

Zum Nachweise der Perborsäure und einiger ähnlicher Verbindungen.

Von

W. Lenz und **E. Richter.**

(Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut der
Friedrich Wilhelms-Universität zu Berlin.)

Bei einer Reihe von Untersuchungen im hiesigen Institute war es erforderlich, Perborate und ähnlich wirkende Verbindungen einwandfrei aufzufinden und gegebenenfalls neben einander nachzuweisen. Das gab Veranlassung zu einer Reihe von Feststellungen, deren Mitteilung für die Fachgenossen nicht ohne Wert sein dürfte.

Versetzt man eine konzentrierte Lösung von Borax und Alkali unter Abkühlen mit Perhydrol, so scheidet sich Natriumperborat, $\text{BO}_3\text{Na} + 4\text{H}_2\text{O}$ ab. Völlig reines Natriumperborat bildet Kriställchen, die an trockener Luft beständig sind und sich in 20 Teilen Wasser von 20° lösen. Beim Erwärmen der Lösung über 60° tritt Zersetzung unter Abgabe von Sauerstoff ein. Natriumperoxyd enthaltende Präparate zersetzen sich unter Umständen explosionsartig. Zur Unterscheidung des Natriumperborats vom Borax versetzt man die Lösung mit wenig Kaliumbichromatlösung und schüttelt mit Äther: Borax gibt keine Färbung, von Perborat färbt sich der Äther blau.¹⁾ Zur Entscheidung, ob die Bildung der intensiv blauen Überchromsäure nur der Einwirkung des Perborates zuzuschreiben sei, oder ob abgespaltenes Wasserstoff-superoxyd dabei in Frage kommen könne, haben wir eine Lösung von reinem Natriumperborat des Handels mit Äther ausgeschüttelt. Die Lösung des Perborates färbte rotes Lackmuspapier stark blau; Äther löste aus ihr kein Natriumsalz, trotzdem färbte sich die Ätherausschüttelung mit einprozentiger wässriger Chromsäurelösung intensiv blau. Der Äther

¹⁾ Real-Enzyklopädie der gesamten Pharmazie, Bd. IX. 1907, S. 305.

hatte also aus der alkalischen Lösung des Natriumperborates Wasserstoffsperoxyd aufgenommen. Die Versuche wurden bei etwa 20° ausgeführt; es muss also schon bei dieser Temperatur Wasserstoffsperoxyd abgespalten worden sein. Offenbar ist die Einwirkung des Wasserstoffsperoxydes auf alkalische Boraxlösung umkehrbar und folgt der Gleichung



Bei niederen Temperaturen erfolgt die Bildung im Sinne des oberen Pfeiles, bei höheren die Rückbildung im Sinne des unteren. Dass zu letzterer die Gegenwart eines besonderen Katalysators erforderlich sei, haben wir bei den zur Verfügung stehenden reinen Präparaten des Handels nicht finden können. Die in der Real-Enzyklopädie angegebene Temperaturgrenze von 60° dürfte dahin aufzufassen sein, dass bei ihr die Umsetzung im Sinne des unteren Pfeiles durch weiteren Zerfall des gebildeten Wasserstoffsperoxydes in kurzer Zeit vollständig wird. In der Tat zeigten alle Proben des hier geprüften Natriumperborates eine nicht unbeträchtliche Entwicklung von Gas, die durch die Zersetzung des abgespaltenen Wasserstoffsperoxydes in der alkalischen Flüssigkeit zu erklären ist, denn fremdartige Katalysatoren waren nicht vorhanden.

Ganz ähnlich verläuft die Einwirkung des Wassers auf Kaliumperkarbonat. Auch beim Lösen dieses Salzes in Wasser findet eine Gasentwicklung statt, die entsprechend der grösseren Alkalität der Flüssigkeit noch lebhafter ist, als bei Perborat; Äther entzieht der wässrigen Lösung ebenfalls Wasserstoffsperoxyd.

