

## Notiz zur Konstitution der Hyperborate.

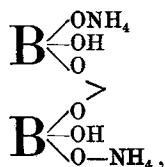
Von

E. J. CONSTAM und J. CORA BENNETT.

Die von MELIKOFF und PISSARJEWSKY<sup>1</sup> durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Lösungen von Orthoboraten gewonnenen Hyperborate verhalten sich in mancher Beziehung den Persulfaten und Perkarbonaten analog.

Das liefs uns vermuten, dafs die von den Entdeckern den Hyperboraten zugeschriebenen Formeln,  $\text{BO}_3\text{X}$ , zu verdoppeln seien. Allerdings war die Thatsache, dafs das Ammoniumsalz der Überborsäure als  $\frac{1}{2}$  Molekül Krystallwasser enthaltend beschrieben worden war, nicht mit unserer Annahme in Übereinstimmung zu bringen, allein es gelingt — wie unten gezeigt werden wird —, dieses Salz vollkommen wasserfrei darzustellen.

Vergleicht man die Formel  $\text{NH}_4\text{BO}_3$  mit der folgenden:

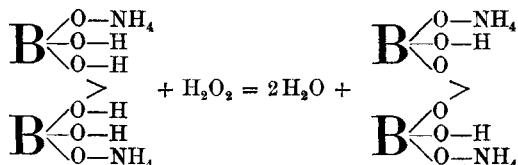


so leuchtet ein, dafs Ammoniak-, Sauerstoff- und Borsäuregehalt des Salzes bei beiden sehr annähernd gleich gefunden werden müssen.

die Formel $\text{NH}_4\text{BO}_3$ verlangt:	O	$\text{NH}_3$	$\text{B}_2\text{O}_3$
	20.78	22.10	45.45
Die Formel $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{B}_2\text{O}_6$ verlangt:	20.51	21.80	44.88

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 678. 955.

Wir nahmen also an, daß bei der Auflösung von Borsäure in Ammoniak das zweifachsaure Ammoniumorthoborat,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{BO}_3$ , entstanden sei (wie ja auch in einer Lösung, welche auf 1 Molekül Borsäure 1 Molekül Natriumhydroxyd enthält, Moleküle  $\text{NaH}_2\text{BO}_3$ <sup>1</sup> enthalten sind) und daß Wasserstoffsuperoxyd darauf im Sinne folgender Gleichung einwirke:



Im Einverständnis mit Herrn Prof. MELIKOFF haben wir Natrium- und Ammoniumhyperborat analysiert und das Natriumsalz auf sein Verhalten bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit untersucht.

Bei der Darstellung der Salze verfahren wir genau nach den Angaben der Entdecker,<sup>2</sup> nur brachten wir die Salze, nach dem Abpressen, in Exsiccatoren über Phosphorpentoxyd zur Trocknung.

#### Analyse des Natriumhyperborats.

Das in einem tarierten Porzellanschiffchen befindliche Salz wurde in einer Röhre aus schwer schmelzbarem Glase im trockenen Luftstrom erhitzt, wobei das ausgetriebene Wasser in einem vorgelegten Chlorcalciumrohre aufgefangen und zur Wägung gebracht wurde. Der Glührückstand, aus Natriummetaborat bestehend, wurde im Schiffchen gewogen.

Der Sauerstoffgehalt des Salzes wurde durch Titration besonderer Proben mittels Permanganatlösung von bekannter Stärke ermittelt.

#### a) Gewichtsanalyse.

Angewandtes Salz	0.3789 g:	Die Formel $\text{NaBO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ verlangt:
Gef.: $\text{H}_2\text{O}$	0.1737 g = 45.84 %	46.75 %
„ $\text{NaBO}_2$	0.1628 g = 42.96 „	42.86 „

#### b) Sauerstoffbestimmung.

Koeffizient der verwendeten Permanganatlösung: 1.610  $\frac{1}{10}$ -norm.

<sup>1</sup> Vgl. KAHLBERG u. SCHREINER, *Zeitschr. phys. Chem.* 20, 555.

<sup>2</sup> l. c.

0.1986 g Salz verbrauchten 15.99 ccm  $\text{KMnO}_4$ -Lösung, entsprechend: 10.37 % O  
 0.2637 g „ „ 21.33 ccm  $\text{KMnO}_4$ -Lösung, „ 10.37 „ O  
 Die Formel  $\text{NaBO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  verlangt: 10.39 %.

Unsere Analysen des Natriumsalzes stimmen also mit denjenigen der Herren MELIKOFF und PISSARJEWSKY vollkommen überein.

### Analyse des Ammoniumhyperborats.

#### a) Sauerstoffbestimmung.

Zur Titration wurde dieselbe Permanganatlösung wie bei der Untersuchung des Natriumsalzes benutzt. Die mit Proben verschiedene Darstellungen ausgeführten Titrationsen ergaben folgende Resultate:

	Sauerstoff gefunden:
0.0807 g Salz verbrauchten 12.74 ccm Permanganatlösung	20.33 %
0.1127 g „ „ 17.79 ccm „	20.33 „
0.0906 g „ „ 14.30 ccm „	20.32 „
0.2411 g „ „ 38.56 ccm „	20.59 „
0.0547 g „ „ 8.73 ccm „	20.55 „

Die Formel  $\text{NH}_4\text{BO}_3$  verlangt:  
 20.76 %

Die Formel  $\text{NH}_4\text{BO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  verlangt:  
 18.58 %

#### b) Ammoniakbestimmung.

Zur Ammoniakbestimmung wandten wir die Destillationsmethode an und erhielten mit drei verschiedenen Proben des Ammoniumsalzes folgende Werte:

Ammoniak gefunden:	Die Formel $\text{NH}_4\text{BO}_3$ verlangt:	Die Formel $\text{NH}_4\text{BO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ verlangt:
I. 21.39 %	22.10 %	19.83 %
II. 21.32 „		
III. 22.8 „		

Aus obigen Analysen geht also mit Bestimmtheit hervor, dafs das überborsaure Ammonium nach einigem Verweilen über Phosphorpentoxyd gar kein Krystallwasser mehr enthält.

