

## 210. Rudolf Benedikt: Ueber einige Salze der Borsäure.

(Eingegangen am 19. Mai.)

Die Verhältnisse der Borsäure nöthigen zwar, sie als dreibasische Säure zu betrachten, allein gerade von den dreibasischen Salzen verzeichnet die Literatur nur ein Magnesiasalz, welches Rammelsberg<sup>1)</sup> durch Umsetzung kochender Lösungen von Borax und Bittersalz erhalten hat.

Die übrigen bisher bekannten Salze lassen sich auf die folgenden Hydratformen beziehen:

### I.

- 1)  $\text{B H}_3 \text{ O}_3$
- 2)  $\text{B}_2 \text{ H}_2 \text{ O}_4 = 2 \text{ B H}_3 \text{ O}_3 - 2 \text{ H}_2 \text{ O} = \text{B}_2 \text{ O}_3 + \text{H}_2 \text{ O}$
- 3)  $\text{B}_4 \text{ H}_2 \text{ O}_7 = 4 \text{ B H}_3 \text{ O}_3 - 5 \text{ H}_2 \text{ O} = 2 \text{ B}_2 \text{ O}_3 + \text{H}_2 \text{ O}$
- 4)  $\text{B}_6 \text{ H}_2 \text{ O}_{10} = 6 \text{ B H}_3 \text{ O}_3 - 8 \text{ H}_2 \text{ O} = 3 \text{ B}_2 \text{ O}_3 + \text{H}_2 \text{ O}$
- 5)  $\text{B}_8 \text{ H}_2 \text{ O}_{13} = 8 \text{ B H}_3 \text{ O}_3 - 11 \text{ H}_2 \text{ O} = 4 \text{ B}_2 \text{ O}_3 + \text{H}_2 \text{ O}$
- 6)  $\text{B}_{10} \text{ H}_2 \text{ O}_{16} = 10 \text{ B H}_3 \text{ O}_3 - 14 \text{ H}_2 \text{ O} = 5 \text{ B}_2 \text{ O}_3 + \text{H}_2 \text{ O}$
- 7)  $\text{B}_{12} \text{ H}_2 \text{ O}_{19} = 12 \text{ B H}_3 \text{ O}_3 - 17 \text{ H}_2 \text{ O} = 6 \text{ B}_2 \text{ O}_3 + \text{H}_2 \text{ O}$

### II.

- 8)  $\text{B}_4 \text{ H}_6 \text{ O}_9 = 4 \text{ B H}_3 \text{ O}_3 - 3 \text{ H}_2 \text{ O} = 2 \text{ B}_2 \text{ O}_3 + 3 \text{ H}_2 \text{ O}$
- 9)  $\text{B}_6 \text{ H}_6 \text{ O}_{12} = 6 \text{ B H}_3 \text{ O}_3 - 6 \text{ H}_2 \text{ O} = 3 \text{ B}_2 \text{ O}_3 + 3 \text{ H}_2 \text{ O}$
- 10)  $\text{B}_8 \text{ H}_6 \text{ O}_{15} = 8 \text{ B H}_3 \text{ O}_3 - 9 \text{ H}_2 \text{ O} = 4 \text{ B}_2 \text{ O}_3 + 3 \text{ H}_2 \text{ O}$

- 1) Nur das Magnesiasalz  $\text{B mg}_3 \text{ O}_3$  ist bekannt (Rammelsberg).
- 2) Ist eigentlich 2 ( $\text{BHO}_2$ ), einbasische Borsäure; bekannt als Kalium-, Natron- und Barytsalz (Berzelius), als Magnesiasalz (Wöhler).
- 3) Die Säure des Borax und der mit diesem correspondirenden Salze.
- 4) Davon das dreifach borsäure Kali (Laurent) und das correspondirende Magnesiasalz (Wöhler, Rammelsberg).
- 5) Davon ein Natronsalz (Bolley) und ein Ammonsalz (Gmelin).
- 6) Entsprechende Salze fehlen.
- 7) Bekannt sind entsprechende Salze mit Kalium, Natrium, Barium, Strontium (Laurent), Magnesium (Rammelsberg), Aluminium (Beudant).
- 8) Bekannt als Natronsalz (Arfvedson).
- 9) Entsprechende Salze fehlen.
- 10) Bekannt als Ammonsalz (Arfvedson); als Boracit.

