 "	$\frac{1}{10}$ -n. "

Da sich die Perboratlösung als haltbarer erwies, so darf man vielleicht annehmen, daß die Zersetzung nach folgendem Schema verläuft:

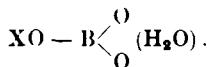


Während bei Perboratlösungen sich die zweite Gleichung erst abspielen kann, wenn die Zersetzung der Perboräsäure durch Wasser stattfindet, was offensichtlich relativ lange dauert, so setzt beim Wasserstoffperoxyd die Katalyse sofort ein.

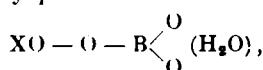
Das Bor bildet also eine Persäure, die analog der Perschwefel-, Perkohlen- und Perphosphorsäure die Gruppe



an das Anion gebunden haben muß. Da nun aber Constanti am gezeigt hat, daß die Perboräsäure eine einbasische Säure ist, und daß sie durch Elektrolyse nicht gebildet werden kann (Perschwefel- und Perkohlsäure entstehen durch Vereinigung der infolge stufenweiser Dissoziation bei der Elektrolyse gebildeten Molkülrückstände SO₄X und CO₃X), so ergibt sich für die Perborate folgende Konstitutionsformel:



Die sauerstoffreichen Verbindungen müssen Metallsuperoxydperborate sein von der Formel



da weder eine höhere Oxydationsstufe der Perboräsäure, noch eine Kette von drei Sauerstoffatomen wohl angenommen werden kann. [A. 37.]

Über die Zusammensetzung der ferrocyankalischen Goldbäder.

Von Dr. ERNST BEUTEL.

Aus dem Laboratorium der Chem. Techn. Abteilung des K. K. Lehrmittelbüros für gewerbliche Unterrichtsanstalten in Wien.

Eingeg. 29. 2. 1912.

Die erste Angabe eines Rezeptes für ein ferrocyankalisches Goldbad fällt in das zweite Drittel des vorigen Jahrhunderts. Schon zu Anfang desselben hatte die französische Akademie der Wissenschaften ein lebhaftes Interesse an dem Problem des Ersatzes der gefährlichen Feuergoldung an den Tag gelegt und zu seinem Studium eine Kommission eingesetzt, die gegen Ende der dreißiger Jahre aus Thénard, d'Arcet, Pelouze, Pelletier und Du-

mars bestand. Der letztere unterbreitete der Akademie im November 1841 einen Bericht¹⁾, in dem er die Erfindungen zweier voneinander unabhängiger arbeitender Chemiker Elkington und von Ruolz beschreibt. Hiernach nahm Elkington am 25./3. 1840 ein Patent zur Vergoldung durch den galvanischen Strom, indem er ein Bad aus „31,25 g d'or converti en oxyde, 5 hectogr. de prussiate de potasse et 4 l d'eau“ verwendet. „Il fait bouillir le tout pendant une demi-heure; dès lors le liquide est prêt à servir.“ Statt Goldoxyd kann auch Chlorgold und Cyangold angewendet werden. Das Verfahren de Ruolz' deckt sich mit dem Elkingtonschen fast vollkommen.

Der Ausdruck „Prussiate de potasse“ des Patentes ist ein vieldeutiger und kann Cyankalium, Ferrocyanalium und Ferricyanialium bedeuten, über welchen Punkt später viel verhandelt wurde, obzwar Elkington darüber befragt, die Angabe macht, daß er hierunter „Prussiate simple“ (Cyankalium) gemeint habe.

Der damals außerordentlich hohe Preis des Cyankaliums brachte es mit sich, daß trotz dieser Angabe immer wieder Ferrocyanalium zur Herstellung der Goldbäder verwendet wurde, was aber ihre Brauchbarkeit aus dem Grunde stark beeinträchtigte, weil verd. Lösungen von gelbem Blutlaugensalz bei der Elektrolyse anodisch Ferriferrocyanid ausscheiden, das sich im Bade verteilt und eine tadellose Vergoldung unmöglich macht.

Zur Behebung dieses Übelstandes wurde daher bald der Versuch gemacht, dem Bade ein Alkali beizumengen und dadurch das Auftreten des blauen Niederschlages zu verhindern. Den derartig zusammengesetzten Goldbädern wurde bald nachgerühmt, daß die mit ihnen zu erzielenden Vergoldungen feuriger im Ton seien, als jene, die man in cyankalischen Bädern erzielt. Aus diesen und anderen Gründen werden die ferrocyanalischen Goldbäder auch noch heute häufig verwendet, ohne daß die Betriebe einen klaren Einblick in die sich bei der Herstellung der Bäder abspielenden Prozesse erlangen konnten. Dies bedeutet aber einen entschiedenen Nachteil, da es, ohne die eigentliche Zusammensetzung des Bades zu kennen, unmöglich ist, Fehler und Krankheiten desselben rational zu behandeln.

Um nun zunächst ein Bild über die empirische Zusammensetzung dieser Bäder zu gewinnen, hat der Vf. eine Reihe von Rezepten aus der ältesten und aus der jüngsten Zeit in folgender Tabelle zusammengestellt; wobei er, um einen Vergleich zu ermöglichen, die alten Quarte, Lote und Unzen in das moderne Maß und Gewicht umzurechnete und alle Gewichtsmengen auf einen Liter Lösungswasser bezog.

Aus der Tabelle Seite 996 ist folgendes zu ersehen:

1. Fast alle Autoren nach Elkington empfehlen den Zusatz eines Alkalis.

1) „Rapport sur les nouveaux procédés introduits dans l'art du doreur par MM. Elkington et de Ruolz.“ Compte rendu de séances de l'Académie des sciences 13, 998.