

OM FREMSTILLINGEN AF BOROVERYRENS ALKALISALTE OG DISSES REAKTIONER

AF

ODIN T. CHRISTENSEN

(MEDDELT I MØDET DEN 27. NOVEMBER 1903)

Boroversyrens Eksistens er først iagttaget af *A. Etard* i 1880. Iagttagelsen staar i Forbindelse med Spørgsmaalet om Borets Stilling blandt Grundstofferne; denne var bleven noget tvivlsom, da *Nilsson* og *Petterson* i 1878 ved Bestemmelsen af Berylliums Atomvarme havde fundet dette Grundstofs Atomvægt = 13,65, et Resultat, der dog ikke fik blivende Betydning, da de samme Forskere senere ved Bestemmelse af Klorberylliums Damptæthed viste, at Berylliums Atomvægt maatte være = 9, hvorved ogsaa Bor med Atomvægten 11 bevarede sin tidligere Stilling i det periodiske System.

Paa Grundlag af Nilssons og Pettersons første Resultat søgte Etard, idet han ogsaa støttede sig til andre Kendsgerninger, i en Afhandling om Borets Stilling blandt Grundstofferne¹ at vise, at Bor, da det ikke paa Grund af sin Atomvægt (13,65) kunde staa i Spidsen for Aluminiumgruppen, maatte kunne danne første Led i Vanadiumgruppen: B, Va, Nb, Ta. Til Bekræftelse af denne Anskuelse viste han i et følgende Arbejde „Om Eksistensen af en Boroversyre“² at Borsyren, skønt den ikke forandres ved Indvirkning af almindelige Iltningmidler, dog med Bariumoveriltehydrat giver Baryum-

¹ Compt. rend. 91. S. 627. 1880.

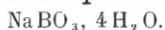
² Compt. rend. 91. S. 931. 1880.

saltet af en Boroversyre; han ansaa denne Syres Anhydrid for at være B_2O_4 i Analogi med V_2O_4 og tillagde Baryumsaltet Formlen $BaB_2O_5, 3H_2O$.

Boroversyre nævnes derefter ikke i Litteraturen før 1898. *S. Tanatar* offentliggjorde en Afhandling om Perborater og deres Konstitution¹, hvori han beskrev Fremstillingen af Natriumperborat, $NaBO_3, 4H_2O$, og dette Salts Egenskaber samt Ammoniumperborat og undersøgte Natriumsaltets termokemiske Forhold. Samtidigt beskrev *P. Melikoff* og *L. Pissarjewsky*² nogle Hyperborater, deriblandt de ovennævnte Salte. Senere har *Constam* og *Bennett*³ ydet Bidrag til Hyperboraternes Konstitution, idet de bestemte den molekulære Ledningsevne for Natriumsaltet og derved godtgjorde, at Boroversyren var en eenbasisk Syre. Ogsaa *G. Petrenko*⁴ har undersøgt Derivater af Boroversyre, særlig nogle fluorholdige Forbindelser.

Da jeg havde Anvendelse for Natriumperborat som Iltningsmiddel, kom jeg ind paa en nærmere Undersøgelse af de gunstigste Betingelser for dets Dannelse og derigennem til Studiet af Perboraternes analytiske Forhold, som delvis vare kendte fra de nævnte Arbejder. De Resultater, som jeg derved hidtil har naaet, meddeles i det følgende. Skønt det endnu ikke er lykkedes mig at fremstille Perboraterne af Kalium, Rubidium og Cæsium af ganske konstant Sammensætning, har jeg dog fundet det rigtigst i det følgende ogsaa at meddele Resultatet af Undersøgelserne over disse Forbindelser.

Natriumperborat.



Dette Salt er som ovenfor nævnt først fremstillet af *Melikoff* og *Pissarjewsky* samt af *S. Tanatar*. De førstnævnte søgte at fremstille et Hyperborat af Natriumoverilte af Formlen $NaBO_4$,

¹ Zeitschr. f. physikal. Chemie 26. S. 132. 1898. 29. 162. 1899.

² Berichte d. d. chem. Ges. 31. S. 678 og 953. 1898.

³ Z. anorg. Chem. 25. 265—269. 1900.

⁴ Chem. Centr. 1902. I, S. 1191.

men det lykkedes dem kun at naa til et Salt, der ganske vist indeholdt mere Ilt end Natriumperborat, men dog langt mindre end den Mængde, der svarede til NaBO_4 . Ved Opløsning af Produktet i Vand udvikledes Ilt, og der udskilte sig derefter krystallinsk Natriumperborat. Det sidstnævnte Salt fik de senere paa samme Maade som Tanatar ved Indvirkning af et Overskud af Brintoverilte paa en mættet Opløsning af Boraks, hvortil var føjet den ækvivalente Mængde Natriumhydroxyd.

Tanatars Methode. Efter denne Fremgangsmaade opløses 20 Gram Boraks i lidt Vand; der tilsættes 4 Gram Natriumhydroxyd og derpaa 120 Ccm af en 3 pCt.holdig Brintoverilteopløsning. Paa denne Maade vandt Tanatar 15 Gram Natriumperborat.

Ved Anvendelse af Tanatars Forskrift faar man, naar man anvender rent Materiale, nøjagtigt det af ham angivne Udbytte. Gaar man ud fra den almindelige venale Brintoverilte, kan Resultatet derimod blive temmelig varierende. Saaledes fik jeg et langt ringere Udbytte, da jeg opløste 20 Gram Boraks i 25 Gram Vand under Opvarmning, derpaa tilsatte en Opløsning af 4 Gram Natriumhydroxyd i 15 Gram Vand, og heldte denne Blanding under Afkøling ned i 125 Ccm Brintoverilteopløsning (almindelig). Der fremkom et fnugget Bundfald, som blev frafiltreret. Filtratet henstilledes i 2 Døgn, og der var da udskilt et krystallinsk Bundfald, som efter Udvaskning med koldt Vand, Vinaand og tilsidst med Æther efter Tørring i Luften kun vejede 8 Gram. Ved Gentagelse af Forsøget med større Mængder blev Udbyttet ligeledes tarveligt.

Aarsagen til det ringe Udbytte var udelukkende at søge i den anvendte Brintoverilteopløsnings Beskaffenhed; den havde ved Titration med Permanganat vist sig at indeholde 2,7 pCt. H_2O_2 , men den indeholdt sikkert ikke saameget, thi den lugtede af flygtige organiske Stoffer, som altsaa har kunnet virke paa Permanganatet. Det ringe Udbytte af Perborat

skyldtes i første Linie, at der var mindre Brintoverilte i Opløsningen end antaget, men derhos tillige, at denne indeholdt rigeligt Lerjord, som udfældes ved Tilsætning af den alkaliske Natriumboratoopløsning, og som ogsaa med Brintoverilte i alkalisk Vædske giver en mere iltholdig Forbindelse. Dette Lerjordbundfald maatte, som omtalt, frafiltreres, og under denne forholdsvis langsomme Frafiltrering fandt der en temmelig betydelig IltudviklingSted; disse forskellige Forhold formindskede den disponible Iltmængde og dermed Udbyttet af Perborat.

Et noget bedre Udbytte kunde opnaas, naar Blandingen af Borat og Brintoverilteopløsning straks blev afkølet i rindende Vand og henstillet en Time, indtil Lerjordbundfaldet havde sat sig. Vædsken blev da frahældt og kun Bundfaldet bragt paa Filter. Ved saaledes at undgaa den langvarige Filtrering blev Sønderdelingen ikke saa vidtgaaende. Dog var Udbyttet endnu ikke saa godt, som af Tanatar angivet.

