

Harzmasse zu vereinbaren; hingegen weist die Bildung von Protocatechusäure bei der Kalischmelze, sowie die Absonderung von Kaffeesäure offenbar auf die Anwesenheit noch anderer Muttersubstanzen hin, deren weiteres Studium aber, aus den angeführten Ursachen leider undurchführbar war.

132. P. Melikoff und L. Pissarjewsky: Hypertitanate und Hyperborate.

(Eingegangen am 2. April.)

Unsere Versuche mit den höheren Oxyden fortsetzend, hatten wir die Absicht, nicht nur die chemische Natur dieser Verbindungen aufzuklären, sondern auch den Zusammenhang zwischen der Grösse des Atomgewichtes der Elemente, welche die höheren Sauerstoffsäuren bilden, und den Eigenschaften jener salzartigen Verbindungen, welche sie mit den Metallhyperoxyden geben, nachzuweisen.

Die Untersuchungen über die Verbindungen der Ueberuran-, Ueberwolfram- und Uebermolybdän-Säuren mit den Metallhyperoxyden haben gezeigt, dass mit Abnahme des Atomgewichtes auch die Beständigkeit dieser Verbindungen abnimmt. Auf Grund dieser Eigenschaften haben wir die Vermuthung ausgesprochen, dass die höheren Sauerstoffverbindungen der Elemente, welche zu einer Gruppe des periodischen Systems gehören, mit Metallhyperoxyden Verbindungen bilden müssen, deren Beständigkeit mit Abnahme des Atomgewichtes sich vermindern muss. Zum Beweise dieser Vermuthung haben wir uns an die Herstellung und das Studium der Ueberborsäure gemacht. Zur Herstellung des Hyperborat-Natriumsuperoxydes haben wir zu Borax die Lösung von Wasserstoffsuperoxyd und Aetznatron (auf die Formel NaBO_3 berechnet) beigefügt und die erhaltene Lösung gegen eine Stunde bei 40° gehalten; darauf haben wir sie abgekühlt und einen kleinen Ueberschuss der abgekühlten Lösungen von Natroulauge und Wasserstoffsuperoxyd zugegossen und die Lösung mit einem gleichen Volumen bis -10° abgekühlten Alkohols gefällt. Dabei entsteht eine weisse krystallinische Masse, welche nach Durchwaschen mit abgekühltem Alkohol und mit Aether auf eine gleichfalls abgekühlte poröse Thonplatte gelegt und daselbst abgepresst wurde. Bei Einwirkung von Wasser lösen sich diese Krystalle leicht, wobei sie sich zersetzen und Sauerstoff entwickeln. Im trocknen Zustande ist dieses Salz gleichfalls unbeständig und zersetzt sich unter Sauerstoffentwicklung. Auf Grund dieser Eigenschaften haben wir vorausgesetzt, dass wir ein Salz der Zusammensetzung $\text{NaO} \cdot \text{BO}_3$ bekommen

haben; aber die Bestimmung des Wasserstoffhyperoxydes hat uns gezeigt, dass, trotzdem dieses Salz zwar mehr Sauerstoff enthält, als NaBO_3 zukommt, seine Menge doch bedeutend geringer ist, als für $\text{NaO} \cdot \text{BO}_3$ erforderlich ist.

Dieses Salz löst sich, wie gesagt, in Wasser mit Sauerstoffentwicklung; darnach, wenn diese Entwicklung aufhört, scheidet sich aus der Lösung eine verhältnissmässig schwer lösliche, krystallinische Masse des Natriumhyperborates, $\text{NaBO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, aus. Später erhielten wir das Natriumhyperborat bei Einwirkung eines Ueberschusses von Wasserstoffhyperoxyd (doppelt so viel, als berechnet für NaBO_3) auf die gesättigte Lösung von Borax und eine äquivalente Menge von Aetznatron. Nach einigem Verweilen fallen grosse durchsichtige Prismen dieses Salzes aus. —

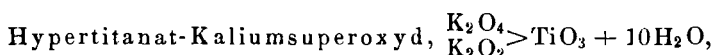
Dieses Salz ist an der Luft beständig. In wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhält es sich ohne Zersetzung, bei Erwärmung aber mit Wasser entwickelt sich Sauerstoff. Bei Einwirkung schwacher Schwefelsäure auf die Lösung von NaBO_3 entwickelt sich Wasserstoffhyperoxyd. Die Krystalle des Natriumhyperborates, welche sich bei allmählicher Abkühlung der wässrigen Lösung absetzen, erweisen sich als grosse, gut ausgebildete, durchsichtige Prismen des monoklinoëdrischen Systems. Das Salz ist in Wasser schwer löslich: in 100 g Wasser lösen sich 1.17 g des Salzes, und die wässrige Lösung dieses Salzes reagirt alkalisch.