Dagegen tritt beim Lösen von Ammoniumsulfat in Wasser zwar auch eine deutliche Gasentwicklung ein, die Lösung färbt aber blaues Lackmuspapier rot, und weder die sauer reagierende noch die mit einigen Tropfen Natronlauge stark alkalisch gemachte wässrige Lösung gibt an Äther Wasserstoffsperoxyd ab.

Von sonstigen Verbindungen, die hier in Frage kommen könnten, gibt Kaliumperchlorat beim Lösen in Wasser eine neutrale Lösung, ohne Gas zu entwickeln; aus der Lösung kann durch Äther kein Wasserstoffsperoxyd gewonnen werden. Perjodsäure löst sich leicht und ohne Gasentwicklung in Wasser; auch dieser Lösung wird durch Äther kein Wasserstoffsperoxyd entzogen.

Werden die Lösungen von Perborat oder Perkarbonat mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, so geben sie an Äther ebenfalls Wasserstoffsperoxyd ab. Der Nachweis des Wasserstoffsperoxydes gelingt am besten, wenn man die Ätherschicht im Scheidetrichter von

der Salzlösung treunt, sie in ein trocknes Reagierröhrchen giesst und mit einem dünnen Glasstabe ein Tröpfchen einprozentiger Lösung von reiner Chromsäure hineinbringt. Bei Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd färbt sich der Äther sofort blau. Perborat und Perkarbonat verdanken also ihre oxydierende Kraft dem Umstande, dass sie mit Wasser Wasserstoffsperoxyd abspalten. Persulfat zerfällt dagegen nach der bekannten, zum Beispiel in Hager's Handbuch der Pharmazeutischen Praxis ¹⁾ gegebenen Gleichung $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_4 \cdot \text{H} \cdot \text{SO}_4 + \text{O}$; seine Oxydationswirkung beruht auf unmittelbarer Abgabe von Sauerstoff. Perborat und Perkarbonat unterscheiden sich von einander durch die Komponente — im einen Falle Borsäure, im anderen Kohlendioxyd.

Das »Kurze Lehrbuch der analytischen Chemie« von Treadwell (1906) führt Seite 334 einige Reaktionen der Perschwefelsäure an, sonst haben wir in ähnlichen Anleitungen einschlägige Angaben nicht gefunden; die anderen Persäuren erwähnt auch Treadwell nicht. Er gibt die Zersetzung der Salze durch Wasser in saure Sulfate und Sauerstoff an, die Einwirkung auf Silbernitrat im Sinne der Gleichung $2\text{AgNO}_3 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{KHSO}_4 + 2\text{HNO}_3 + \text{Ag}_2\text{O}_2$ und das Verhalten zu Mangan-, Kobalt-, Nickel- und Bleisalzen, die in alkalischen Lösungen zu Peroxyden oxydiert werden. Diese Reaktionen teile — sagt Treadwell — das Persulfat mit dem Wasserstoffsperoxyde, von dem es sich jedoch dadurch unterscheidet, dass mit Titansulfat keine Gelbfärbung, mit Chromsäure keine Überchromsäure, entsteht, und dass Persulfate Kaliumpermanganatlösung nicht entfärben. Ferrosalze werden durch Persulfate zu Ferrisalzen, Cerosalze zu gelben Cerisalzen oxydiert und letztere durch einen Überschuss des Persulfates bei Anwesenheit von Schwefelsäure nicht wieder entfärbt (Unterschied von Wasserstoffsperoxyd). Unzersetztes Persulfat gibt mit Baryumchlorid keinen Niederschlag von Baryumsulfat, ein solcher bildet sich daher in frisch bereiteten kalten Lösungen nicht sofort. Wir haben diese Reaktionen auch für Perborsäure und die anderen Persäuren festzustellen versucht und dabei folgendes gefunden:

