

Im Uebrigen waltet aber die erörterte Regelmässigkeit auch in den sechsgliedrigeren Ringsystemen vor.

Die angeführten, vergleichenden Beobachtungen — Erniedrigung des Schmelzpunktes durch Dissymmetrie bzw. durch Substitution am Stickstoff, Steigerung desselben durch successive Vertretung von Kohlenstoff-Ringatomen durch Stickstoff — lassen die scheinbaren Anomalien plausibel erscheinen, geben aber noch keine genügende Erklärung für die auffallende Labilität des *N*-Phenyltetrazols<sup>1)</sup>.

### 163. P. Melikoff und L. Pissarjewsky: Hyperborate und Hypertitanate.

(Eingeg. am 14. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

In der vorliegenden Notiz wollen wir unsere Mittheilung<sup>2)</sup> über die Salze der Ueberborsäure und Uebertitansäure ergänzen. Das Natriumsalz der Ueberborsäure,  $\text{NaBO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ , haben wir schon beschrieben. Ausser dem Natriumsalz haben wir noch folgende Salze erhalten.

Das Ammoniumsalz,  $\text{NH}_4\text{BO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , wurde folgendermaassen hergestellt. Die Borsäure wurde in 2.5-proc. wässriger Lösung von Wasserstoffsperoxyd gelöst, zu dieser Lösung Ammoniak hinzugefügt und das Ammoniumsalz mit Alkohol gefällt. Dies Salz stellt weisse, lamellenartige, isotrope Krystalle dar; in trockenem Zustande ist es sehr beständig, sogar über Schwefelsäure verliert es sein Ammoniak nicht. Gleich dem Natriumsalz entwickelt das Ammoniumsalz bei der Einwirkung von schwacher Schwefelsäure Wasserstoffsperoxyd, von concentrirter Schwefelsäure hingegen Ozon, bei der Einwirkung von Salzsäure Chlor.

In wässriger Lösung dissociirt das Ammoniumsalz und fängt an nach Ammoniak zu riechen; ausserdem zersetzt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in wässriger Lösung, wobei Sauerstoff entwickelt wird; die letzte Reaction geschieht rascher bei  $+45^\circ$ ; gleichzeitig entsteht Ammoniumnitrit.

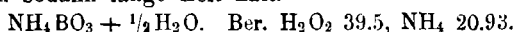
Das frischgefällte Salz enthält, wie die folgende Analyse zeigt, 3 Moleküle Krystallwasser.

$\text{NH}_4\text{BO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .	Ber. $\text{H}_2\text{O}_2$ 25.95, $\text{NH}_4$ 13.74.
	Gef.    » 26.00,    » 13.91.

<sup>1)</sup> Das diesem Körper so nahe stehende *N*-Phenyltriazol schmilzt bei  $47^\circ$  und siedet bei  $266^\circ$ .

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 678.

Nichtsdestoweniger verliert dieses Salz sehr rasch einen Theil seines Krystallwassers, und nach 24-stündigem Verweilen über Schwefelsäure erhält man ein Salz mit einem halben Moleküle Krystallwasser, welches sich sodann lange Zeit hält.

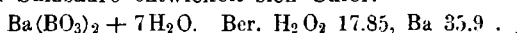


Gef. » 39.1, » 20.75.

Gleich dem Natriumsalze, löst sich das Ammoniumsalz ziemlich schwer in Wasser; so lösen sich bei 17.5° in 100 Theilen Wasser 1.55 g Salz (auf wasserfreies Salz berechnet.)

Das Baryumsalz der Ueberborsäure,  $\text{Ba}(\text{BO}_3)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ , wurde bei doppelter Umsetzung der bis 0° abgekühlten gesättigten Lösung des Natriumsalzes der Ueberborsäure und der abgekühlten Lösung von  $\text{BaCl}_2$  erhalten. Dieses schwer lösliche Salz setzt sich im Wasser in Gestalt weisser Flocken ab.

Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt sich dieses Salz langsam unter Sauerstoffentwicklung. Bei der Einwirkung von schwacher Schwefelsäure wird Wasserstoffsperoxyd entwickelt. Bei der Einwirkung von Salzsäure entwickelt sich Chlor.



