

EXPERIMENTY

S PEROXOBORITANEM SODNÝM

MILAN KRAITR, JITKA ŠTROFOVÁ
a VÁCLAV RICHTER

Katedra chemie, Pedagogická fakulta, Západočeská univerzita, Sedláčkova 38, 306 19 Plzeň

Došlo dne 5.II. 1998

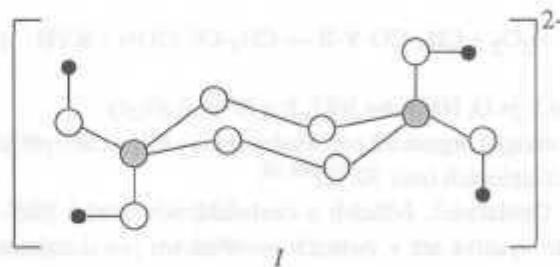
Úvod

Peroxoboritan sodný $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (dále PBS) je vedle peroxidu vodíku nejvýroběnější peroxidickou sloučeninou a běžnou bělicí složkou pracích prášků. Pro svou zajímavou strukturu, vlastnosti a využití zaslouží větší pozornost ve vysokoškolské přípravě učitelů i ve středoškolské výuce chemie. Efektivnější než pouhá aktualizace učiva je komplexně pojatý výukový experiment s PBS¹. Navržený model je souborem na sebe navazujících jednoduchých experimentů. Zahrnuje preparaci, analýzu i demonstraci vlastností PBS a jeho technického využití. Může být užit buď jako celek (např. ve vysokoškolském cvičení z didaktiky chemie), nebo jeho jednotlivé části. Demonstrace vlastností PBS je vhodná i jako učitelský demonstrační pokus. Všechny experimenty jsou realizovatelné v podmínkách střední školy.

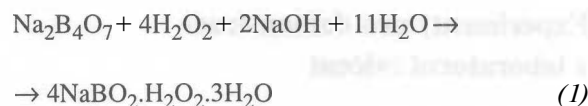
Peroxoboritan sodný

Peroxoboritan sodný (perborát sodný, peroxohydrát boritanu sodného) je obvykle formulován buď jako tetrahydrát se sumárním vzorcem $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nebo trihydrát $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Oba vzorce ukazují, že v peroxoboritanu sodném připadá na jednotku NaBO_2 jedna jednotka peroxidu vodíku, resp. jeden atom peroxidického (aktivního) kyslíku. Vzorec formulovaný jako trihydrát odpovídá starší představě, že molekula H_2O_2 je solvatační částicí nahrazující molekulu vody a vytvářející tzv. peroxohydrát^{2,3}. (Za skutečný peroxohydrát je považována např. sloučenina $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ (cit.⁴.) V současné době je

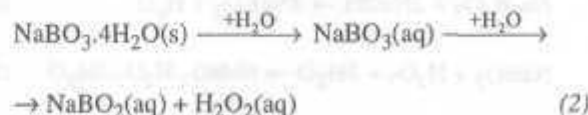
PBS interpretován jako pravá peroxosloučenina s peroxoaniontem $[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]^{2-}$ se strukturou (I). Anion je tvořený dvojjadernou jednotkou složenou ze dvou tetraedrů $\text{B}(\text{O})_2(\text{OH})_2$. Sumární vzorec sodné soli je pak možno psát $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (cit.^{5,7}). V dalším textu užíváme vžité vzorce $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ resp. $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Ty sice nevystihují strukturu sloučeniny, ale jsou didakticky výhodné. Vyplývá z nich možnost odštěpení H_2O_2 a s tím související vlastnosti PBS, resp. podstata jeho přípravy. Druhý vzorec je výhodný pro stechiometrické výpočty (příprava a analýza PBS).



PBS je bílá krystalická látka, kterou lze připravit ve vysokém výtěžku⁸ podle sumární rovnice



PBS má teoretický obsah peroxidického (aktivního) kyslíku 10,38 % (skutečné hodnoty přesahují 10 %)⁴. Ve srovnání s pravými peroxohydráty je pevný PBS stabilnější, při laboratorní teplotě a v suchu nepodléhá rozkladu. Je rozpustný ve vodě. Rozpuštěný PBS při zvýšené teplotě uvolňuje aktivní kyslík podle zjednodušeného schématu



Rozklad rozpuštěného PBS spojený s uvolněním H_2O_2 lze ovlivnit teplotou a přísadami^{6,9}. PBS tak představuje stabilní „peroxidovou konzervu“, umožňující snadnou manipulaci a regulovatelný vývoj H_2O_2 v roztoku.