Kaliumpermanganat, zu alkalischen Perboratlösungen gesetzt, entfärbt sich unter Abscheidung von Mangansperoxyd; mit Schwefelsäure angesäuerte Lösungen werden ohne diese Abscheidung entfärbt. Die Reaktion tritt ebenso ein bei Perkarbonaten und

¹⁾ 1900, Bd. I, S. 128.

bei Wasserstoffsperoxyd. Ammoniumpersulfat wirkt in saurer Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur nicht sogleich auf Permanganat, beim Erhitzen tritt geringe Entfärbung ein; in alkalischer Lösung tritt langsam in der Kälte, rascher beim Erhitzen Entfärbung der violetten Lösung unter Abscheidung von Braunstein ein. Diese Reaktion scheint durch das Ammoniak bewirkt zu werden. Kaliumperchlorat entfärbt in saurer Lösung Permanganat nicht; die mit Natronhydrat versetzte Lösung verändert schon in der Kälte, rascher beim Erhitzen, die violette Färbung der Mischung nach blau hin, etwa von der Färbung einer Lösung der Perchromsäure in Äther. Die Farbenänderung ist wenig auffällig, aber sehr kennzeichnend. Überjodsäure zeigt weder in saurer noch in alkalischer Lösung Wirkung auf Permanganat. Perborat- und Perkarbonatlösungen können wie Wasserstoffsperoxyd mit Permanganatlösungen titriert werden.

Silbernitrat, in nicht zu geringer Menge einer Natriumperborat-Lösung zugesetzt, bewirkt rasch Abscheidung eines schweren, schwarzen Niederschlages, der durch Abgiessen leicht von der Flüssigkeit getrennt werden kann und sich dann in zehnprozentigem, wässrigem Ammoniak nicht löst. Eine mit Salpetersäure angesäuerte Lösung von Perborat zeigt mit Silbernitrat keine Reaktion. In ammoniakalischer Lösung bewirkt Silbernitrat zunächst keine Veränderung; beim Stehen, rascher bei gelindem Erwärmen, tritt Gasentwicklung ein, es bildet sich ein Silberspiegel, und die Flüssigkeit zeigt die bläuliche Färbung des molekularen Silbers. Kalium-Perkarbonat wurde in wässriger Lösung durch Silberlösung weiss gefällt; beim Erwärmen der Mischung färbte sich der Niederschlag gelblich, dann grau und setzte sich in schweren Flocken zu Boden, von denen die Flüssigkeit leicht abgegossen werden konnte. Der so abgeschiedene graue Niederschlag löste sich auch beim Erwärmen nicht in zehnprozentigem wässrigem Ammoniak; beim Kochen der Mischung färbte sich die Flüssigkeit bläulich. Mit Salpetersäure angesäuerte Kaliumperkarbonatlösung blieb auf Zusatz von Silbernitrat klar, auch beim Erhitzen; ammoniakalische Lösung ebenso, doch schied diese beim Kochen etwas molekulares Silber ab. Die wässrige Lösung von Ammoniumpersulfat trübte sich mit Silbernitrat durch Abscheidung von blauem, molekularem Silber. Die mit Salpetersäure versetzte Lösung des Ammoniumpersulfats färbte sich mit Silbernitrat gelblich, die ammoniakalische entwickelte mit Silbernitrat Gas ohne Abscheidung eines Niederschlages; beide Reaktionen werden durch Erhitzen