Ich habe einige von Professor Hlasiwetz angeregte Versuche angestellt, die besonders die Gewinnung dreibasischer Salze zum Ziele hatten und die, wenn sie gleich über diese Verbindungen nur wenig

<sup>1)</sup> Gmelin II, 211.

lehrten, doch vielleicht einiger Beobachtungen über die Bildung und Eigenschaften einfach borsaurer Salze wegen mitgetheilt zu werden verdienen.

Da nach Berzelius<sup>1)</sup> durch Glühen von Borax mit kohlen-saurem Natron nicht das dreibasische, sondern nur das einbasische Salz  $BNaO_2$  erhalten werden kann, so gedachte ich von diesem Salze auszugehen und es durch Behandlung mit Natronhydrat in das Salz  $BNa_3O_3$  zu verwandeln. Berzelius erhitzte ein Gemenge von krystallisirtem Borax mit trockenem, einfach kohlen-sauren Natron bis zum Schmelz-punkte des Silbers. Die Masse sintert nur, ohne zu schmelzen, und löst sich leicht in Wasser unter Wärmeentwicklung. Aus der Lösung erhielt er durch Krystallisation in verschlossenen Gefässen grosse schiefe rhombische Säulen der Verbindung  $BNaO_2 + 4H_2O$ .

Dieses Salz schmilzt bei  $57^0$  in seinem Krystallwasser und soll dann Krystalle eines wasserärmeren Salzes,  $BNaO_2 + 3H_2O$  liefern. Die Krystalle des ersteren Salzes beschlagen sich nach seiner Angabe an der Luft und verwandeln sich allmählig in ein Gemenge von Borax und kohlen-saurem Natron.

Hahn<sup>2)</sup> hat dieses Salz krystallographisch gemessen. Es gehört nach ihm zum monoklinischen (zwei- und eingliedrigen) Systeme.

Ich fand nun, dass die Darstellungsart von Berzelius durch die viel einfachere ersetzt werden kann, ein Gemisch von Lösungen äqui-valenter Mengen von Borax und reinem Aetznatron längere Zeit kochen zu lassen und dann (am besten in einer Retorte) bis zur dün-nen Syrupconsistenz einzudampfen.

In eine Schale überfüllt, über Schwefelsäure gestellt und mit einer Glocke überdeckt hingestellt, schiessen dann nach einigen Tagen sehr grosse, prächtig ausgebildete, oft mehr als zolllange Krystalle an, oder man erhält doch solche, wenn das Produkt der ersten, vielleicht etwas ver-worrenen Krystallisation neuerdings umkrystallisirt wird. Dieses Salz wird zwar an der Luft ein wenig matt, ohne sich jedoch eigentlich zu „be-schlagen“, bläht sich beim Erhitzen nach Art des Borax auf, schmilzt dann aber unschwer zu einer dünnen Flüssigkeit, die beim langsamen Ab-kühlen wawellitartig erstarrt; die Schmelze ist in Wasser leicht löslich.

Ich habe den Natrongehalt so bestimmt, dass das Borat mit Salz-säure zersetzt, der Ueberschuss der Säure durch vorsichtiges Erwärmen verjagt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und das Chlor des gebildeten Kochsalzes durch Silbernitrat gefällt wurde. Ich erhielt:

	I.	II.	III.	$BNaO_2 + 4H_2O$ .
Wasser	52.62	—	53.41	52.17
Natrium	16.44	16.38	16.39	16.67.

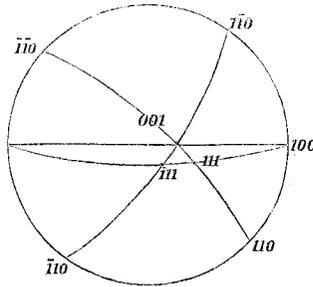
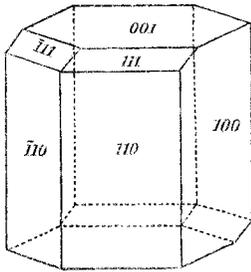
<sup>1)</sup> Gmelin II, 80.