Während also aus den Analysenresultaten ein Rückschlufs auf die Molekulargröfse der Überborsäure nicht gezogen werden konnte, ermöglichte die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit des Natriumsalzes die Entscheidung dieser Frage. Die Messung der Leitfähigkeit wurde nach der Methode von KOHLRAUSCH mit

Wechselstrom und Telephon mittels Tauchelektroden bei 0° ausgeführt. Zur Messung dienten zwei Lösungen des Salzes, die  $\frac{1}{32}$  resp.  $\frac{1}{1024}$  Molekül im Liter Wasser enthielten. Die gefundenen molekularen Leitfähigkeiten sind:

$$\begin{array}{r} \mu_{1024} = 40.1 \text{ Einheiten} \\ \mu_{32} = 30.7 \text{ „} \\ \hline \Delta = 9.4 \text{ Einheiten.} \end{array}$$

Die Überborsäure ist demnach zweifellos eine einbasische Säure und die von den Entdeckern der Hyperborate denselben zugeschriebenen einfachen Formeln,  $\text{BO}_3\text{X}$ , entsprechen in jeder Beziehung dem chemischen und physikalischen Verhalten dieser Substanzen.

Herr TANATAR<sup>1</sup> hatte vermeintlich bei der Elektrolyse einer konzentrierten Lösung, welche Natriumorthoborat enthielt, Natriumhyperborat erhalten. In einer späteren Notiz<sup>2</sup> bemerkte er dann, daß der elektrische Strom die Hyperborate zersetze, daß dieselben sich daher bei der Elektrolyse konzentrierter Lösungen von Boraten nur in geringen Mengen bilden.

Wir haben den Versuch des Herrn TANATAR wiederholt und die bei der Elektrolyse des Natriumorthoborats entwickelten Gase (Wasserstoff und Sauerstoff) getrennt aufgefangen und gemessen. 20 g Borax wurden mit 4 g Ätznatron in 60 ccm Wasser gelöst, diese Lösung in einen kleinen Cylinder aus PUKALL'scher Masse gegeben, der seinerseits in die Kathodenlösung — zehnpromzentige Natronlauge — eintauchte. Das Ganze wurde mit Eis gekühlt und die Temperatur während der Dauer des Versuches möglichst konstant gehalten. Es wurde mit einer Stromstärke von 0.5 Amp. während 4 Stunden elektrolysiert. Die Temperatur im Anodenraume schwankte zwischen 4 und 6.5° C.

Temperatur:	Entwickelter Wasserstoff:	Entwickelter Sauerstoff:
4°	50	24.5 %
5°	50	24.3 „
4 $\frac{1}{2}$ °	50	24.5 „
6°	50	25.0 „
6°	50	24.7 „
6°	50	25.0 „

Während des Ganges der Elektrolyse wurde der entwickelte Sauerstoff durch Jodkaliumstärkelösung hindurchgeleitet. Es trat

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 26, 132.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 29, 162.

keine Blaufärbung auf, also war kein Ozon gebildet worden. Die Anodenflüssigkeit selbst wurde von Zeit zu Zeit auf ihr Verhalten gegen Jodkaliumstärke und gegen verdünnte Kaliumpermanganatlösung geprüft: nach einer Stunde wurde die Jodkaliumstärkelösung durch 1 ccm der Anodenflüssigkeit schwach blau gefärbt; 1 ccm der Flüssigkeit entfärbte einen Tropfen der Chamäleonlösung, hingegen zwei Tropfen nicht mehr. Aus dem Mitgeteilten erhellt, daß bei der Elektrolyse konzentrierter Lösungen von Natriumorthoborat keine Spur von Hyperborat gebildet wird, sondern es entsteht an der Anode nur in geringer Menge Wasserstoffsperoxyd.

Dies ist auch begreiflich; nachdem wir jetzt erkannt haben, daß den Hyperboraten die einfachen und nicht die verdoppelten Formeln zukommen, erscheint es aussichtslos, zu versuchen, sie auf elektrischem Wege unter ähnlichen Bedingungen zu gewinnen, wie man die Persulfate und Perkarbonate darstellt. Diese entstehen durch Vereinigung der infolge stufenweiser Dissoziation in konzentrierten Lösungen gebildeten Molekülreste,  $\text{SO}_4\text{X}$  resp.  $\text{CO}_3\text{X}$ . Die Hyperborate hingegen bilden sich durch Einwirkung oxydierender Agentien auf die borsauren Salze und können, da sie sich mit Wasser zersetzen, nicht durch Elektrolyse wässriger Lösungen von Orthoboraten gewonnen werden.

*Zürich, Physikal.-chemisches Laboratorium des Polytechnikums, 27. Juli 1900.*

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Juli 1900.

---