nicht verändert. Kaliumperchlorat liess weder in neutraler, noch in salpetersaurer, noch in ammoniakalischer Lösung mit Silbernitrat eine Reaktion erkennen. Die wässrige Lösung der Perjodsäure liess auf Zusatz von Silberlösung einen hellgelben Niederschlag fallen, der unter dem Mikroskope betrachtet hauptsächlich aus sehr kleinen, aber prächtig ausgebildeten, stark hellgelb gefärbten Rhomboëdern bestand, die doppeltbrechend waren und nach der Richtung der kurzen Axe auslöschten. Sie sind in Ammoniak leicht löslich; zwanzigprozentige Lösung von Natriumthiosulfat mit schwefliger Säure — das saure Fixierbad der Photographen — löste sie in der Kälte nicht. Die Kristalle besitzen ein hohes spezifisches Gewicht, so dass der Niederschlag leicht übersehen werden kann. Mit überschüssigem Ammoniak versetzte Perjodsäurelösung gibt in der Kälte mit Silbernitratlösung eine schwache, bräunliche Trübung, beim Erwärmen einen starken, braunen Niederschlag.

Manganosulfat wurde in einprozentiger Lösung des kristallisierten Salzes verwendet. Aus den Lösungen der Manganosalze fallen Alkalien bekanntlich weisse Manganverbindungen, die jedoch schon durch den Sauerstoff der Luft rasch zu dunklen Oxyden umgewandelt werden. Bei der Anwendung des Manganosulfates zur Prüfung auf Oxydationswirkungen galt es daher, Täuschungen durch die Einwirkung des Luftsauerstoffs zu vermeiden, diesen also hinreichend auszuschliessen. Das bewirkten wir auf folgende Weise: 3—5 *ccm* der einprozentigen Manganosulfatlösung wurden im Reagierglase zur Austreibung der gelösten Gase gekocht, das Glas dann mit einem Strahle kalten Wassers unter 60° abgekühlt, der Inhalt sofort mit Petroläther in Höhe von einigen Zentimetern überschichtet und dann auf Zimmertemperatur abgekühlt. Bei den gewöhnlichen Versuchen wurden nun 12 Tropfen Natronlauge zugefügt; die entstehende Trübung ist fast rein weiss und hält sich so einige Zeit. Bei lang dauernden Versuchen wurde neben der eigentlichen Reaktion stets ein blinder Versuch gleichzeitig angestellt. Zu dem Zwecke bereitet man zwei Reagiergläser in gleicher Weise vor, fügt zu dem einen tropfenweise von der zu prüfenden Flüssigkeit, zu dem anderen ebensoviel gewöhnliches lufthaltiges, destilliertes Wasser. Nur bei zweifellos dunklerer Färbung der Versuchsmischung darf ein positives Ergebnis angenommen werden. Übrigens ist der Einfluss des in den Flüssigkeiten absorbierten Sauerstoffs sehr gering im Vergleich mit den Störungen, die bei ungehinderter Luftwirkung auf die Reaktionsmischungen beobachtet werden können.

Zur Ermittlung der Empfindlichkeitsgrenzen für die einzelnen Reaktionen dienten Lösungen mit bestimmtem Gehalte, von denen 3—5 *ccm* verwendet wurden, während beim blinden Versuche ebensoviel lufthaltiges Wasser zugesetzt wurde. Braun- bis Schwarzfärbung des weissen Manganhydroxydes zeigte Oxydationswirkung an. Bei den geprüften Stoffen wurden so folgende Beobachtungen gemacht: Natrium-Perborat bewirkte noch in 0,075-prozentiger Lösung eine deutliche Bräunung, ebenso Kalium-Perkarbonat. Kaliumpersulfat zeigt ähnliche Reaktion, doch lag die Grenze der Empfindlichkeit bei 0,025 $\frac{0}{100}$. Perjodsäure gibt die Reaktion mit ähnlicher Empfindlichkeit. Kalium-Perchlorat gibt sie nicht.

Handelt es sich um Untersuchung von Pulvergemischen auf Perborat und ähnliche Verbindungen, so kann man eine Spur des zu untersuchenden Pulvers mikrochemisch prüfen, indem man sie auf dem Objektträger mit einem Deckglase bedeckt und dann einprozentige Manganosulfatlösung zum Präparate treten lässt. Perborat und Perkarbonat — die alkalisch reagierenden Verbindungen — zeigen dann deutlich Gasentwicklung und Abscheidung von braunem Mangan-superoxyd; die Luft ist hier durch das Deckglas genügend abgeschlossen. Andere im Einzelfalle zweckdienliche Abänderungen wird jeder Chemiker leicht finden und anwenden können.