Anvender man derimod til Fremstillingen af Natriumperborat efter Tanatars Methode det saakaldte medicinske Brintoverilte (Hydrogenium peroxydatum medicale), som ved Titration med Permanganat viste sig at indeholde 2,9 pCt. Brintoverilte og ikke indeholdt synderligt Lerjord, da faas med 20 Gram Boraks som Udgangspunkt i Løbet af et Døgn et Udbytte af 15 Gram Perborat ganske som angivet af Tanatar. Ved et Forsøg med den dobbelte Mængde Boraks, Natriumhydroxyd og Brintoverilteopløsning var Udbyttet 28 Gr. Perborat.

Nærmere Undersøgelse af de Forhold, hvorunder Natriumperborat dannes. Det havde sin Interesse at faa opklaret, hvilken Betydning Anvendelsen af mere koncentrerede Brintoverilteopløsninger har ved Fremstillingen af Perborat. I dette Øjemed bleve følgende Forsøg udførte, dels med *Boraks*, dels med *Borsyre* som Udgangsmateriale.

20 Gram Boraks blev opløst i 25 Gram varmt Vand; til denne Opløsning føjedes en Opløsning af 4 Gram rent Natrium-

hydroxyd i 15 Gram Vand og derefter 20 Gram *koldt* Vand. Efter at den saaledes tilvejebragte Opløsning ved Afkøling i Vand havde antaget en Temperatur paa ca. 20° blev der tilsat 12 Ccm *ren*, 30 pCt.*holdig* Brintoverilte (Merck), saaledes at hele Vædske­mængden kun var noget over 80 Ccm i Stedet for ca. 170 Ccm i de første Forsøg (s. o.). Allerede efter 3—4 Timers Henstand var der udskilt en rigelig Mængde Natriumperborat som en Skorpe paa Karrets Sider, og ved Omrøring udskilte der sig endnu mere. Næste Dag blev Perboratet udvasket med noget koldt Vand og derpaa med Alkohol og Æther. Udbyttet var 18 Gram, altsaa kendeligt større end i de foregaaende Forsøg.

Yderligere Forsøg viste, at man med Fordel kan arbejde med større Mængder, og jeg kan derefter anbefale følgende Fremgangsmaade til Fremstilling af Natriumperborat.

1. Af *Boraks*. 120 Gram pulveriseret Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$) opløses i 150 Ccm varmt Vand, og der tilsættes en Opløsning af 24 Gram rent Natriumhydroxyd i 200 Ccm Vand; Blandingen afkøles til henimod almindelig Temperatur, hvorefter der tilsættes 75 Ccm *ren* 30 pCt.*holdig* Brintoverilte. Saa­fremt der ikke efter 3—4 Timers Henstand er udskilt noget krystallinsk Bundfald, da omrører man Blandingen i nogen Tid; Krystallisationen vil da snart begynde. Næste Dag omrøres det hele atter, og nogen Tid efter frafiltreres det udskilte Perborat og udvaskes for Sugerens med noget koldt Vand og derpaa med Alkohol og Æther. Det tørres ved almindelig Temperatur.

Med de anførte Stofmængder som Udgangspunkt har jeg faaet et Udbytte af 114 Gram Perborat, medens 120 Gram Boraks efter de tidligere omtalte Fremgangsmaader, hvor der blev anvendt fortyndet Brintoverilte, kun vilde have givet 90 Gram af dette Produkt. *Brintoveriltens Koncentration har altsaa en betydelig Indflydelse paa Resultatet.*

2. Af *Borsyre*. Da Udgangspunktet for Fremstillingen af

Natriumperborat i Virkeligheden er en Opløsning af Natriummetaborat, fremstillet af Boraks og Natronlud, var det naturligt at benytte Borsyre som Udgangspunkt i Stedet for Boraks. Processen ved Dannelsen af Perboratet foregaar da efter Ligningen



40 Gram rent Natriumhydroxyd opløses i 200 Ccm Vand; til Opløsningen sættes 60 Gram krystalliseret Borsyre under Omrøring, indtil alt er opløst.

Man kan derefter anvende en mere fortyndet Brintoverilte som Iltningsmiddel, idet man til Opløsningen, som maa være afkølet saa meget, at den kun er lunken, sætter 700 Ccm medicinsk Brintoverilte (2,9 pCt.holdig) og derpaa 50 Ccm ren 30 pCt.holdig Brintoverilte. Efter nogen Tids Henstand begynder Udkrystallisationen af Perboratet. Blandingen omrøres en Gang imellem og henstilles til næste Dag, hvorefter det krystallinske Bundfald omrøres og frasuges, udvadskes med noget koldt Vand, suges næsten tørt og henlægges til Tørring ved almindelig Temperatur. Udbyttet er i Regelen omkring 70 Gram.

Hvis man i Stedet for den her anvendte Blanding af fortyndet og stærk Brintoverilteopløsning tilsætter 120 Ccm 30 pCt.-holdig Brintoverilte indtræder under jevn Iltudvikling efter omtrent en Times Forløb Udskillelse af et finkrystallinsk Produkt, hvis Mængde ved Omrøring forøges. Efter yderligere en Times Henstand stivner det hele til en næsten fast Masse, som kun med Vanskelighed lader sig bringe ud af Karret, og som derefter ved Udrøring med 400 Ccm Vand giver en jevn Udvikling af Ilt og for en Del gaar i Opløsning. Lader man nu denne Blanding henstaa et Par Dage, indtil Luftudviklingen næsten er standset, vil der være et rigeligt Bundfald, som bestaar af Natriumperborat. Det frafiltreres og behandles som ovenfor. Udbyttet var 100 Gram, altsaa betydeligt større

end ved Anvendelsen af den mere fortyndede Brintoverilte. De Fænomener, der vise sig under Dannelsen af Perboratet, vil senere blive nærmere omtalte (Side 422).

3. Da koncentreret Brintoverilte er et temmelig dyrt Præparat, vilde det ikke være uden Betydning, om man kunde fremstille Natriumperborat med *Natriumoverilte* som Udgangspunkt. Dette lader sig gøre paa følgende Maade, men Udbyttet er mindre godt. Ved Ændringer i Fremgangsmaaden vil denne dog maaske kunne forbedres. Processen skulde foregaa efter Ligningen



62 Gram Borsyre udrøres i 500 Ccm Vand; Blandingen stilles i Sne eller Is, og naar den er afkølet, tilsættes efterhaanden og i smaa Portioner 78 Gram Natriumoverilte under langsom Omrøring. Temperaturen i Blandingen maa under Processen ikke overstige 30°. Derpaa henstilles Opløsningen til næste Dag. Der er da udskilt krystallinsk Perborat, som behandles paa sædvanlig Maade. Udbyttet var kun 45 Gram.

Hvorvidt Natriumperborat kan fremstilles ad elektrolytisk Vej er tvivlsomt (jvfr. *Tanatar* samt *Constam* og *Bennett*²).

Analyse af forskellige Produkter.

I. Natriumperborat, lufttørret, fremstillet af Borsyre og med rent Brintoverilte.

1,351 Gram tabte efter Henstand ved 100° stigende til 115° i 8 Timer og derpaa følgende Ophedning, stigende til svag Glødhede, til konstant Vægt 0,782 Gram svarende til 57,88 pCt. Ilt + Vand. Beregnet for O + 4H₂O 57,14 pCt. Glødningsresten blev opløst i Vand, og Opløsningen blev titreret med 1/2 normal Saltsyre (Methylorange som Indikator) og derpaa, efter Tilsætning af Fenoltaleïn og Glycerin, med 1/2 normal Natron. Der medgik 17 Ccm 1/2 normal Saltsyre og 17,1 Ccm 1/2 normal Natron henholdsvis svarende til 0,1955 Gram Natrium

¹ I. c. og Zeitschr. anorg. Chem. 26. 345. 1901.