Gef. » 18.03, » 35.55.

Das Calciumsalz der Ueberborsäure entsteht bei der doppelten Umsetzung des Natriumsalzes der Ueberborsäure mit Calciumchlorid. Dieses Salz ist ebenfalls schwer in Wasser löslich, zersetzt sich jedoch in Wasser viel rascher, als das Baryumsalz, weshalb wir es auch nicht analysiren konnten.

Bei der Einwirkung von schwefelsaurem Nickel und Kupfervitriol auf das Natriumsalz der Ueberborsäure setzen sich die unlöslichen Nickel- und Kupfer-Salze ab, welche sich aber sogleich unter Sauerstoffentwicklung zersetzen.

Bei der Einwirkung von Cobaltchlorür auf das Natriumsalz entsteht unter Sauerstoffentwicklung Cobalthyperoxyd,  $\text{CoO}_2 \cdot \text{CoO}$ . Auf die Mangansalze wirkt das Natriumsalz, indem sich Mangansperoxyd bildet und Sauerstoff sich entwickelt.

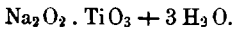
Die wiederholten Versuche, Verbindungen von Ueberborsäure mit Metallhyperoxyden herzustellen, blieben ohne Erfolg.

Die Uebertitansäure bildet mit den Metallhyperoxyden nicht nur basische Salze des Typus  $(\text{R}_2\text{O}_2)_2\text{TiO}_3$ , sondern auch neutrale Salze,  $\text{R}_2\text{O}_2 \cdot \text{TiO}_3$ .

Neutrales Hypertitanat-Natriumhyperoxyd,  $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{TiO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ , wird entweder bei der Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd und Natronlauge (auf 1  $\text{TiO}_3$  — 2  $\text{NaOH}$  berechnet) auf die Uebertitansäure und durch Versetzen der erhaltenen Lösung mit Alkohol, oder durch Zersetzen des basischen Salzes mit Wasser bis zur vollständigen Ausscheidung des Sauerstoffes erhalten. Im ersten,

wie im zweiten Falle setzt sich bei dem Zufügen von Alkohol eine dichte ölige Flüssigkeit ab, welche beim Verweilen über Schwefelsäure in ein gelbes Pulver von nicht deutlich krystallinischer Structur übergeht.

Dieses Salz entwickelt bei der Einwirkung von schwacher Schwefelsäure Wasserstoffhyperoxyd, was auf das Vorhandensein von Natriumhyperoxyd hinweist, da die Uebertitansäure, wie bekannt, bei der Einwirkung von Schwefelsäure kein Wasserstoffhyperoxyd bildet. Bei der Einwirkung von Salzsäure entwickelt sich Chlor.



Ber.  $\text{H}_2\text{O}_2$  29.8, (0–14.03),  $\text{Na}_2\text{O}$  27.2,  $\text{TiO}_2$  35.09.

Gef. » 30.1, (0–14.1), » 27.7, » 34.6.

Die angegebene Menge Wasserstoffhyperoxyd entspricht nicht der wirklichen Menge (welche bei der Einwirkung von Schwefelsäure sich bildet), da  $\text{TiO}_3$  kein Wasserstoffsperoxyd entwickelt; wir bezeichnen damit die Menge von Superoxydsauerstoff, welcher in dem Moleküle vorhanden ist.

Hypertitanat-Ammoniumhyperoxyd,  $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 \cdot \text{TiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ , haben wir auf folgende Weise bekommen. Die Uebertitansäure wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von Wasserstoffsperoxyd übergossen und zu dieser Mischung ein Ueberschuss von Ammoniak hinzugefügt. Das entstandene Salz wurde aus der Lösung durch Alkohol gefällt. Bei dem Zusatz von Alkohol entsteht zuerst eine gelbe Emulsion; nach 24 Stunden bilden sich dünne gelbe Prismen, welche, abfiltrirt, sich weich anfühlen und einen Seidenglanz haben.

