

## Mitteilungen.

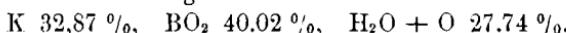
### 129. C. von Girsewald und A. Wolokitin: Zur Kenntnis der Kaliumperborate.

[Mitteilung aus dem Technisch-chemischen Institut der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 1. März 1909.)

Über die Kaliumsalze der Überborsäure ist in der Literatur nur wenig zu finden, und die vereinzelten Angaben stehen noch dazu im Widerspruch zueinander. Christensen<sup>1)</sup> erwähnt in seiner Arbeit über Perborate zuerst die Kaliumperborate, die er aus Borsäure, Kaliumhydroxyd und Wasserstoffsperoxyd verschiedener Konzentration durch Fällen mit Alkohol erhalten hat. Bei Verwendung äquivalenter Mengen Borsäure und Kaliumhydroxyd, wie sie zur Bildung von Kaliummetaborat erforderlich sind, und 30-prozentigem Wasserstoffsperoxyd hat Christensen durch Fällung mit dem gleichen Volumen Alkohol ein Öl erhalten, welches er wiederum in Wasser löste und abermals mit Alkohol fällte.

Er erhielt weiße Krystalle, die, mit Alkohol und Äther gewaschen, folgende Zusammensetzung aufwiesen:



Da der aktive Sauerstoff nicht allein bestimmt wurde, so ist es leider nicht möglich, aus diesen Daten irgend eine Formel zu konstruieren.

Wurde an Stelle des 30-prozentigen  $\text{H}_2\text{O}_2$ , aber 6-prozentiges  $\text{H}_2\text{O}_2$ , in entsprechender Menge angewandt, so resultierte durch Fällen mit Alkohol direkt ein weißes Salz, ein Kaliumperborat, welchem Christensen die Formel  $2\text{KBO}_3 \cdot \text{KBO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  oder wohl wahrscheinlicher  $3\text{KBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zuschreibt.

Ferner erhielten J. Bruhat und H. Dubois<sup>2)</sup> ein Kaliumdiperborat,  $\text{KB}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  durch Fällen einer Lösung von Kaliumdiborat in Wasserstoffsperoxyd mit Alkohol, ein weißes Salz, das über Phosphorsäureanhيدrid 1 Molekül Wasser verliert.

Auf den ersten Blick scheint es befremdend, daß sich die Kaliumperborate von den wohlcharakterisierten und eingehend studierten Natrium- und auch Ammoniumperboraten in ihrer Zusammensetzung in so hohem Maße unterscheiden sollen. Wie zahlreiche Versuche

<sup>1)</sup> Christensen, Danske Vidensk. Selsk. Verh. **1904**, Nr. 6.

<sup>2)</sup> Bruhat und Dubois, Compt. rend. **140**, 506—509.

bewiesen haben, dürfte es sich bei den genannten Perboraten auch wohl kaum um einheitliche Verbindungen; sondern um Gemische verschiedener Salze handeln. So einfach die Darstellung der Kaliumperborate zu sein scheint, so zeigt es sich jedoch bald, daß schon geringe Konzentrationsunterschiede, vor allem aber die Menge und Konzentration des verwendeten Wasserstoffsuperoxyds, einen großen Einfluß auf die Zusammensetzung der Perborate ausüben. Wir haben daher versucht, die Bedingungen festzulegen, nach denen es gelingt, ein möglichst einheitliches Produkt, das dem bekannten Natriumperborat  $\text{NaBO}_3 \cdot \text{aq}$  entspricht, sowie ein möglichst sauerstoffreiches Kaliumperborat darzustellen. Wir gelangten, wie weiter unten des näheren beschrieben ist, zu zwei wohlcharakterisierten Salzen,  $2\text{KBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $2\text{KBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ ; die vielen anderen Salze, die wir durch Abänderung der Bedingungen erhielten, scheinen bloß Gemische dieser Körper oder selbst auch Gemenge mit Kaliummetaboraten zu sein. Unberücksichtigt blieben von vornherein die Perborate des Kaliums, welche dem Jaubertschen Natriumperborax,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_8 \cdot \text{aq}^1)$  entsprechen, in denen Kalium und Borsäure nicht im gleichen Verhältnis vorhanden sind, wie in dem oben erwähnten Kaliumdiperborat von Dubois und Bruhat.