² I. c. og Z. anorg. Chem. 26. S. 451.

og 0,0935 Gram Bor eller 14,47 pCt. Na (Beregnet 14,93 pCt.) og 6,92 pCt. Bor (Beregnet 7,14 pCt.).

Det til ovennævnte Analyse anvendte Salt har indeholdt en ringe Mængde Fugtighed. Den følgende Analyse er udført med et Produkt, der var tørret over Svovlsyre.

II. Natriumperborat, tørret over Svovlsyre.

0,974 Gram blev henstillet nogle Timer ved 130° og derpaa ophedet i Platindigel først over Flammespreder, tilsidst over direkte Flamme til svag Glødhede og til konstant Vægt. Tabet var 0,558 Gram O + H₂O svarende til 57,28 pCt. (Beregnet 57,14 pCt.).

Glødningsresten blev opløst i Vand og Opløsningen titreret som ovenfor anført. Der medgik 12,7 Ccm 1/2 normal Saltsyre og 12,7 Ccm 1/2 normal Natron svarende til 0,14605 Gram Natrium og til 0,06985 Gram Bor eller henholdsvis 14,99 pCt. Natrium (Beregnet 14,93 pCt.) og til 7,17 pCt. Bor (Beregnet 7,14 pCt.). Den disponible Iltmængde blev bestemt i forskellige Præparater ved Titration med Permanganat og i de reneste Præparater fundet = 10,3 pCt. (Beregnet 10,38 pCt.).

III. Natriumperborat, fremstillet af Borsyre og Natriumoverilte.

1,223 Gram tabte ved Ophedning paa ovennævnte Maade 0,6965 Gram O + H₂O eller 56,95 pCt.

Resten opløst i Vand brugte ved Titration paa sædvanlig Maade 15,3 Ccm 1/2 normal Saltsyre og 15,5 Ccm 1/2 normal Natron svarende til 0,17595 Gram Natrium og 0,08525 Gram Bor eller 14,38 pCt. Natrium og 6,97 pCt. Bor.

Ved Anvendelse af Natriumoverilte faar man dog ikke saa godt et Præparat, som naar man benytter Brintoverilte.

Perboratets Reaktionen.

Natriumperboratets Forhold overfor Vand og Syrer saa vel som nogle af dets almindelige Egenskaber ere beskrevne

af *Tanatar* og af *Melikoff* og *Pissarjewski*¹ i deres ovenfor nævnte Afhandlinger. I det følgende angives Saltets almindelige Reaktioner.

Ved *Ophedning* af det lufttørrede Salt i et tørt Reagensglas afgiver det under Skumning Vand og Ilt.

Ophedes en ikke for ringe Mængde fast Perborat med *koncentreret Svovlsyre*, gaar det i Opløsning, og først ved fortsat Opvarmning indtræder en *livlig og jevn Udvikling af ozonrig Ilt*. — *Denne Proces egner sig fortrinligt til Paavisning af Ozonets almindelige Egenskaber.*

Ved Opvarmning med *koncentreret Saltsyre* udvikler det faste Perborat *Klor*. Ogsaa ved Kogning med fortyndet Saltsyre bemærkes tydelig Klorreaktion.

Sættes en mættet Opløsning af Natriumperborat til en stærk *Jodopløsning*, indtræder straks en kraftig *Iltudvikling*. Ved fortsat Tilsætning affarves Jodopløsningen.

Overheldes *fast Jod* med en mættet Opløsning af Perborat, indtræder en rolig *Iltudvikling*.

Overfor *Brom* forholder Perboratet sig paa lignende Maade. Ogsaa *Bromvand* og *Klorvand* giver Iltudvikling med Natriumperborat.

Heldes nogle Draaber *Svovlammonium* paa *fast Perborat*, indtræder snart en livlig Reaktion under stærk Varmeudvikling, hvorved Svovlforbindelsen iltes.

Ogsaa ved Opvarmning af lysegult *Svovlammonium* med en *mættet Opløsning af Natriumperborat* indtræder en mere eller mindre fuldstændig Iltning.

En ved almindelig Temperatur mættet, frisk tilberedt Opløsning af Natriumperborat giver følgende Reaktioner med Opløsninger af Metalsalte:

Sættes Perboratopløsningen til Overskud af *Merkuronitrat*, viser der sig et lysegult Bundfald, som øjeblikkeligt opløses ved Omrystning af Blandingen. Naar der er tilsat tilstrækkeligt

1) Se ogsaa Zeitschr. anorg. Chem. 18. S. 59 ff. 1898.

Perborat, er Bundfaldet dog blivende, men opløses atter, naar der tilsættes mere Merkuronitrat.

Sætter man omvendt Merkuronitrat til Perboratopløsningen, fremkommer der straks et Bundfald; opvarmer man derpaa Blandingen, indtræder der *Iltudvikling*, og samtidigt udskilles *graat metallisk Kvægsølv*.

Med *Mercuriklorid* giver Perboratopløsningen et rødgult, undertiden næsten kanelbrunt Bundfald. Dette Bundfald indeholder, saavidt jeg hidtil har undersøgt det, ikke Boroversyre. Filtratet fra det rødgule Bundfald indeholder baade Kvægsølv, Natrium og Boroversyre¹; sandsynligvis er der dannet et Dobbelt-salt, maaske en kompleks Forbindelse, som findes i Opløsningen. Denne giver ved Opvarmning betydelig langsommere Iltudvikling end en Opløsning af Natriumperborat. Sandsynligvis er Dobbeltforbindelsen bestandigere end det sidstnævnte Salt.

Kvægsølvte reduceres ved Kogning med Overskud af Perboratopløsningen.

Med *Sølvnitrat* giver Natriumperborat et gullighvidt Bundfald; ved Overskud af Perborat antager dette dog snart en graalig Farve; kort efter indtræder Iltudvikling, og Bundfaldet bliver efterhaanden næsten sort.

Sættes *Guldchlorid* til den mættede Perboratopløsning, indtræder straks Reduktion ved almindelig Temperatur; der udskilles *kanelbrunt Guld*. Hvis man omvendt sætter Perboratopløsningen til Guldchloridet, da bliver Opløsningen først grøn, derpaa begynder en Udskillelse af Guld, som ved paafølgende Opvarmning fremskyndes betydeligt, idet der udvikles Ilt.

I en Opløsning af *Platinklorid* frembringer Perboratopløsningen ved almindelig Temperatur ingen Reaktion.

Derimod giver en Opløsning af *Palladiumchlorid* Iltudvikling ved almindelig Temperatur; ved Tilsætning af mere Perborat og Opvarmning bliver Iltudviklingen kraftig, og der udskilles et fyldigt mørkt Bundfald.

¹) Eller Borsyre og Brintoverilte.

Med *Kobbersulfat* giver Natriumperborat et mørkt gulgrønt Bundfald. Kort efter begynder en langsom Iltudvikling, der senere tiltager i Styrke.

I en Opløsning af *Blyacetat* fremkommer med Natriumperborat et gullighvidt Bundfald; hvis der foreligger en *alkalisk* Opløsning af *Blyacetat*, dannes et gulbrunt Bundfald, som ved Opvarmning af Blandingen bliver mørkt under Iltudvikling og derpaa forsvinder. Der dannes tydeligt nok Blyoverilte, som bagefter reduceres.