PBS je výborným bělicím prostředkem, jehož účinek vzrůstá s teplotou. Přeměňuje barevné nečistoty textilních

event. jiných materiálů na bezbarvé nebo méně zabarvené látky. U PBS, stejně jako u H_2O_2 , jde převážně o tzv. nedestruktivní bělení, při kterém se oxidačně rozruší chromofory barevných složek, aniž se produkty oxidace z běleného materiálu odstraňují⁶. Zatímco peroxid vodíku je užíván k bělení hlavně v textilním a papírenském průmyslu, je PBS nejužívanější bělicí přísadou do pracích prášků. Světová produkce PBS je srovnatelná s produkcí peroxidu vodíku a blíží se 1 milionu tun ročně. V Evropě je většinou užíváno praní při relativně vysokých teplotách (60–100 °C) a prací prášky pro bílé prádlo zde běžně obsahují 5–30 % PBS^{4,6,9}. Bělicí účinek PBS lze zvýšit přísadou aktivátorů, což jsou acylační činidla, která převádějí uvolněný peroxid na organické peroxysloučeniny, např. podle zjednodušeného schématu



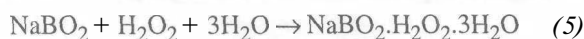
kde Y je O, NH nebo NR^1 , R a R^1 jsou alkyly. Vznikající organické peroxysloučeniny účinně bělí při nižších teplotách (nad 30 °C)^{6,9,10}.

Oxidačních, bělicích a dezinfekčních účinků PBS se dále využívá též v čisticích prostředcích pro domácnost, v kosmetických přípravcích a v textilním průmyslu (při bělení nebo v oxidačních barvicích lázních)¹⁰.

Experimenty pro demonstraci a laboratorní cvičení

Příprava peroxoboritanu sodného

Oba známé způsoby přípravy PBS vycházejí z boraxu. Vhodnější je postup využívaný též průmyslově, celkově vyjádřený rovnicí (1), který má dvě fáze nevyžadující izolaci meziprojektu^{4,8,11}.



$M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 381,44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 201,27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{NaOH}) = 40,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$M(\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 153,88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

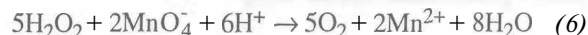
Postup: V Erlenmeyerově baňce (500 cm³) se ve 40 cm³ vody rozpustí 38,2 g krystalického boraxu (event. 20,2 g bezvodého boraxu) a 8 g NaOH. Roztok, jehož teplota

vzroste asi na 40 °C, se ochladí proudem studené vody na 15–20 °C. 45 cm³ 30%ního roztoku H_2O_2 se zředí čtyřnásobným objemem vody a přidá do reakční směsi. Směs se dále chladí proudem vody, první krystaly se vylučují asi po hodině. Protože krystalizace je ukončena až po 5–6 hodinách, je vhodné reakční směs ponechat na chladném místě do druhého dne nebo do příštího cvičení. Krystalický PBS se po dekantaci odsaje na skleněné fritě nebo na Büchnerově nálevce, promyje malým množstvím chladné vody, ethanolu a etheru a usuší se mezi listy filtračního papíru a volně na vzduchu. Výtěžek se pohybuje kolem 90 %. Při uvedené navážce se získá asi 55 g PBS.

Poznámka: PBS je příkladem pomalu krystalující a dobře filtrovatelné sloučeniny. Úspěch preparace může ohrozit nedostatečný přídavek H_2O_2 v případě, že použitý peroxid je částečně rozložen a nemá deklarovaný obsah 30 % H_2O_2 . Při pochybnostech o koncentraci užitého peroxidu je vhodné provést aspoň orientační analýzu a v případě potřeby upravit přídavek peroxidu podle výsledku analýzy. (Pro H_2O_2 , který může obsahovat organické stabilizátory, je dále popsána manganometrická metoda méně spolehlivá, správnější výsledky dává nepřímé jodometrické stanovení².)

Stanovení aktivního kyslíku v peroxoboritanu sodném

Jde o stanovení obsahu peroxidicky vázaného kyslíku. Stanovení lze provést některou z titračních metod užívaných ke stanovení H_2O_2 . Protože PBS neobsahuje žádné příměsi oxidovatelné manganistanem, zvolili jsme jednodušší a rychlejší metodu přímé manganometrické titrace^{10,12,13}, založenou na reakci



K titraci se užije roztok manganistanu o $c(\text{KMnO}_4) = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ se známým titrem. Ten se stanoví obvyklým způsobem, popsaným v každé příručce o titračních metodách (např. cit.^{12,13}), tj. na kyselinu šťavelovou, resp. na šťavelan sodný.

Postup: Do 250 cm³ titrační baňky se přidá 100 cm³ zředěné H_2SO_4 (1:9), do níž se diferenčně naváží 0,2–0,3 g PBS. Po rozpuštění se vzorek titruje roztokem KMnO_4 do trvale růžového zbarvení.