$\text{NaBO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O_2 22.07, B_2O_3 22.72, Na_2O 20.11.
Gef. » 21.6, » 22.46, » 19.7.

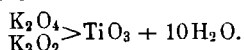
Das Studium der Eigenschaften der Ueberborsäure bekräftigt die von uns ausgesprochene Vermuthung: wenn die Ueberborsäure mit Metallhyperoxyden auch Verbindungen bildet, so sind doch diese Verbindungen sehr unbeständig und zersetzen sich theilweise schon zur Zeit der Bildung unter Sauerstoffentwicklung. Trotzdem die Versuche der Herstellung von $\text{NaO} \cdot \text{BO}_3$ einige Male bei niedriger Temperatur durchgeführt wurden, so ist es uns doch nicht gelungen diese Verbindung zu erhalten, obgleich wir auch, wie gesagt, ein in Wasser leicht lösliches Salz, welches bei der Lösung Sauerstoff entwickelt, erhielten; die Bestimmung von Wasserstoffsperoxyd erwies in ihm eine viel grössere Menge desselben, als es für $\text{NaBO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ erforderlich ist. — Bei der Einwirkung von BaCl_2 oder CaCl_2 auf die Lösung des Natriumhyperborates bildet sich in Wasser unlösliches Baryum- oder Calcium-Hyperborat. Bei der Einwirkung der Lösung von Silbernitrat setzt sich ein weisser, käsiger Niederschlag ab, welcher sich unter Sauerstoffentwicklung zersetzt.

Hypertitanate. Die Uebertitansäure haben wir aus TiCl_4 hergestellt, wobei wir die von Classen vorgeschlagene Methode be-

nutzen¹⁾. Zur Herstellung der Verbindung von TiO_3 mit Metallhyperoxyden setzten wir zu der Uebertitansäure einen Ueberschuss der abgekühlten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd und die abgekühlte Lösung der Base bis zum Auflösen von TiO_3 und bis zur Verfärbung der erhaltenen gelben Lösung zu. Zu dieser abgekühlten Lösung fügten wir abgekühlten Alkohol bis zur Bildung eines Niederschlages zu. Dieser Niederschlag wurde mit kaltem Alkohol und danach mit Aether durchgewaschen, auf eine abgekühlte poröse Thonplatte gebracht und nach raschem Abpressen analysirt.

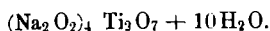


stellt eine bei 0° weisse krystallinische Masse dar, welche bei gewöhnlicher Temperatur in ihrem Krystallwasser zerfließt, Sauerstoff verliert und dabei ihre Farbe ändert, da sie aus dem Weissen in's Gelbe übergeht. Bei der Einwirkung von Wasser zersetzt sich dieses Salz unter reichlicher Sauerstoffentwicklung.



Ber. H_2O_2	32.2,	K_2O	35.6,	TiO_2	15.15.
Gef. »	32.1, 32.79,	»	35.72, 35.9,	»	14.6, 15.28.

Hypertitanat-Natriumsuperoxyd, $(\text{Na}_2\text{O}_2)_4 \cdot \text{Ti}_2\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$, stellt eine weisse krystallinische Masse dar, welche aus kleinen Prismen besteht. Dieses Salz scheidet kein Jod aus Jodkalium aus. Beim Auflösen in Wasser entwickelt es Sauerstoff; bei längerem Verweilen über Schwefelsäure verliert es Wasser und Sauerstoff. An der Luft erhält sich dieses Salz einige Stunden lang, ohne sich zu verändern.



Ber. H_2O_2	34.0,	Na_2O	35.42,	TiO_2	22.85.
Gef. »	34.2, 33.9,	»	35.0, 35.19,	»	22.55, 22.69.

Auf Grund der Daten dieser Analyse müssen wir entweder die Formel $(\text{Na}_2\text{O}_2)_4 \cdot \text{Ti}_2\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$ annehmen, wobei man zugeben muss, dass Titan eine noch höhere Oxydationsstufe als TiO_3 besitzt, oder die Formel $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2 \cdot \text{TiO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Wir sind geneigt, eher die erste Zusammensetzung des Salzes anzunehmen und meinen, dass ausser TiO_3 noch eine Verbindung Ti_2O_7 möglich ist.

Odessa, Universität.

¹⁾ Diese Berichte 21, 370a.