Blyoverilte giver allerede ved almindelig Temperatur *stærk Iltudvikling* med en Opløsning af Natriumperborat. Iltets Farve bliver ved Opvarmning med Overskud af Perboratet mere rødbrun.

Manganchlorid iltes straks af en Perboratopløsning under Udskillelse af et brunsort Bundfald; der indtræder hurtigt en livlig Iltudvikling.

Manganoveriltehydrat giver straks livlig Iltudvikling med Perboratopløsning.

Koboltnitrat giver et mørkt Bundfald, og straks efter dettes Fremkomst begynder Iltudviklingen.

En i Kulden mættet Opløsning af Natriumperboratet udvikler Ilt ved Tilsætning af en Opløsning af *kolloidalt Sølv*.

En lignende Opløsning blandet med lidt fast Perborat udvikler ligeledes Ilt ved Tilsætning af *Platinsvamp* eller endnu bedre *Platinsort*.

Med fri *Kromsyre* giver Natriumperborat *Kromoversyre*, som opløses i Æther med dyb blaa Farve. Man opløser Kromsyren i lidt Vand, tilsætter Æther og derpaa lidt pulveriseret Perborat, hvorefter Blandingen omrystes.

Med *Kaliumkromat* udføres Reaktionen paa samme Maade, kun at der tilsidst efter Tilsætningen af Æther maa tilsættes lidt fortyndet Svovlsyre for at faa Reaktionen frem.

Denne Reaktion for Krom er, som det følgende vil vise, saa

fin, at Natriumperborat med Fordel lader sig anvende til Paavisning af meget smaa Mængder Krom i Stedet for Brintoverilte.

Et Par Ccm af en Opløsning af Kaliumdikromat (1 : 1000) bringes i et Reagensglas; der tilsættes en *ringe* Mængde *fast* Natriumperborat under Omrystning og derpaa 1—2 Ccm Æther; Vædsken holdes i Bevægelse, og der tilføjes nu draabevis fortyndet Svovlsyre; den vandige Opløsning antager derved straks en mørkeblaa Farve, og ved Omrystning optages den dannede Kromoversyre af Ætheren.

Man kan arbejde med større Mængder og stærkere Opløsninger og derved tilvejebringe rigelige Mængder af den blaa, ætheriske Kromoversyreopløsning.

Selv med en Opløsning af Kaliumdikromat af Styrke 1 : 40000 er Reaktionen kendelig ved Dagslys. Man blander Opløsningen med Æther, tilsætter derpaa en meget *ringe* Mængde *fast* Perborat og endelig faa Draaber fortyndet Svovlsyre. Efter Omrystning er Ætheren lyseblaa. I Opløsninger 1 : 100000 er Reaktionen næppe synlig.

Krom lader sig, naar det er til Stede som Kromtveiltessalt, let paavise ved den ovennævnte Reaktion, selv om dets Mængde kun er *ringe*. Prøven udføres med middelstærke Opløsninger paa følgende Maade: Opløsningen af Kromisaltet (ca. 1 Ccm) overmættes ved almindelig Temperatur med Natron, indtil Vædsken er klar; derpaa tilsættes *lidt* fast Natriumperborat, og Blandingen opvarmes, hvorved Opløsningen bliver gullig, da der dannes Kromsyre. Man overmætter derpaa svagt med fortyndet Svovlsyre, afkøler til almindelig Temperatur, tilsætter Æther, lidt pulveriseret Natriumperborat og, om nødvendigt, draabevis fortyndet Svovlsyre. Kromoversyrereaktionen indtræder da særdeles tydeligt.

Foreligger der en i høj Grad fortyndet neutral Opløsning af et Kromsalt, da udføres Reaktionen som følger:

Til et Par Ccm af den svage Opløsning sættes 1 Ccm af en mættet Opløsning af Natriumperborat, man opvarmer Blan-

dingen langsomt til henimod Kogning, afkøler den derpaa i rindende Vand til almindelig Temperatur, tilsætter Æther, en ringe Mængde fast Perborat og endelig draabevis fortyndet Svovlsyre under Omrystning. Den blaa Kromoversyre dannes da tydeligt.

Reaktionen er saa fin, at man paa sidstnævnte Maade ved Dagslys kan paavise Krom i en Opløsning af et Kromtveilt-salt, som indeholder 0,00153 Gram Cr_2O_3 i 100 Ccm. — Ved meget *svage* Opløsninger af Kromtveilt-salt, som ikke indeholde fri Syre, er det, som det fremgaar af det anførte, ikke nødvendigt at tilsætte Natron og at opvarme Blandingen. *Iltningen til Kromsyre foregaar her ved almindelig Temperatur alene ved Tilsætning af en mættet Opløsning af Perboratet*, og man tilsætter derefter lidt Æther og tildrypper fortyndet Svovlsyre.

Opløsninger af *Alkaloidsalte fældes undertiden af Natriumperborat*. Saaledes giver *Morfinklorhydrat* i nogenlunde stærk Opløsning straks eller efter Omrøring et Bundfald af farveløse, naaleformede Krystaller, som efterhaanden langsomt sønderdeles under Iltudvikling.

I en Opløsning af *surt Kininsulfat* fremkommer et hvidt krystallinsk Bundfald. *Strykninnitrat* forholder sig paa lignende Maade.

Natriumperboratets Bestandighed vil senere blive omtalt (Side 418).

Lithiumperborat.



Denne Forbindelse fremstilles, idet man til en Opløsning af 1 Grammolekule Lithiumhydroxyd i ca. 250 Ccm Vand sætter 1 Grammolekule Borsyre, som opløses under Opvarmning. Efter Afkøling tilføjes 120 Ccm 30 pCt.holdig Brintoverilte eller en dertil svarende Mængde mere fortyndet Brintoverilteopløsning. Blandingen henstilles nogle Timer og fældes derpaa med Overskud af Alkohol. Det herved fremkomne

Bundfald er olieagtigt eller blødt harpiksagtigt. Ved Henstand under Vædsken bliver det imidlertid i Løbet af et Par Døgn haardt. Naar dette er sket, frahældes Vædsken, og Bundfaldet overhældes med Alkohol; efter Henstand hermed i nogen Tid bringes det paa Filter og udvadskes med Alkohol og derpaa med Æther. Efter Tørring er det ofte noget klumpet.

Skønt Produktet fældes i en noget ubekvem Form, svarer dets Sammensætning dog meget godt til den ovenfor anførte Formel. Det udmærker sig ved at bevare sin disponible Iltmængde særdeles godt, saa at det i den Henseende er mere holdbart end Natriumforbindelsen, som iøvrigt holder sig taalelig godt.

Ved Titring med Permanganat viste Saltet sig efter længere Tids Opbevaring at indeholde 18,93 pCt. disponibel Ilt. Beregnet 19,04 pCt.

1,108 Gram blev ophedet til 130—140° i nogle Timer, derpaa over Flammespreder og tilsidst over direkte Flamme til konstant Vægt. Tabet var herved 0,452 Gram Vand + disponibel Ilt eller 40,79 pCt. Beregnet 40,48 pCt.

1,323 Gram blev opvarmet med Vand paa Vandbad, indtil al disponibel Ilt var bortgaaet; derpaa blev Opløsningen titreret med $\frac{1}{2}$ norm. Saltsyre (Methylorange som Indikator); der medgik heraf 31 Ccm svarende til 0,1085 Gram Lithium eller 8,20 pCt. Beregnet 8,33 pCt.