Probíhající reakce je autokatalytická, podobně jako reakce manganistanu s kyselinou šťavelovou. První kapky činidla se odbarvují pomalu, po vzniku manganatých iontů již reakce probíhá rychle.

Výpočet: Z rovnice (6) vyplývá

$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = 5/2 \cdot c(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot 10^{-3} \cdot M(\text{H}_2\text{O}_2)$$

$$[\text{g}] \quad [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}] \quad [\text{cm}^3] \quad [\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

$$m(\text{akt.O}) = 5/2 \cdot c(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot 10^{-3} \cdot M(\text{O})$$

$$[\text{g}] \quad [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}] \quad [\text{cm}^3] \quad [\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

Poznámka: Metoda je bezproblémová a rychlá. Pokud je k dispozici roztok KMnO_4 o určeném titru, lze provést dvě paralelní stanovení včetně navážky v jedné vyučovací hodině. Obsah aktivního kyslíku v připravených preparátech se pohyboval mezi 10,25-10,35 %, což je v dobré shodě s teoretickou hodnotou (10,38 %).

Bělicí účinky peroxoboritanu sodného

Byla vyzkoušena řada variant demonstrace bělicích účinků PBS za použití běžně dostupných materiálů. Za nejvhodnější jak z hlediska efektivity, tak z hlediska přiblížení pokusu reálným podmínkám, za nichž se PBS nejčastěji technicky využívá (tj. odbarvování tkanin v roztocích za tepla a v alkalickém prostředí při koncentracích aktivního kyslíku řádově $10^2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), považujeme následující pokus s odbarvováním vláknitého materiálu.

Postup: Do modrého inkoustu pro plnicí pera (vyhovuje běžný inkoust vyrobený firmou Gama - JK 738311 - barvený barvivy typu tintenblau) se namočí filtrační papír, usuší např. na radiátoru a nastříhá na proužky asi 0,5 cm

široké. Do tří stejných zkumavek se přidá po 10 cm^3 vody a do dvou z nich na špičku nože (asi 0,03 g) PBS, který se protřepáním rozpustí (koncentrace aktivního kyslíku v roztoku je asi $0,3 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$). Plné rozpuštění PBS, které je nutné pro zdárný průběh pokusů zejména při teplotě místnosti, trvá asi 5 minut. Vzniklé roztoky mají díky hydrolyze PBS $\text{pH} = 10,5$. Do všech zkumavek se ponoří proužek obarveného papíru. Jedna ze zkumavek obsahujících PBS (A) se nechá stát při teplotě místnosti, druhá (B) se zahřívá v termostátované vodní lázni. Paralelně se zahřívá i zkumavka bez PBS (C). Ve zkumavce (B) se ihned po zahřátí na 40°C začnou objevovat bělicí účinky, za 1-1,5 minuty dojde k úplnému odbarvení papíru. Ve zkumavce (A) se při 20°C objeví první náznaky odbarvování zhruba po 5 minutách, úplné odbarvení papíru trvá asi 10 minut. V referenční zkumavce s vodou bez PBS (C) ani po 30 minutovém varu nepozorujeme výraznou změnu. Tím je prokázáno, že k odbarvení ve zkumavce (B) došlo účinkem H_2O_2 uvolněného z PBS, nikoli vyloučením inkoustu do čisté teplé vody.

Varianta I: Místo filtračního papíru lze použít kousek bílého bavlněného hadříku. Při 40°C dochází ve zkumavce s PBS k odbarvování ihned, po 5 minutách zůstává světlejší žlutozelená skvrna. Při 60°C pozorujeme po 15-20 minutách ještě slabé žlutavé stopy po inkoustové skvrně, které po několikaminutovém povaření zcela zmizí. U srovnávacího pokusu s roztokem PBS při teplotě místnosti mění inkoustová skvrna zbarvení do zelena a ani po 30 minutách se výrazně neodbarví. Ve srovnávací zkumavce s vodou nepozorujeme žádnou změnu ani po 30 minutách varu. Výsledky odbarvování papíru a tkaniny jsou shrnuty v tabulce I.