Als Ausgangsmaterialien zur Darstellung der Kaliumperborate wurden verwendet:

1. eine möglichst konzentrierte Lösung von Kaliummetaborat ( $75-80\% \text{ KBO}_2$ ) aus reiner Borsäure und reinem, mit Alkohol gereinigtem Ätzkali dargestellt;
2. die gewöhnliche 3-prozentige Wasserstoffsuperoxydlösung (medicinal) und
3. Perhydrol, d. i. reines 30-prozentiges Wasserstoffsuperoxyd von Merck.

Zuerst wurden Metaborat und 3-prozentiges  $\text{H}_2\text{O}_2$ , letzteres in geringem Überschuß, miteinander in äquivalentem Verhältnis zusammengebracht und zwar bei einer Temperatur von  $7-10^\circ$ . Stets wurde eine Temperatursteigerung von  $2-3^\circ$  konstatiert, aber es gelang nicht, das gebildete Perborat zur Krystallisation zu bringen. Es schieden sich einige weiße Flocken ab, die sich als Verunreinigungen der Ausgangsmaterialien erwiesen. Weder Abkühlung der Lösung, noch Aussalzen mit Kaliumsalzen vermochte Perborat auszuscheiden. Eine sofortige Trübung und Fällung vermochten hingegen einige organische Lösungsmittel, wie Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton usw. zu bewirken. Hierbei trat die auch von Christensen schon er-

<sup>1)</sup> Jaubert, Compt. rend. **139**, 796 und D. R. P. 193.559.

wähnte Erscheinung öfters auf, daß zuerst eine weiße, zähe, klebrige Masse erhalten wurde, die erst allmählich fest und krystallinisch wurde. Sehr niedrige Temperaturen und ungenügende Mengen von Alkohol scheinen die ölige Abscheidung zu begünstigen. Zur erschöpfenden Ausfällung sind ziemlich bedeutende Mengen Alkohol, am besten Methylalkohol, erforderlich; bei Anwendung des gleichen Volumens Alkohol konnten Ausbeuten bis zu 90 % der Theorie erhalten werden. Auch Zusatz von konzentriertem Ammoniak bewirkte Fällung von Perborat, das sich jedoch infolge leichter Zersetzung als minderwertig erwies; auch war die Ausbeute schlecht.

Zur Darstellung des Salzes  $2\text{KBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde folgendermaßen verfahren:

124 g (2 Mol.) pulverisierte Borsäure und 134 g Ätzkali (2 Mol. + 20 % Überschuß) wurden in 100 ccm Wasser gelöst. Von der abgekühlten und filtrierten Lösung (218 ccm) wurden 100 ccm (75 %  $\text{KBO}_2$ ) zu 1020 ccm 3-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  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 und das Salz zweimal mit eiskaltem Wasser nachgewaschen und an der Luft auf einem Tonteller getrocknet.

Die Menge des aktiven Sauerstoffs wurde durch Titrieren mit  $\frac{1}{10}$ -Permanganat in schwefelsaurer Lösung, der Borsäuregehalt ebenfalls durch Titration nach der Methode v. Jörgensen<sup>1)</sup> ermittelt. Die durch Titration erhaltenen Werte sind stets das Mittel übereinstimmender Ergebnisse. Zur weiteren Kontrolle wurden abgewogene Proben Substanz in einem kleinen Kölbchen in einem Ölbad mit Rührwerk und Thermometer versehen, langsam erwärmt und die entweichenden Gasen in einem Lungeschen Nitrometer aufgefangen und gemessen.