Skønt det endnu ikke er lykkedes mig at fremstille Perboraterne af Kaliumgruppens Metaller saaledes, at deres Sammensætning er ganske konstant, skal jeg dog i det følgende meddele de Resultater, som jeg hidtil har naaet, idet jeg derefter i en senere Afhandling skal meddele Resultaterne af de fortsatte Undersøgelser. Vanskeligheden ved Fremstillingen af disse Salte med konstant Sammensætning ligger vistnok deri, at Kaliumgruppens Metaller er mere tilbøjelige end Natrium-

gruppens til at danne endnu iltrigere Forbindelser med Borsyre og Brintoverilte, og at disse Forbindelser ofte først udskilles ved Fældning med Vinaand, hyppigt i olieagtig Tilstand og derefter bevare en Del af Iltoverskuddet, medens Natriumforbindelsen lettere afgiver hele dette Overskud.

Kaliumperborat,

indeholdende et højere Borat eller Krystalbrintoverilte.

I. Dette Salt blev fremstillet ved Opløsning af 56 Gram Kaliumhydroxyd i 200 Ccm Vand; til denne Opløsning sattes 60 Gram krystalliseret Borsyre, som opløstes deri. Derpaa blev Blandingen afkølet, indtil den kun var lunken, og der tilsattes da 110 Ccm 30 pCt.holdig Brintoverilte, hvorefter det hele henstilledes i 24 Timer. Da der ingen Krystallisation indtraadte, blev Opløsningen fældet ved Tilsætning af 300 Ccm 96 pCt.holdig Alkohol. Der udskilte sig derved en olieagtig Vædske, som efterhaanden samlede sig paa Karrets Bund. Da denne Olie ikke viste nogen Tilbøjelighed til at krystallisere, blev Moderluden frahældt, hvorefter Olien opløstes i den netop nødvendige Mængde koldt Vand. Denne Opløsning blev derpaa fældet med sit lige Rumfang Alkohol; senere tilattes lidt mere heraf. Der udfældedes atter en Olie, som ved Henstand under den vinaandige Vædske til næste Dag for største Delen blev krystallinsk; i Begyndelsen var den krystallinske Masse dog noget sejt paa Grund af indesluttet Olie, men efter Udvaskning med koldt Vand, Alkohol og Æther samt Tørring i Luften blev den helt fast.

II. Forsøger man, idet man kun arbejder med en Femtedel af de ovenfor anførte Mængder af Kaliumhydroxyd, Vand og Borsyre, at anvende en svagere Brintoverilteopløsning, idet man i saa Tilfælde tilsætter 110 Ccm 6 pCt.holdig Brintoverilte og efter nogle Timers Forløb efterhaanden og under Omrøring lige Rumfang Alkohol, da fremkommer der ogsaa et olieagtigt Bundfald; dette bliver dog fastere i Løbet af et Par Timer, naar

Blandingen jevnlig omrøres; næste Dag er det helt fast og kornet. Det udvadskes for Sugerens med lidt koldt Vand, derpaa med Alkohol og tilsidst med Æther, hvorefter det lufttørres. Udbyttet var i dette Tilfælde 9 Gram (af 12 Gram Borsyre).

Kaliumsaltets frisk tilberedte, mættede, vandige Opløsning giver i Almindelighed de samme Reaktionen som Natriumsaltet. Ogsaa det faste Salt forholder sig paa samme Maade overfor Syrer som Natriumsaltet.

Den disponible Iltmængde blev i det sidst omtalte Produkt ved Titring med Permanganat fundet at være 16,2 pCt.

Da Saltet ved Opvarmning afgiver Vand, og da den fundne Mængde disponibel Ilt er saa høj, at den svarer til den Mængde, der skulde findes i vandfrit Kaliumperborat, *maa den fremstillede Forbindelse foruden Kaliumperborat indeholde Krystalbrintoverilte eller Kaliumsalt af en endnu højere Borsyre eller et Perborat af Kaliumoverilte.*

Ophedes Kaliumforbindelsen (fremstillet efter II) først til 100°, derefter til 140° og slutteligt over direkte Flamme, indtræder tilsidst en *let Forpufning*. Dette er ikke Tilfældet hos Natriumsaltet, og Fænomenet hidrører aabenbart fra Nærværelsen af det ovenfor nævnte højere Ilte eller fra Krystalbrintoverilte. At Forpufningen først indtræder ved højere Temperatur, kunde iøvrigt tyde paa Nærværelsen af en højere Borsyre HBO_4 eller et højere Kaliumilte, da Krystalbrintoverilte rimeligvis allerede vilde være bortgaaet ved 140°.

Da man paa Grund af Forpufningen ikke kan bestemme Summen af Krystalvand + disponibel Ilt ved Ophedning, blev følgende Fremgangsmaade anvendt:

1,285 Gram Kaliumsalt blev opvarmet med Vand paa Vandbad, indtil al disponibel Ilt var uddrevet; derpaa blev Opløsningen inddampet til Tørhed, Resten opløst i lidt Vand, Opløsningen bragt i en Digel, inddampet til Tørhed, og Resten glødet til konstant Vægt. Der efterlodes 0,885 Gram, saa at

Tabet af Ilt + Vand i det oprindelige Salt har været 0,400 Gram eller 31,13 pCt. Da der var fundet 16,20 pCt. disponibel Ilt, har Vandmængden været 14,93 pCt.

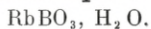
0,6777 Gram Kaliumsalt gav 1,2615 Gram K_2PtCl_6 svarende til 0,2032 Gram Kalium eller 29,98 pCt.

Der kan ikke efter disse Bestemmelser angives nogen bestemt Formel for Saltet. Dette vil nærmest svare til $2KBO_3 + KBO_4 + 5H_2O$ eller til $3KBO_3 + H_2O_2 + 4H_2O$; dog stemmer den fundne Vandmængde ikke med denne Formel, men Forholdet mellem Kalium og disponibel Ilt svarer nogenlunde dertil.

Saltet I havde en noget anden Sammensætning, idet det ved Analysen gav

Vand + disponibel Ilt	27,74 pCt.	
K.....	32,87	} funden ved Titration.
BO ₂	40,20	

Rubidiumperborat.



Ogsaa dette Salt frembyder Vanskelighed ved Fremstillingen og faas ikke nøjagtigt af den anførte Sammensætning.

I. Af 100 Gram Rubidiumsulfat fremstilledes Rubidiumhydroxyd i Opløsning ved Hjælp af Baryumhydroxyd. Til den vundne Opløsning (230 Ccm) af sidstnævnte Stof sattes 45 Gram fast Borsyre, som opløstes deri ved lempelig Opvarmning. Derefter blev der til den lunkne Boratopløsning føjet 75—80 Ccm 30 pCt.holdig Brintoverilte. Der fandt ingen Krystaldannelse Sted i Løbet af nogle Timer, hvorfor Opløsningen blev fældet med ca. 500 Ccm Alkohol; herved udskiltes et olieagtigt Produkt, som i Løbet af faa Timer satte sig tilbunds. Den vinaandige Vædske blev frahældt, Olien opløst i den nødvendige Mængde Vand og atter fældet med et stort

Overskud af Alkohol. Bundfaldet var atter olieagtigt, men blev ved Henstand under Alkoholen snart sejt og efter nogle Timers Henstand under jævnlig Omrøring efterhaanden fast. Produktet blev udvadsket med Alkohol, derefter med Æther og lufttørret; efter Findeling blev det atter udvadsket og tørret.

1,1585 Gram af dette Produkt blev henstillet nogle Timer ved 120° og derpaa ophedet til svag Glødning og til konstant Vægt. Tabet var 0,234 Gram Ilt + Vand eller 20,19 pCt.