Kobaltnitrat, kristallisiertes Salz, diente in 0,25-prozentiger Lösung. Von dieser wurden im Reagierglase 3—5 *ccm* etwa eine Minute lang zur Austreibung der gelösten Gase gekocht, rasch etwas abgekühlt, sofort mit Petroläther überschichtet, weiter abgekühlt und mit 8 Tropfen Natronlauge versetzt. Der entstehende Niederschlag ist unter diesen Bedingungen anfangs blau, dann schwach rosenrot und dunkelt bei den blinden Versuchen nur sehr wenig. Fügt man jedoch nur zwei Tropfen (0,1 *g*) einer einprozentigen Natriumperboratlösung zu, so entsteht sofort eine reichliche braune Abscheidung, die unzweifelhaft als starke Reaktion angesehen werden muss. Eine gleich starke Reaktion wurde mit sechs Tropfen (0,3 *g*) einer einprozentigen Kalium-Perkarbonatlösung, sowie mit einem Tropfen (0,05 *g*) einer einprozentigen Ammoniumpersulfatlösung erhalten. Kaliumperchlorat gab die Reaktion nicht, ebenso Perjodsäure.

Nickelsulfat. Eine einprozentige Lösung des kristallisierten Salzes, gibt, in derselben Weise wie Kobaltnitrat geprüft, keine Reaktion mit Perborat, Perkarbonat, Perchlorat und Perjodsäure. Da-

gegen bewirkte ein Tropfen (0,05 *g*) einer einprozentigen Ammoniumpersulfatlösung eine schwarze Abscheidung, gleichgültig, ob man die Lösung ausgekocht und mit Petroläther überschichtet hatte, oder nicht. Auch wenn man 2 Tropfen einer nur 0,1-prozentigen Ammoniumpersulfatlösung nach Art der Schichtreaktionen auf die Oberfläche der alkalisierten Nickellösung brachte, konnte unzweifelhaft die Bildung eines schwarzen Niederschlages bemerkt werden. Die Reaktion zeigte also noch 0,0001 *g* Ammoniumpersulfat an. Wasserstoffsperoxyd gibt diese Reaktion nicht.

Bleilösung. 40 *g* einer 15-prozentigen Natronlauge wurden mit 10 *g* einer 10-prozentigen Lösung von kristallisiertem Bleiazetat versetzt und mit 50 *g* Wasser verdünnt. Die so erhaltene klare alkalische Bleilösung gab mit offizinellem Wasserstoffsperoxyd sofort eine dunkle Abscheidung. Mit reichlichen Mengen eines zehnfach verdünnten Wasserstoffsperoxydes trat ebenfalls Trübung ein, die jedoch beim Kochen des Gemisches vollständig verschwand. Mit Natriumperborat, Kaliumperkarbonat, Kaliumperchlorat reagierte die Bleilösung weder kalt noch beim Erhitzen, ebensowenig mit geringen Mengen Ammoniumpersulfat. Wurde aber die Bleilösung mit grossen Mengen Ammoniumpersulfat erhitzt, so schied sich nach einiger Zeit ein gelbroter Niederschlag aus. Überjodsäure gab mit der Bleilösung auch in stärkster Verdünnung einen weissen, schweren, sehr feinen mikrokristallinen Niederschlag, der sich auf weiteren Zusatz von Natronlauge nicht löste. Seine Kriställchen waren unter dem Mikroskope bei 610-facher Vergrösserung deutlich sichtbar, aber so klein, dass die optischen Eigenschaften nicht festgestellt werden konnten.