Angewandte Menge: 0.6980 g Sbst. Rückstand  $\text{KBO}_2$  0.5411 g, d. i. 77.52 %. Verlust  $\text{H}_2\text{O} + \text{O}$  0.1569 g, d. i. 22.48 %.

Aufgefangene Menge: O 79.2 ccm, t 21°, 760 mm Druck. — O 0.1051 g, d. i. 15.05 %; aus der Differenz  $\text{H}_2\text{O}$  0.0518 g, d. i. 7.42 %.

Durch Titration wurde gefunden:

akt. Sauerstoff 14.91 %

nach dem Trocknen 24 Stunden über konzentrierter Schwefelsäure:

akt. Sauerstoff 14.94 %. Bor 10.14 %.

Theorie	Gefunden	Mittel der Titrationen		
$\text{KBO}_2$ 76.66	77.52	—	—	
B 10.26	—	10.14	—	
akt. O 14.93	15.06	14.91	14.94	
$\text{H}_2\text{O}$ 8.41	7.42 (Diff.)	—	—	

<sup>1)</sup> Treadwell, Analytische Chemie, 2. Teil, 3. Aufl., S. 458.

Das Kaliumperborat bildet ein mikroskopisch feinkristallinisches Pulver, dessen Eigenschaften denen des Natriumsalzes entsprechen. Die Löslichkeit in Wasser wurde bestimmt: In 100 g Wasser lösen sich bei 0° 1.25 g und bei 15° 2.5 g Substanz; in warmem Wasser ist das Salz leichter löslich, jedoch nur unter teilweiser Zersetzung. Die Lösung verhält sich wie freie Borsäure, freies Ätzkali und freies Wasserstoffsuperoxyd, woraus sich die schlechte Haltbarkeit der wäßrigen Lösung erklärt. Eine 1-prozentige Kaliumperboratlösung von 15° verlor schon nach 6 Stunden  $\frac{1}{5}$ , nach 96 Stunden  $\frac{7}{10}$  ihres Sauerstoffgehalts. Auf 50° erwärmt, ist schon nach einer Stunde kein Sauerstoff mehr nachzuweisen. Stumpfte man das freie Alkali durch Mineralsäure ab, so blieb der Sauerstoffgehalt unter diesen Bedingungen unverändert. Das trockene Salz ist an der Luft beständig: 24 Stunden über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet, blieb der Sauerstoffgehalt konstant. Beim Erwärmen entweicht Sauerstoff, und zwar 24 Stunden bei 100° getrocknet ca. 1.25—1.5 % der Substanz. Bei langsamer, vorsichtiger Steigerung der Temperatur gelingt es, allen Sauerstoff quantitativ auszutreiben und aufzufangen. Bei schnellem Erhitzen aber zersetzt sich die Substanz plötzlich bei 150—160° unter schwacher Verpuffung, und es hinterbleibt reines Metaborat.

Die Substanz ist unlöslich in Alkohol und Äther und gibt selbst beim Kochen an den Äther kein Wasserstoffsuperoxyd ab. Mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, treten reichliche Mengen von Ozon auf.

Bei Verwendung von 30-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd (Perhydrof) unter sonst analogen Bedingungen gelangt man zu einem Kaliumperborat, dessen aktiver Sauerstoffgehalt bedeutend höher ist, als der des vorigen Salzes. Die Analyse lässt auf einen Körper von der Zusammensetzung  $2\text{KBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  schließen.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde die gleiche Lösung von Kaliummetaborat verwendet und zwar:

32.21 g Kaliummetaborat in 75-proz. wäßriger Lösung und 50 g 30-prozentiges Wasserstoffsuperoxyd.