Glødningsresten blev opløst og brugte ved Titring paa den S. 403 angivne Maade 14,5 Ccm $\frac{1}{2}$ normal Saltsyre og 15,9 Ccm $\frac{1}{2}$ normal Natron svarende til 53,26 pCt. Rubidium og 29,50 pCt. BO_2 . Resultatet var altsaa

	Beregnet efter $\text{RbBO}_3, \text{H}_2\text{O}$
Vand + disponibel Ilt	20,19 pCt. 21,06
Rb.....	53,26 — 52,59
BO_2	29,50 — 26,41.

Saa vel i Kalium- som i Rubidiumsaltet er Mængden af Bor, beregnet som Syreresten BO_2 , for høj. Ogsaa Rubidiumperborat danner, som det senere særskilt skal vises, iltrigere Forbindelser med Brintoverilte.

II. 20 Gram Rubidiumhydroxyd opløses i 40 Ccm Vand; der tilsættes 12 Gram Borsyre og efter Afkøling af Opløsningen 110 Ccm 6 pCt.holdig Brintoverilte. Efter nogen Tids Henstand fældes med lige Rumfang 96 pCt.holdig Alkohol. Den herved udfældede Olie bliver senere fast. Naar dette er sket, findeles Produktet og udvadskes som ovenfor nævnt, hvorefter det lufttørres.

1,1535 Gram blev opløst paa Vandbad, og efter at Luftudviklingen var ophørt, blev Opløsningen inddampet til Tørhed. Resten blev opløst i lidt Vand og derpaa inddampet og glødet i Digel til konstant Vægt. Glødningsresten vejede 0,918 Gr. Der var altsaa tabt 0,2355 Gram disponibel Ilt + Vand eller 20,42 pCt. (Beregnet 21,06 pCt.)

Ved Titring med Permanganat fandtes Saltet at inde-

holde 10,56 pCt. disponibel Ilt; Vandmængden var altsaa $20,42 \div 10,56 = 9,86$ pCt.

Glødningsresten blev opløst, og Rubidium bestemt som $Rb_2 Pt Cl_6$, hvoraf fandtes 2,041 Gram, svarende til 0,6027 Gram Rubidium eller 52,25 pCt. (Beregnet 52,59 pCt.)

Formlen $Rb BO_3, H_2 O$ kræver kun 9,86 pCt. disponibel Ilt medens der fandtes 10,56 pCt.; dette viser Rubidiumsaltets Tilbøjelighed til at optage mere Brintoverilte eller disponibel Ilt.

Rubidiumsaltets Opløsning giver de sædvanlige Perboratreaktioner. Dets Forhold overfor Brintoverilte omtales senere (Side 420).

Cæsiumperborat.



Dette Salt faas lettere krystallinsk end Kalium- og Rubidiumsaltet og ligner i saa Henseende Ammoniumperborat. Det har stor Tilbøjelighed til at optage mere Brintoverilte eller disponibel Ilt end den Mængde, som svarer til Formlen.

Af 16 Gram Cæsiumsulfat og den ækvivalente Mængde Baryumhydroxyd blev tilvejebragt 200 Ccm af en Opløsning af Cæsiumhydroxyd.

Til den varme Opløsning af Hydroxydet sattes 6 Gram Borsyre, som gik i Opløsning. Efter Afkøling tilsattes 20 Ccm 30 pCt.holdig Brintoverilte, og Blandingen henstillede til næste Dag. Der kom derved ingen Krystaller. Opløsningen blev derfor fædet med 300 Ccm 96 pCt.holdig Alkohol under Omrøring. I Modsætning til Forholdet hos Kalium- og Rubidiumforbindelsen udskilte Cæsiumperboratet sig derved ikke som en Olie men ligesom Ammoniumsaltet (jvfr. Side 416) som et hvidt finkrystallinsk Bundfald, der blev udvasket med Alkohol og derefter med Æther, hvorpaa det blev lufttørret. Det lignede i Udseende Ammoniumsaltet. Filtratet kunde give mere Bundfald med Alkohol, men dette Produkt blev ikke undersøgt.

1,2915 Gram af Saltet blev efter Henstand ved 140° opløst i Vand og Opløsningen opvarmet, indtil al disponibel Ilt var bortgaaet. Opløsningen brugte derefter ved Titring 12,0 Ccm $\frac{1}{2}$ normal Saltsyre og 12,2 Ccm $\frac{1}{2}$ normal Natron svarende til 61,79 pCt. Cæsium og 20,03 pCt. BO_2 .

1,1325 Gram tabte ved Ophedning til 120° og derpaa følgende Glødning 0,209 Gram svarende til 18,45 pCt. Ilt + Vand.

		Beregnet for $\text{CsBO}_3, \text{H}_2\text{O}$
Cs	61,79	63,31
BO_2	20,03	20,49
disponibel Ilt + Vand . .	18,45 (heraf 8,77 disp. Ilt)	16,19.

At Cæsiumsaltet har Tilbøjelighed til at optage mere Brintoverilte, viste sig derved, at det ved en Bestemmelse af den virksomme Iltmængde med Permanganat endnu efter flere Maaneders Opbevaring indeholdt 8,77 pCt. disponibel Ilt, hvilket er mere end der skulde være i det vandfri Salt CsBO_3 (smlgn. ogsaa Analyseresultatet ovenfor). Dette Forhold omtales nærmere Side 421.

Ammoniumperborat



er fremstillet saa vel af *Tanatar* som af *Melikoff* og *Pissarjewsky* ved Opløsning af Borsyre i 2,5 pCt.holdig Brintoverilte, Mætning med Ammoniak og Fældning med Alkohol, hvorved det faas som fine Lameller. Efter Tørring over Fosforsyreanhydrid har det den ovenfor anførte Sammensætning.

Jeg har fremstillet det væsentligt paa samme Maade ved Opløsning af 25 Gram Borsyre i 300 Gram varmt Vand, Til sætning af 90 Ccm Ammoniakvand af Vf 0,91 og derpaa af 250 Ccm 2,5 pCt.holdig Brintoverilte. Efter nogen Tids Forløb blev Opløsningen fædet med 900 Ccm Alkohol, som blev tilsat efterhaanden. Efter Henstand til næste Dag blev Bund-

faldet udvasket med Alkohol, derpaa med Æther. Det tørres over Svovlsyre eller Fosforsyreanhydrid¹. Man kan ogsaa arbejde med mere koncentrerede Opløsninger paa følgende Maade:

15 Gram Borsyre overhældes med 55 Ccm Ammoniakvand af Vf 0,91 og omrøres hermed, hvorved der i faa Minutter indtræder fuldstændig Omdannelse til krystallinsk Ammoniumborat; derpaa tilsættes 45 Ccm Vand, og Blandingen opvarmes under Omrøring, indtil alt er opløst ved ca. 50—60°. Under Afkøling i koldt Vand tilsættes derpaa 20 Ccm 30 pCt.holdig Brintoverilte, hvorefter Blandingen henstilles et Par Timer. Man fælder nu med 100 Ccm Alkohol (96 pCt.holdig) og tilsætter efter en Times Forløb atter 100 Ccm Alkohol. Der udfældes da Ammoniumperborat; Blandingen omrøres og henstilles til næste Dag, hvorefter Produktet behandles som ovenfor anført.

Melikoff og *Pissarjewsky*² har angivet Saltets almindelige Egenskaber. Det er ligesom de andre Perborater temmelig tungt opløseligt i Vand. Den vandige Opløsning forholder sig i flere Henseender overfor Reagenser paa anden Maade end Opløsningen af Natriumperborat. Dette ligger sikkert i, at Saltet delvis hydrolyseres i vandig Opløsning. Denne Opløsning virker derfor som en Opløsning af Ammoniumborat i fortyndet Brintoverilte eller som en Opløsning, der indeholder Ammoniak, Borsyre og Brintoverilte.