Tabulka I

Bělicí efekt roztoku peroxoboritanu sodného (při koncentraci aktivního kyslíku $0,3 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$) demonstrováný na odbarvování inkoustové skvrny na filtračním papíře (A) a na bavlněné tkanině (B)

Příklad	Teplota [$^\circ \text{C}$]	Čas začátku odbarvování [min]	Čas úplného odbarvení [min]	Stopy po inkoustové skvrně po 15 min.
A)	20	5	10	
	40	ihned	1,5	-
	60	ihned	ihned	-
B)	20	ihned	—	modrozelená skvrna
	40	ihned	-	zelenožlutá skvrna
	60	ihned	-	žlutavé stopy
	100	ihned	3	-

Varianta II: Pro srovnání bělicích účinků PBS a peroxidu vodíku lze připravit roztok o srovnatelném obsahu aktivního kyslíku jako v předchozích pokusech přidáním 0,2 cm³ 3%ního roztoku H₂O₂ do 10 cm³ vody. Protože oxidační účinky H₂O₂ jsou výraznější v alkalickém prostředí, upravíme pH na srovnatelnou hodnotu jako u roztoků PBS (pH = 10,5) **přikápnutím** roztoku NaOH (*c* = 0,1 mol.dm⁻³). Bělicí účinky H₂O₂ jsou pak srovnatelné s účinky PBS. V neutrálním prostředí probíhá odbarvování peroxidem vodíku pomaleji.

Bělicí účinky PBS lze demonstrovat též odbarvováním roztoků barviv, jejichž **chromofory** jsou citlivé na oxidovadla. Ze snadno dostupných barviv lze užít např. modrého inkoustu užívaného v předchozích pokusech nebo červené formy fenolftaleinu. Některá barviva se v oxidačním prostředí neobarví a mohou být naopak citlivá na redukční prostředí. Odbarvování roztoků je jednoduše proveditelné, ale z hlediska modelu bělení prádla méně výstižné.

Postup: Ve dvou zkumavkách s 10 cm³ vody se rozpustí cca 0,03 g PBS, třetí zkumavka obsahuje vodu. Do všech zkumavek se kápne 1 kapka modrého inkoustu, která roztoky resp. vodu obarví modře. Dále je pokus analogií předchozích experimentů s odbarvováním papíru či textilu. Při 60 °C se roztok obsahující PBS obarví ihned, při 40 °C do 5 minut a při 20 °C trvá úplné odbarvení 15–20 minut.

Varianta: Do roztoku 0,03 g PBS v 10 cm³ vody kápneme 1 kapku 0,1 %ního alkoholického roztoku fenolftaleinu. Červené zbarvení zmizí až po 5 minutách varu.

Závěr

Komplexní provedení navržených experimentů od preparace po aplikaci nebo provedení některé části souboru pokusů přichází v úvahu ve výuce chemie na střední škole. Tematická vazba na běžné učivo může vycházet např. od peroxidu vodíku nebo od **detergentů**. Ve vysokoškolské přípravě učitelů chemie je dostatek vhodných příležitostí ke komplexnímu provedení navržených experimentů s PBS i na interpretaci všech souvisejících teoretických problémů.

LITERATURA

1. Kraitr M., Štrofová J., Richtr V.: *50. sjezd chemických společností* (sborník abstrakt příspěvků), str. 149. Vydavatelství UP, Olomouc 1997.
2. Heslop R. B., Jones K.: *Anorganická chemie*, str. 522. SNTL, Praha 1982.
3. Klikorka J., Hájek B., Votinský J.: *Obecná a anorganická chemie*, str. 318. SNTL, Praha 1985.
4. Búchner W., Schliebs R., Winter G., Biichel K. H.: *Průmyslová anorganická chemie*, str. 42. SNTL, Praha 1991.
5. Greenwood N. N., Earnshaw A.: *Chemie prvků I*, str. 250. Informatorium, Praha 1993.
6. Bareš M., Zajíc J.: *Chemie a technologie tensidů a detergentů*, str. 44. VŠCHT, Praha 1988.
7. Gažo J. a kol.: *Všeobecná a anorganická chémia*, str. 447. ALFA, Bratislava 1981.
8. Brauer G.: *Rukovodstvo po preparativnoj neorganickésoj chimii*, str. 380. Izdatinlit, Moskva 1956.
9. Novák I: *Planeta I*, č.12, 24 (1993).
10. Sodium Perborate Tetrahydrate (product data sheet). INTEROX, 1997.
11. Klikorka J., Klazar J., Zástěra A., Horák J.: *Úvod do preparativní anorganické chemie*, str. 129, 233. SNTL, Praha 1960.
12. Berka A., Feltl L., Němec I.: *Příručka k praktiku z kvantitativní analytické chemie*, str. 128,135,143. SNTL, Praha 1985.
13. Holzbecher Z. a kol.: *Návody pro laboratorní cvičení z analytické chemie* /, str. 104. VŠCHT, Praha 1991.

M. Kraitr, J. Štrofová, and V. Richtr (*Department of Chemistry, Faculty of Education, University of West Bohemia, Plzeň*): **Experiments with Sodium Peroxoborate**

A set of simple experiments for university and secondary-school teaching is described. It includes preparation, analysis, and demonstration of features and technical use of sodium peroxoborate.