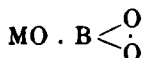


493. P. Melikoff und S. Lordkipanidze:
Fluorhyperborate.

(Eingegangen am 23. November.)

Die Untersuchung, welche der Eine von uns gemeinschaftlich mit Herrn L. W. Pissarjewsky über die Constitution und die Zusammensetzung der Ueberborsäure veröffentlicht hat, zeigte, dass die Ueberborsäure nach dem Typus des Wasserstoffhyperoxydes gebildet ist, und dass die Constitution der Hyperborate durch die Formel



ausgedrückt wird¹⁾.

Alle von uns untersuchten Uebersäuren²⁾ haben die *Terminer* 2. den Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch das Metallsuperoxydradical MO oder MO₂ zu ersetzen und salzartige Verbindungen zu bilden; als Ausnahme erwiesen sich in diesem Falle die Salze der Ueberborsäure; alle Versuche, solche Salze der Ueberborsäure zu erhalten, in welchen der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Metallsuperoxyde ersetzt wäre, gaben negative Resultate.

Folgende Untersuchung beabsichtigt zu beweisen, dass einige Derivate der Ueberborsäure im Stande sind, mit Metallsuperoxyden salzartige Verbindungen zu liefern.

Zu diesem Zwecke haben wir die Salze der Fluorborsäure genommen. Das Kaliumsalz der Fluorborsäure (B₂O₃ . 2 KFl) wurde von uns nach der Methode von Schiff und Sistini³⁾ durch Zusammenschmelzen der Borsäure mit Fluorkalium dargestellt. Dieses Salz wird in einer geringen Menge Wasser gelöst und zu dieser Lösung die wässrige Lösung von Wasserstoffhyperoxyd zugegossen (auf 1 Theil B₂O₃ . 2 KFl 3—4 Theile Wasserstoffhyperoxyd) und danach eine geringe Menge Aetzkallilösung zugefügt. Beim Zugiessen von Alkohol bildet sich eine klebrige Masse, die beim Zerreiben in ein krystallinisches Pulver übergeht. Diese krystallinische Masse wurde abfiltrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen, wieder in Wasser gelöst und danach wieder aus der Lösung nach Zusatz einer geringen Menge Wasserstoffhyperoxyd und 2—3 Tropfen Aetzkallilösung durch Alkohol gefällt, wobei das Salz wieder in Gestalt einer klebrigen Substanz ausfiel, welche beim Zerreiben krystallinisch wurde.

Das Kaliumfluorhyperborat krystallisirt in Gestalt von Kugeln oder Prismen des rhombischen Systems, löst sich leicht in Wasser,

¹⁾ Diese Berichte 31, 678, 953.

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 416.

³⁾ Ann. d. Chem. 228, 83.

wobei diese Lösung alkalisch reagirt. Die wässrige Lösung entwickelt beim Erwärmen energisch Sauerstoff, bei gewöhnlicher Temperatur geht die Zersetzung nur langsam vor sich. Bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure bildet sich Wasserstoffhyperoxyd; concentrirte Schwefelsäure entwickelt aus dem trocknen Salz ozonisirten Sauerstoff. Das trockne Salz ist ziemlich beständig. Bei der Einwirkung auf Silbernitrat-Lösung bildet sich ein gelber Niederschlag des Silbersalzes, welcher sich unter Sauerstoffentwicklung und Abscheidung von metallischem Silber zersetzt.

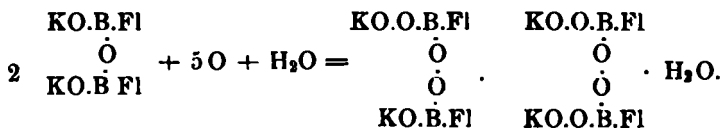
Die Analysen der Substanz ergaben folgende Resultate:

0.2490 g Sbst.: 51 ccm KMnO_4	} (1 \text{ ccm} = 0.00084 \text{ g Sauerstoff}).
0.2402 g Sbst.: 49 ccm KMnO_4	
0.3033 g Sbst.: 63 ccm KMnO_4	
0.4986 g Sbst.: 0.3704 g K_2SO_4	
0.3077 g Sbst.: 0.3077 g K_2SO_4	
0.4804 g Sbst.: 0.3559 g K_2SO_4	
0.8012 g Sbst.: 0.8638 g KBF_4	



Ber. O (act.) 17.02,	K_2O 40.00,	B 9.36.
Gef. » (») 17.20, 17.14, 17.34,	» 40.11, 39.77, 40.02,	» 9.46.