Saaledes giver Ammoniumperborat en Opløsning af Kvægsølvklorid et *hvidt* Bundfald, som ikke indeholder disponibel Ilt, medens Filtratet herfra, selv naar der er Overskud af Kvægsølvklorid, indeholder disponibel Ilt og giver Reaktion for Ammoniak.

Ogsaa overfor *Guldklorid* forholder Ammoniumsaltet sig noget anderledes end Natriumsaltet, idet der fremkommer et fyldigt gulbrunt Bundfald.

¹ Se Constam og Bennet, Zeitschr. anorg. Chem. 25. 265. 1900.

² l. c.

*Petrenko*¹ har vist, at der kan dannes en endnu iltrigere Ammoniumforbindelse end den her omtalte. Han giver denne Forbindelse Formlen $\text{NH}_4\text{BO}_3 + \text{NH}_4\text{BO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (tørret i Ekssikator). Muligvis er det dog $2\text{NH}_4\text{BO}_3, \text{H}_2\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Petrenko betragter den som et Perborat af Ammoniumoverilte (se Side 421).

Perboraternes Bestandighed.

Paa Grund af den forholdsvis store Mængde disponibel Ilt, der findes i Perboraterne, vil de antagelig kunne faa adskillig Anvendelse. Det har derfor sin Betydning at kende deres Holdbarhed. Angivelserne herom for Natrium- og Ammoniumsaltets Vedkommende ere noget afvigende. Saaledes angav Tanatar oprindeligt, at Natriumsaltet var fuldstændig holdbart; det samme angiver Melikoff og Pissarjewsky for Ammoniumsaltets Vedkommende. Senere meddelte imidlertid Tanatar, at Natriumsaltet i Løbet af 1 Aar var delvis sønderdelt (30 pCt.), og at Ammoniumsaltet efter Forløbet af samme Tid var fuldstændig sønderdelt.

Da jeg i et Par Aar har arbejdet med disse Salte, har jeg haft Lejlighed til at høste Erfaringer med Hensyn til deres Holdbarhed og kan derom meddele følgende.

Natriumsaltet mister efterhaanden disponibel Ilt. Et Produkt, der efter Fremstillingen var rent med et Indhold af 10,1 pCt. disponibel Ilt, indeholdt 1 Aar senere 7,42 pCt. heraf.

Lithiumsaltet holder sig, efter den Erfaring jeg hidtil har gjort dermed, særdeles godt. Det ovenfor Side 409 omtalte Produkt blev analyseret 1 Aar efter, at det var fremstillet, og indeholdt da 18,9 pCt. disponibel Ilt i Stedet for 19,05 pCt.

Ammoniumsaltet er i Modsætning til Tanatars Angivelse temmelig holdbart. Et Præparat, som har henstaaet i et lukket Glas under en Klokke med Svovlsyre i 2 Aar, indeholder endnu 11,7 pCt. disponibel Ilt.

¹ l. c.

Et over Svovlsyre tørret Produkt (med $\frac{1}{2}$ H₂O), som har henstaaet i et mørkt Skab, men ikke i tør Luft, i over 1 Aar, indeholder nu 15,95 pCt. disponibel Ilt, medens Formlen NH₄BO₃, $\frac{1}{2}$ H₂O kræver 18,60 pCt. Der er altsaa i Løbet af et Aar kun tabt 2,65 pCt. disponibel Ilt.

Rubidiumperborat, som i ren Tilstand, svarende til Formlen RbBO₃, H₂O, skulde indeholde 9,86 pCt. disponibel Ilt, men som, fremstillet efter Metoden II Side 414, indeholdt 10,56 pCt., var efter et Aars Forløb delvis sønderdelt, men indeholdt dog endnu 7,82 pCt. Sønderdelingen havde altsaa fundet Sted i omtrent samme Omfang som for Natriumsaltets Vedkommende.

Cæsiumsaltet. CsBO₃, H₂O, som skulde indeholde 7,62 pCt. disponibel Ilt, har, som tidligere omtalt, nogen Tilbøjelighed til at optage større Mængder Brintoverilte og indeholdt efter et Aars Forløb endnu 8,77 pCt. disponibel Ilt.

Lithiumsaltet holder sig som nævnt Side 409 særdeles godt og havde efter et Aars Forløb ikke tabt væsentlige Mængder disponibel Ilt.

Samtlige de nævnte Salte blev opbevarede uden Lysets Adgang. For Kaliumsaltets Vedkommende har jeg endnu ikke nogen bestemt Erfaring med Hensyn til Holdbarheden.

Af det ovenanførte følger, at man i Perboraterne har bekvemme Midler til stadigt at have et Iltningmiddel til Raadighed, der virker som Brintoverilte og indeholder rigelige Mængder disponibel Ilt. Det vil nedenfor blive vist, at man kan tilvejebringe endnu virksommere Materiale.

Perboraternes Regeneration og Forhold overfor Brintoverilte.

Da Perboraterne dannes ved Indvirkning af Brintoverilte paa Opløsninger af Metaborater, og da de ved frivillig Sønderdeling maa antages delvis igen at gaa over til disse, laa det

nær at forsøge, om ikke saadanne Perborater, som ved længere Tids Opbevaring vare delvis sønderdelte, atter kunde regenereres ved simpel Behandling med Brintoverilte. Til det Øjemed bleve de i det følgende omtalte Forsøg anstillede, og de gave til Resultat, *at Natrium- og Lithiumperborat nøjagtigt optog den tabte Mængde disponibel Ilt igen, medens Kaliumgruppens Perborater endog optog mere Ilt eller Brintoverilte, end der svarede til deres normale Sammensætning.*

Natriumperborat. 25 Gram af dette Salt, som i Løbet af et Aar havde mistet saameget disponibel Ilt, at det kun indeholdt 7,4 pCt. heraf i Stedet for 10,3 pCt., blev udrørt med 20 Ccm 15 pCt.holdig *ren* Brintoverilte og henstillet hermed ved almindelig Temperatur. Efter 1—2 Timers Forløb viste der sig nogen Iltudvikling i den grødede Masse, som en Gang imellem blev omrørt. Næste Dag havde hele Massen paa Grund af Luftudviklingen hævet sig i Glasset. Den blev bragt paa Filter med 10 Ccm Vand, udvasket en enkelt Gang med koldt Vand, derpaa med Alkohol og med Æther, hvorefter Produktet blev lufttørret. Dette indeholdt derefter 10,2 pCt. disponibel Ilt. *Perboratet var altsaa fuldstændigt regenereret.*

Lithiumperborat holder sig, som tidligere nævnt, godt ved Opbevaring. Et Præparat, som efter et Aars Opbevaring indeholdt 18,93 pCt. disponibel Ilt i Stedet for 19,04, blev behandlet paa samme Maade som det ovennævnte Natriumsalt. Produktet indeholdt derefter 18,99 pCt. disponibel Ilt, svarende til den teoretisk beregnede Mængde. Der var altsaa her ligesaa lidt som hos Natriumsaltet optaget Brintoverilte ud over den til Formlen svarende Mængde (se dog Side 423).

Rubidiumperborat. 25 Gram af dette Salt, som efter et Aars Forløb indeholdt 7,82 pCt. disponibel Ilt i Stedet for 9,86 pCt., blev udrørt med 20 Ccm ren 15 pCt.holdig Brintoverilte og henstillet ved almindelig Temperatur, idet Blandingen en Gang imellem blev omrørt. I de første Timer forholdt Massen sig som anført under Natriumsaltet, men ved Henstand

til næste Dag var den ikke steget i Glasset. Iltudviklingen har altsaa været mindre. Produktet blev behandlet som ovenfor anført og indeholdt efter Lufttørring 14,1 pCt. disponibel Ilt, altsaa over 4 pCt. mere end den Mængde, der svarer til det normale Perborat $RbBO_3, H_2O$.