Dieses Salz ist in trockenem Zustande ziemlich beständig und entwickelt kein Ammoniak. In wässriger Lösung dissociirt es und fängt an nach Ammoniak zu riechen. Ausserdem zersetzt sich das Salz in wässriger Lösung, wobei Sauerstoff entwickelt wird. Beim Erwärmen auf freiem Feuer giebt dieses Salz schwache Explosionen. Bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich reichlich Wasserstoffhyperoxyd, was auf die Anwesenheit von Ammoniumhyperoxyd hinweist, da  $\text{TiO}_3$  kein Wasserstoffsperoxyd liefert. Bei der Einwirkung von Salzsäure entwickelt sich Chlor.

$(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 \cdot \text{TiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}_2$  51.5, (0–24.23),  $\text{NH}_4$  18.18.

Gef. » 50.6, (0–23.81), » 17.8.

Wie aus der angegebenen Analyse zu ersehen ist, stellt das Ammoniumsalz eine Verbindung des Ammoniumhyperoxydes mit der Uebertitansäure und Wasserstoffhyperoxyd dar. Jetzt, wo das Ammoniumhyperoxyd von uns in reinem Zustande erhalten ist und seine Eigenschaften untersucht sind, erscheint die Form, die wir dem Ammoniumsalze zuschreiben, ausser jeglichem Zweifel. Demnach beweist, neben der Ueberuransäure, welche eine Verbindung mit dem Ammoniumhyperoxyde bildet, auch das Ammoniumsalz der Uebertitan-

säure, dass das Ammoniumhyperoxyd alle Eigenschaften anderer Metallhyperoxyde besitzt und sich mit Uebersäuren verbinden kann, wobei salzartige Substanzen entstehen.

Neutrales Hypertitanat-Baryumhyperoxyd,  $\text{BaO}_2 \cdot \text{TiO}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$ , wird durch doppelte Umsetzung des  $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{TiO}_3$  und Baryumchlorids erhalten. Es setzt sich in Gestalt eines in Wasser schwer löslichen, voluminösen, gelben Niederschlages ab, welcher beim Trocknen über Schwefelsäure sich in ein gelbes Pulver verwandelt. Bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich Wasserstoffsperoxyd, was auf die Anwesenheit von Baryumhyperoxyd hindeutet. Bei der Einwirkung von Salzsäure entwickelt sich Chlor. Die Analyse des lufttrocknen Salzes (Bestimmung des Baryums) hat ergeben, dass das Salz 5 Moleküle Krystallwasser enthält.

Bei der Einwirkung von schwefelsaurem Nickel auf das Natriumsalz der Uebertitansäure erhält man einen hellgrünen Niederschlag des Nickelsalzes. Bei der Einwirkung von Cobaltchlorür und Manganchlorür auf das Natriumsalz erhält man eine entsprechende Menge Cobalthyperoxyd,  $\text{CoO}_2 \cdot \text{CoO}$ , und Mangansperoxyd, wobei Sauerstoffentwickelt wird.

Odessa. Universität.

#### 164. C. Paal: Zur Kenntniss der Glutinpeptonsalze.

[Mittheilg. aus dem pharmaceut.-chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 16. April.)

In einer vor längerer Zeit erschienenen Mittheilung über die Peptonsalze des Glutins<sup>1)</sup> habe ich Bildungsweise und Eigenschaften dieser durch ihre leichte Löslichkeit in absolutem Methyl- und Aethyl-Alkohol gekennzeichneten Verbindungen beschrieben.

Je nach der Dauer der Einwirkung von überschüssiger, verdünnter Salzsäure auf Glutin (Leim, Gelatine) entstehen Peptonsalze von mehr oder minder hohem Gehalt an gebundener Salzsäure. Die nach der Gefrier- und Siede-Methode ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen ergaben, dass das Molekulargewicht der Peptonsalze mit steigendem Säuregehalte abnimmt. Auch durch ihr Verhalten gegen Ammonsulfat unterscheiden sich die säurearmen Peptonsalze von denjenigen mit hohem Säuregehalte. Erstere werden durch dieses Salz aus ihren wässrigen Lösungen gefällt, letztere nicht. Jene sind daher als Vorstufen der eigentlichen Peptone, als Propeptonsalze anzusehen, während die durch Ammonsulfat nicht mehr fällbaren

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1202.