Durch Stehenlassen dieser Mischung an einem kühlen Orte krystallisieren nach kurzer Zeit 26.62 g eines Kaliumperborats mit 20.44 % aktivem Sauerstoff aus; das Filtrat, mit Alkohol versetzt, gibt noch eine weitere Fällung von 8.23 g (akt. O 18.12 %).

Das erste Produkt, an der Luft getrocknet, bildet ein feines, weißes, lockeres Pulver, das an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur beständig ist, bei schnellem Erhitzen aber bei 150—160° verpufft. Bei vorsichtigem Erwärmen entweicht der Sauerstoff quantitativ und kann volumetrisch aufgefangen werden. Die Eigenschaften dieses Körpers sind denen des vorigen analog, nur ist die Löslichkeit in

Wasser etwas geringer. 100 Teile Wasser lösen bei 15° nur 0.70 g Salz. Steigerte man beim Erwärmen der Substanz in einem kleinen Kölbchen mit Gasableitungsrohr die Temperatur ganz allmählich, so gelang es in einigen Fällen, in dem Kondenswasser in der Röhre Wasserstoffsuperoxyd nachzuweisen. Hierdurch dürfte bewiesen sein, daß hier keine höhere Oxydationsstufe der Borsäure vorliegt, wie es Christensen annimmt, sondern daß der höhere Sauerstoffgehalt einem Krystallwasserstoffsuperoxyd zuzuschreiben ist.

Der Sauerstoffgehalt, durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -KMnO<sub>4</sub> in schwefelsaurer Lösung bestimmt, ergab 20.44 % im Mittel. (Theorie 20.84 % O). Ferner gaben 0.4780 g Sbst. 74.0 ccm Sauerstoff bei 21.5° und 760 mm Druck gleich 0.0980 g Sauerstoff oder 20.51 %. Wie bei dem vorigen Salz, waren die letzten Spuren Wasser nicht zu entfernen, wodurch der Rückstand KBO<sub>2</sub> wiederum zu hoch gefunden wurde, und zwar 0.3546 g gleich 74.18 % KBO<sub>2</sub> anstatt 71.34 %, wie die Theorie verlangt. Zur Kontrolle wurde daher die Borsäure titrimetrisch bestimmt und im Mittel 9.39 % B gefunden (9.55 % B theoretisch), hieraus berechnet sich der Gehalt an Kaliumperborat zu 83.78 % KBO<sub>3</sub>. Aus der Differenz des gefundenen Sauerstoffs und des Sauerstoffs, der zur Bildung dieser Menge KBO<sub>3</sub> notwendig ist, berechnet sich die Menge Krystallwasserstoffsuperoxyd zu 14.54 %. Der Rest von 1.68 %, der sich aus der Summe von KBO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> von 100 % ergibt, kann als Feuchtigkeit angesehen werden, da die Substanz nur an der Luft getrocknet worden ist.

Auf wasserfreie Substanz umgerechnet, ergeben sich somit folgende Resultate:

	Theorie	Gefunden	
akt. O	20.84	20.77	20.86
B	9.55	9.54	—
KBO <sub>3</sub>	85.24	85.21	—
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	14.77	14.79	—

Auch dieser Körper gab, mit Äther geschüttelt und erwärmt, kein Wasserstoffsuperoxyd an den Äther ab; nur ganz geringe Spuren waren im Äther nachweisbar, und der Sauerstoffgehalt des extrahierten Salzes war konstant geblieben.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß mit beiden Salzen Versuche angestellt worden sind, um ihre antiseptischen Eigenschaften im Vergleich mit reiner Borsäure und Kaliumchlorat zu studieren. Alle Substanzen wurden in gleicher Konzentration mit Colibazillenkulturen zusammengebracht. Dabei zeigte sich, daß 2KBO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O und 2KBO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nach 15 resp. 10 Minuten Entwicklungshemmung oder Abtötung bewirkten, während innerhalb dieser Zeit bei Borsäure und Kaliumchlorat nennenswerte Wirkungen noch nicht erzielt wurden.