Cerochlorid. Als Reagens diente eine unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure hergestellte Lösung von 0,2 *g* käuflichem Cerochlorid in Wasser; diese Lösung schied bald wieder Salz ab. Versetzt man zwei Tropfen (0,19) einer 0,03-prozentigen Lösung von Wasserstoffsperoxyd in Wasser mit zwei Tropfen Ammoniak und einigen Tropfen der Cerlösung, so tritt eine schwache Gelbfärbung ein; es sind also so noch 0,03 *mg* Wasserstoffsperoxyd nachweisbar. Das mit wenig Ammoniak versetzte Cerreagens färbte sich deutlich gelb mit 0,5 *mg* Natriumperborat, sowie mit etwa 2 *mg* Kaliumperkarbonat. Dagegen gaben Ammoniumpersulfat, Kaliumperchlorat und Perjodsäure die Reaktion nicht.

Jodkalium und Bromkalium. Wurden zur einprozentigen wässrigen Lösung des zu prüfenden Salzes zwei Tropfen zehnpromtente Kaliumjodidlösung gefügt, so trat nur bei Ammonium-Persulfat Jod in Freiheit. Wurden nun die Lösungen mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, so liess sich freies Jod auch bei Ammoniumperborat und Kaliumperkarbonat erkennen. Kaliumperchlorat zeigte keine Einwirkung. Verwendete man Bromkalium statt Jodkalium, so liess sich mit Chloroform in keinem Falle Brom ausschütteln.

Fuchsin ist als Reagens auf Ammoniumpersulfat empfohlen. Verwendet wurde eine Lösung von 0,05 g käuflichem Fuchsin und 12,5 g kristallisiertem Natriumazetat mit Wasser auf 100 *ccm* aufgefüllt. Von dieser Lösung wurde tropfenweise zu einigen Kubikzentimetern der zu prüfenden einprozentigen Lösungen gesetzt und erhitzt. Bei Natriumperborat trat Entfärbung erheblicher Mengen Farblösung ein, Kaliumperkarbonat entfärbte ebenfalls leicht, wenn auch nicht so grosse Mengen der Farbstofflösung. Wurden die entfärbten Lösungen in viel Wasser gegossen, so bildete sich kein Farbstoff zurück; beim Ansäuern der entfärbten Lösungen mit Essigsäure trat gelbe Färbung auf. Ammoniumpersulfat entfärbte schwer und geringere Mengen des Farbstoffes; viel Wasser oder Zusatz von Essigsäure stellte aus der entfärbten Lösung den Farbstoff nicht wieder her. Kaliumperchlorat zeigte keine Einwirkung auf den Farbstoff.

Anilinsulfat. Zur Herstellung des Reagenses wurden 5 g 20-prozentige Schwefelsäure auf 100 *ccm* verdünnt, mit 10 g reinem Anilin kräftig durchschüttelt, und nachdem das Anilin sich zu grossen Tropfen vereinigt hatte, filtriert. Die filtrierte Lösung war klar, farblos und färbte blaues Lackmuspapier rot. Wurden gleiche Teile von diesem Reagens und der zu prüfenden einprozentigen Salzlösung gemischt und zum Sieden erhitzt, so entstanden bei Natriumperborat und Kaliumperkarbonat ganz schwache, gelbliche Färbungen, bei Ammoniumpersulfat eine starke, dunkelbraune Abscheidung. Kaliumperchlorat blieb unverändert. Versetzte man 2 *ccm* des Anilinreagenses mit einem Tropfen einprozentiger Ammoniumpersulfatlösung und erhitzte zum Sieden, so entstand eine schwache, aber deutliche, dunkelbraune Abscheidung; die verwendete Menge von 0,5 *mg* Ammoniumpersulfat dürfte an der Grenze des deutlichen Nachweises liegen. Alle diese Reaktionsmischungen färbten vor wie nach den Versuchen blaues Lackmuspapier rot.

Dahlem, im September 1910.