<sup>2)</sup> Arch. d. Pharmacie, Bd. 99, S. 146.

Hr. Professor Ditscheiner hatte die Güte, eine kristallographische Messung des Salzes vorzunehmen. Es hat sich dadurch gezeigt, dass die Angaben von Hahn sich auf dieses Salz nicht beziehen können, und da dasselbe nach ihm isomorph mit dem sogenannten octaëdrischen Borax,  $B_4 Na_2 O_7 + 5 H_2 O$ , sein soll, so wäre es möglich, dass er wirklich nur das letztere Salz in Händen gehabt hat.

Hr. Professor Ditscheiner fand:

Die Krystalle gehören dem triklinischen System an.



Beobachtete Flächen:

001, 100, 111,  $\bar{1}11$ , 110,  $\bar{1}10$ .

	Beobachtet.	Berechnet.
$\bar{1}10 \cdot 100$	$= 56^\circ 20'$	—
$110 \cdot 100$	$= 38^\circ 50'$	—
$110 \cdot \bar{1}10$	$= 95^\circ 20'$	$95^\circ 10'$
$110 \cdot \bar{1}10$	$= 84^\circ 48'$	$84^\circ 50'$
$001 \cdot \bar{1}10$	$= 74^\circ 40'$	—
$001 \cdot \bar{1}11$	$= 41^\circ 10'$	—
$\bar{1}11 \cdot \bar{1}10$	$= 68^\circ 0'$	—
$001 \cdot \bar{1}10$	$= 109^\circ 17'$	$109^\circ 10'$
$001 \cdot 111$	$= 34^\circ 50'$	—
$001 \cdot 110$	$= 72^\circ 20'$	$72^\circ 40'$
$111 \cdot 110$	$= 37^\circ 50'$	—
$100 \cdot 001$	$= 62^\circ 30'$	—
$110 \cdot \bar{1}11$	$= 69^\circ 10'$	—
$\bar{1}00 \cdot \bar{1}11$	$= 96^\circ 5'$	—
$\bar{1}11 \cdot 111$	$= 46^\circ 30'$	—
$111 \cdot 100$	$= 42^\circ 10'$	—

Lässt man bei der beschriebenen Darstellung dieses Salzes das Natronhydrat in grossem Ueberschusse sein und verfährt im Uebrigen wie früher, so ändert das am Erfolge nur insofern etwas, als man

dieselbe Verbindung, nur mit einem anderen Krystallwassergehalt erhält.

Die anschliessenden Krystalle bilden dann schöne, lange Nadeln, die nach dem Abgiessen der Mutterlauge mit Wasser rasch abgespült und auf einer porösen, unter die Luftpumpe gebrachten Platte getrocknet, nur so lange glänzend bleiben, als sie vor dem Luftzutritte geschützt sind. An der Luft liegend, werden sie bald matt, sind sehr stark alkalisch und lösen sich in kaltem Wasser leicht auf. Beim Erhitzen verhalten sie sich wie das vorige Salz.

Ihre Analyse ergab folgende Zahlen:

	I.	II.	$BNaO_2 + H_2O$ .
Wasser	35.66	35.88	35.29
Natrium	22.52	22.67	22.54.

Dasselbe Salz entsteht, wenn man das vorige Salz  $BNaO_2 + 4H_2O$  in seinem Krystallwasser vorsichtig schmilzt und dann erkalten lässt. Die neu anschliessenden nadelförmigen Krystalle lassen sich von der syrupösen Lauge durch Abgiessen und Ausbreiten auf einer porösen Platte ganz gut trennen.

Unter der Luftpumpe getrocknet gab es den von der Formel  $BNaO_2 + 2H_2O$  verlangten Wassergehalt

	Gefunden.	Berechnet.
Wasser	35.95	35.29.