Den iltrigere Førbindelse, som maa være en Blanding af $RbBO_3$ og $RbBO_4$ eller indeholde Krystalbrintoverilte, blev opvarmet til 130—140° og derpaa over Flammespreder; derved indtraadte *pludselig Sønderdeling under Gnistring og Glødning*.

Cæsiumperborat blev ligeledes behandlet med saameget 15 pCt.holdig Brintoverilte, at Saltet gik i Opløsning. Kort Tid efter udskilte der sig igen et hvidt Salt. Blandingen henstod i 2 Døgn, hvorefter det udskilte Salt blev bragt paa Filter med en ringe Mængde Vand og udvasket med Alkohol og Æther. Produktet indeholdt 11,44 pCt. disponibel Ilt, altsaa 3,82 pCt. mere end den Mængde, der svarer til det normale Perborat $CsBO_3, H_2O$. Der foreligger en Blanding, som nærmest svarer til $CsBO_3 + CsBO_4 + 2H_2O$ eller $2CsBO_3 + H_2O_2 + 2H_2O$.

At **Kaliumsaltet** kan optage mere Ilt end normalt er allerede nævnt Side 412.

Ammoniumperborat. *G. Petrenko*¹ har vist, at Ammoniumperborat ved Behandling med 8 pCt.holdig Brintoverilte giver et finkornet Salt, hvis Sammensætning svarer til $NH_4BO_3 + NH_4BO_4 + H_2O$ eller efter Tørring over Svovlsyre $\frac{1}{2} H_2O$.

Behandles Ammoniumperborat med 15 pCt.holdig Brintoverilte, saaledes at det opløses, og henstilles Opløsningen et Døgn, hvorefter den fældes med Alkohol, faas efter sædvanlig Udvaskning med Vinaand og Æther et Produkt, der efter Henstand over Svovlsyre indeholder 26,67 pCt. disponibel Ilt. Dette svarer til *Petrenko's* Salt med $\frac{1}{2} H_2O$.

Man kan altsaa paa en *forholdsvis nem Maade have en Forbindelse til Raadighed, som kan afgive over Fjerdedelen af*

¹ Chem. Centr. 1902. I. S. 1191 efter Journ. russ. phys. chem. Ges. Bd. 34. S. 27. 1902.

sin Vægt som disponibel Ilt, virkende som Brintoverilte. Denne Forbindelse er, saavidt jeg hidtil har bemærket, temmelig bestandig. Efter at den har været opbevaret et Par Maaneder over Svovlsyre, har den endnu samme Procentmængde disponibel Ilt.

De lettest tilgængelige Perborater lade sig sikkert med Fordel anvende i mange Tilfælde som Iltningsmidler, ogsaa i den organiske Kemi's Tjeneste. Herom vil senere blive meddelt nærmere Oplysninger.

Fænomener ved Perboraternes Dannelse af Borater og Brintoverilte.

Da *Melikoff* og *Pissarjewsky*¹ forsøgte at fremstille et Perborat af Natriumoverilte, fik de som tidligere nævnt en Blanding eller Forbindelse af Natriumperborat med en saadan højere Iltforbindelse NaBO_4 ; Produktet fremkom ved Fældning af en Opløsning, der indeholdt Boraks, Natronlud og Brintoverilte, med Alkohol, som var afkølet til $\div 10^\circ$, det var krystallinsk og letopløseligt i Vand under Iltudvikling; ved denne Spaltning gik det over til almindeligt Natriumperborat, som udskilte sig krystallinsk.

Det var utvivlsomt nævnte højere Iltforbindelse, som jeg fik ved Fremstillingen af Natriumperborat af Borsyre under Anvendelse af ren 30 pCt.holdig Brintoverilte (se Side 402), hvorved hele Blandingen stivnede krystallinsk og efter Tilsætning af Vand udviklede Ilt og udskilte almindeligt Perborat.

Efter alt hvad der foreligger, *foregaar Perboraternes Dannelse saaledes, at der først dannes en ubestandig højere Iltforbindelse — maaske RBO_4 —, som under Iltudvikling gaar over til det normale Perborat.* Ved Fremstillingen af Alkali-metallernes Perborater efter de ovenfor anførte Metoder be-

¹ l. c.

mærker man nemlig altid kort efter Tilsætningen af Brintoverilte en langsom Iltudvikling, ogsaa inden Saltet skiller sig ud. Hvis Saltet udfældes med Alkohol som en Olie, da udvikler denne Ilt, og de sejge Masser, der udfældes f. Eks. ved Fældning af Lithiumforbindelsen, eller dannes, naar den udfældede Olie begynder at blive fast, udvikle ligeledes rigeligt Ilt. Denne Udvikling ophører, naar Massen er bleven krystal-linsk; der er da dannet normalt Perborat.

Ogsaa ved Regenerationer af de delvis sønderdelte Perborater, f. Eks. Natriumperborat, bemærkes en Iltudvikling efter Tilsætningen af Brintoverilte som Tegn paa, at *Iltningen først skrider længere frem end til det normale Salt RBO_3* .

I nogle Tilfælde *afgives derefter Iltoverskuddet helt*, saaledes at man faar det normale Perborat, f. Eks. hos *Lithium* og *Natrium*, i andre Tilfælde *afgives kun en Del af Iltoverskudet, og der dannes en iltrigere Forbindelse eller Blanding*, saaledes som Tilfældet er hos *Kaliumgruppens Perborater*. Der er saaledes ogsaa her en Forskel paa Natrium- og paa Kaliumgruppens Metaller; Ammonium slutter sig som sædvanligt til den sidstnævnte Gruppe. Dette forskellige Forhold hos Natrium og Kalium i højere Iltforbindelser med løst bunden Ilt har maaske en videre rækkende Betydning.

Det blev ved Fremstillingen af Natriumperboratet af uren Brintoverilte (Side 399) anført, at Udbyttet blev daarligt, bl. a. fordi der udskilte sig et Lerjordbundfald, som indeholdt disponibel Ilt. Aluminium kan nemlig — som *Tanatar* har anført i en Afhandling om Overilter¹ — danne Forbindelser af Formen $KAlO_3$ aq. Allerede før *Tanatar* meddelte dette, havde jeg overbevist mig om, at saadanne Forbindelser eksisterede. Sætter man nemlig stærk Brintoverilte (30 pCt.holdig) til en alkaliske Opløsning af Natriumaluminat, fremkommer straks et rigeligt,

¹ Berichte d. d. chem. Ges. 36. S. 1893. 1903.

424 Fremstillingen af Boroversyrens Alkalisalte og disses Reaktioner.

fyldigt Bundfald, som efter Udvadskning og Tørring giver Kromoversyrereaktion med kromsurt Kali og Svovlsyre. Rubidiumaluminat giver med Brintoverilte et lignende Bundfald. Dette Forhold stemmer ogsaa med, hvad man kunde vente, paa Grund af Borets og Aluminiums Stilling i det periodiske System.

Ved Udførelsen af nærværende Arbejde har Assistent ved den kgl. Veterinær- og Landbohøjskoles kemiske Laboratorium, Dr. JOHAN FOGH med stor Samvittighedsfuldhed og Beredvillighed været mig behjælpelig med Kontrollen over Perboraternes Bestandighed og Iltindhold, hvorfor jeg her bringer ham min bedste Tak.