Das Verhältniss zwischen dem activen Sauerstoff, Bor und Kaliumoxyd ($\frac{\text{K}_2\text{O}}{2}$) drückt sich durch: 1.25 : 1 : 1 aus; indem man den activen Sauerstoff zwischen dem Bor und dem Kalium vertheilt, kann man die Constitution und Bildung der Uebersäure durch folgende Formel ausdrücken:



Also ist diese Verbindung das Kaliumsalz der Fluorpyrobor-säure, deren Wasserstoff durch Superoxydradikale KO ersetzt wird.

Dasselbe Salz kann auch aus dem Kaliumsalz der Orthofluorbor-säure, $(\text{KO})_2\text{BFI}$, bei der Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd erhalten werden.

Dieses Salz wurde nach Schiff und Sistini (l. c.) durch Zusammenschmelzen von $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{KFI}$ mit K_2CO_3 zubereitet. Die geschmolzene Masse wurde in Wasser gelöst, gegen 4 Mol.-Gew. Wasserstoffhyperoxyd zugegossen und dann durch Alkohol gefällt. Dabei fiel das Salz als klebrige Masse aus, welche beim Zerreiben krystallinisch wurde. Um dieses Salz rein zu erhalten, haben wir es in Wasser gelöst und durch Alkohol gefällt. Wie nach seinen Eigen-

schaften, so erwies sich auch nach der krystallinischen Form dieses Salz mit dem soeben beschriebenen Kaliumfluorhyperborat vollkommen identisch.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

0.2605 g Sbst.: 59.1 ccm KMnO_4 (1 ccm = 0.000772 g Sauerstoff).

0.3032 g Sbst.: 0.2228 g K_2SO_4 .

0.5936 g Sbst.: 0.6302 g KBFl_4 .

Ber. O (activer) 17.02, K_2O 40.01, B 9.36.

Gef. » 17.13, » 39.7, » 9.26.

Also, wenn auch die Ueberborsäure selbst keine salzartigen Verbindungen mit Metallhyperoxyden giebt, so ist doch die Fluorhyperborsäure, im Stande, Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Metallhyperoxydreste ersetzen zu lassen.

Odessa. Universität.

494. H. Erdmann: Ueber Aepfelsäure aus Hippophaë rhamnoides.

[Mittheilung aus dem Unterrichtslaboratorium für angewandte Chemie zu Halle.]

(Eingegangen am 24. November.)

Nachdem die Untersuchungen von P. Walden¹⁾ die Aufmerksamkeit wieder auf die verschiedenen Formen der natürlichen Aepfelsäure gelenkt haben, dürfte auch ein kurzer Hinweis auf eine sehr verbreitete, aber bisher von den Chemikern wenig beachtete Elaeagnacee am Platze sein, welche Aepfelsäure in grossen Mengen enthält und deren kiloweise Gewinnung mit Leichtigkeit gestatten dürfte: die Hippophaë rhamnoides (Sanddorn).

Bei einem Sommeraufenthalt auf der Nordseeinsel Texel fielen mir die goldgelben, saftigen Beeren, welche dieser die breiten Dünenflächen vollständig bedeckende, bei den Holländern unter dem Namen »duindorn« bekannte Strauch in grossen Massen producirt, dadurch auf, dass sie selbst in ganz reifem Zustande sehr erhebliche Mengen von freier Säure enthalten. Einige Liter orangegelben Saftes waren durch Zerstampfen und Auspressen der Beeren schnell gewonnen und lieferten nach dem Neutralisiren mit Schlemmkreide und Coliren eine nur noch schwach gefärbte Lösung, da der orangegelbe Farbstoff in Oelform mit der überschüssigen Schlemmkreide auf dem Filtertuch hinterblieb.

¹⁾ Diese Berichte 32, 2706, 2849.