Nach den Angaben von Berzelius sollte unter diesen Umständen das Salz  $BNaO_2 + 3H_2O$  entstehen, was mit meiner Erfahrung nicht übereinstimmt.

Beim Vermischen der Lösungen der beschriebenen Natronsalze mit den Lösungen von Metallsalzen oder den Chloriden der Erdalkalimetalle entstehen copiöse, amorphe Niederschläge, die mehr Basis enthalten, als einer einfachen Umsetzung entspricht. Auf trockenem Wege aber kann man Salze erhalten, die dem vorigen Natronsalze entsprechen.

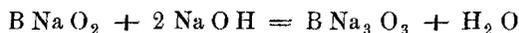
Schmilzt man ein Gemisch äquivalenter Mengen eines der Natronsalze mit Chlorbaryum in einem Platintiegel über der Lampe, so erhält man bald eine ruhig fliessende Masse, die krystallinisch erstarrt. Das neben dem gebildeten Barytsalz vorhandene Chlornatrium entfernt man am zweckmässigsten so, dass man die in Stücke zerschlagene Schmelze in einen Trichter bringt, dessen Oeffnung man mit einem Platinspitzchen verlegt hat und den man mittelst eines passenden Halters in einen hohen, mit Wasser gefüllten Cylinder so tief einsetzt, dass der Trichterrand sich eben unter dem Niveau der Flüssigkeit befindet. Der Auslaugeprocess beginnt sofort, die mit Kochsalz beladene Lauge fällt in einem Streifen auf den Boden des Gefässes, und nachdem man das Wasser zwei- bis dreimal gewechselt hat, hat man im

Trichter eine ganz kochsalzfreie, zu losen nadelförmigen Kryställchen des einfach borsauren Baryts zerfallende Masse.

Ich fand den Baryumgehalt zu 61.38 pCt., die Formel  $B_2 Ba O_4$  verlangt 61.43 pCt.

In ganz derselben Weise lassen sich die Calcium- und Strontiumverbindungen herstellen, die der vorigen sehr ähnlich sind.

Wenn man eins der beschriebenen Natronsalze mit Natronhydrat zusammenschmilzt, so muss ohne Zweifel das dreibasische Salz entstehen:



Die nach dieser Gleichung abgewogenen Mengen der beiden Verbindungen schmelzen, in einer Silberschale über der Gebläselampe erhitzt, ganz leicht zusammen. Man trägt am besten in das schmelzende Natronhydrat das borsaure Salz parthienweise ein; nach einer stürmischen Wasserabgabe kommt die anfangs schaumig gewordene Masse bald in dünnen Fluss und erstarrt nach dem Auskühlen zu einem schönen, blättrigen, harten Krystallkuchen. Löst man denselben aber in Wasser auf und lässt krystallisiren, so erhält man doch nur wieder die Verbindung  $B Na O_2 + 2 H_2 O$ , und das dreibasische Salz wird also durch Wasser auch wieder zersetzt.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

## 211. Josef Schreder: Ueber die Schwefelverbindungen der drei isomeren Phtalsäuren.

(Eingegangen am 19. Mai.)

Die Zahl der bekannten sogenannten Thiosäuren ist bis jetzt eine sehr geringe, und ich habe gesucht, einen Beitrag zur Kenntniss derselben durch die Darstellung der geschwefelten Phtalsäuren zu liefern. Ich bediente mich zu diesem Zwecke desselben Verfahrens, nach welchem Weselsky<sup>1)</sup> vor einiger Zeit die geschwefelte Bernsteinensäure (oder vielmehr deren Anhydrid) erhalten hatte. Dasselbe besteht darin, das entsprechende Säurechlorid zuerst mit Phenol in den Phenyläther der Säure umzuwandeln, und diesen Aether hierauf mit KHS zu zersetzen. Es entsteht nach dieser zuerst von Kekulé<sup>2)</sup> ermittelten Reaction wieder Phenol und die Schwefelverbindung der angewandten Säure.

<sup>1)</sup> Jahresber. 1869, S. 538.

<sup>2)</sup> Zeitschrift für Chemie 1867, S. 196.