

0.1023 g Sbst.: 0.1987 g CO₂, 0.0590 g H₂O.

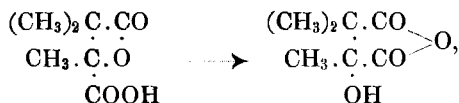
C₇H₁₀O₄. Ber. C 53.17, H 6.33.

Gef. » 52.87, » 6.40.

Bei der Titrirung in der Kälte verbrauchten 0.0804 g getrocknete Säure 5.07 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*-Natronlauge, statt 5.09 ccm. Als diese Lösung dann mit einem Ueberschuss von Natronlauge gekocht und dann mit $\frac{1}{10}$ -*n*-Salzsäure zurücktitrirt wurde, zeigte sich, dass sie noch 5.05 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*-Natronlauge verbraucht hatte. Die Lactonsäure ging natürlich hierbei vollständig in Oxytrimethylbernsteinsäure über.

Die letztgenannte Säure wurde durch Eindampfen, Versetzen mit Salzsäure und Extraction mit Aether aus der Lösung isolirt und durch die Ueberführung in ihr schon bekanntes ¹⁾ *p*-Tolil (Schmp. 185°) und dessen Acetylproduct (Schmp. 131°) charakterisirt.

Um zu erfahren, ob diese β -Lactonsäure bei der Destillation dieselbe interessante Umlagerung in das Anhydrid der Oxytrimethylbernsteinsäure:



erfährt, wie sie Fichter und Hirsch (loc. cit.) für die entsprechende Dimethylverbindung nachgewiesen haben, habe ich sie im Vacuum destillirt. Ich erhielt auch dabei eine gut krystallisirende, etwa bei 66—67° schmelzende, neue Verbindung, deren Menge für weitere Untersuchungen jedoch zu klein war. Sie scheint mit einem Körper, den ich vor einigen Jahren bei der Destillation von Oxytrimethylbernsteinsäure erhalten habe, identisch zu sein.

Die genauere Untersuchung dieser Substanzen behalte ich mir vor.

Helsingfors (Finland), im Januar, Laborat. des Polytechnicums.

78. L. Moeser und W. Eidmann: Zur Kenntniss des Borstickstoffs.

[Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Naumann zu Giessen.]

(Eingegangen am 25. Januar 1902.)

Von den bis jetzt bekannten Darstellungsweisen des Borstickstoffs ist die schon von Woehler²⁾ angegebene durch Glühen von Borax mit Salmiak am meisten zu empfehlen. Ein Nachtheil besteht jedoch darin, dass der grösste Theil des Salmiaks, ohne einzuwirken, verdampft, und in Folge dessen nur geringe Mengen Borstick-

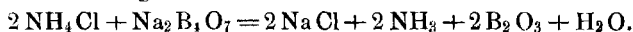
¹⁾ Gust. Komppa, diese Berichte 29, 1624 [1896].

²⁾ Ann. d. Chem. 74, 71 [1850].

stoff erhalten werden. Versuche zur Erhöhung der Ausbeute durch Erhitzen von Borax im Salmiakdampf¹⁾ schlugen fehl, weil sich hierbei der geschmolzene Borax nur an der Oberfläche in Borstickstoff verwandelte, der den weiteren Zutritt des Salmiakdampfes verhinderte.

Eine gute Einwirkung erzielten wir dagegen bei Anwendung einer Mischung von Borax mit einem schwer schmelzbaren, indifferenten Stoffe, wie Tricalciumphosphat. Zur Ausführung des Versuchs werden gleiche Theile Borax und Tricalciumphosphat durch Erhitzen im hessischen Tiegel entwässert. Die erhaltene poröse Masse wird in einem Verbrennungsrohr zum Glühen erhitzt und Salmiakdampf darüber geleitet. Es werden bei der Temperatur des Verbrennungs-Ofens etwa 50 pCt. der berechneten Menge Borstickstoff erhalten.

Die Bildung des Borstickstoffs beim Glühen von Borax mit Salmiak erfolgt im Wesentlichen nach folgenden Einzelvorgängen. Beim schwachen Erhitzen (bis zur dunklen Rothgluth) bildet sich wenig oder kein Borstickstoff. Die Einwirkung verläuft in der Hauptsache nach der Gleichung:



Beim starken Glühen wirkt das entstandene Ammoniak auf das gleichfalls entstandene Bortrioxyd ein unter Bildung von Borstickstoff nach der Gleichung: $\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_3 = 2\text{BN} + 3\text{H}_2\text{O}$. Letztere Umsetzung kann für sich allein vortheilhaft zur Darstellung von Borstickstoff benutzt werden.

Erhitzt man zu diesem Zwecke reines Bortrioxyd im Ammoniakstrom zum Glühen, so findet eine nur geringe oberflächliche Bildung von Borstickstoff statt. Die Borstickstoffrinde verhindert auch hier den weiteren Zutritt von Ammoniak. Eine gute Einwirkung wird dagegen erzielt, wenn man an Stelle von reinem Bortrioxyd ein Gemenge mit dem doppelten Gewicht Tricalciumphosphat anwendet. Bei mehreren im Verbrennungs-Ofen ausgeführten Versuchen wurden durchschnittlich 65 pCt. des angewandten Bortrioxyds in Borstickstoff übergeführt. Die Borstickstoffbildung macht sich durch das Auftreten borsäurehaltiger Wasserdämpfe bemerkbar. Die Einwirkung erfolgt jedoch bei der Temperatur des Verbrennungs-Ofens nur langsam, sehr leicht dagegen im Gasgebläse-Ofen.

Um grössere Mengen Borstickstoff zu erhalten, empfehlen wir folgende Vorschrift. Ein Gemenge von einem Theil feingepulverter Borsäure mit zwei Theilen reinem Tricalciumphosphat wird in einem hessischen Tiegel durch Erhitzen entwässert. Man umgeht auf diese Weise das lästige und schwierige Pulvern des geschmolzenen Bortrioxyds und erhält ein poröses, inniges Gemenge von Bortrioxyd mit Tricalciumphosphat. Durch den durchlochten Deckel des Tiegels

¹⁾ Darmstadt, Inaug.-Diss., Göttingen 1869, S. 12.

wird sodann ein bis auf den Boden reichendes langes Thonrohr gesteckt. Das Ganze wird in einen Gebläseofen gesetzt¹⁾, durch dessen Deckelöffnung das Thonrohr herausragt, das mit der Ammoniakzuleitung in geeigneter Weise verbunden wird. Das Ammoniak ist in lebhaftem, jedoch nicht zu raschem Strom einzuleiten. Nach dem Erkalten reibt man den Tiegelinhalt mit wenig Wasser zu einem zarten Brei an und spült diesen in ein geräumiges Becherglas. Hierauf setzt man eine zur Lösung des angewandten Tricalciumphosphats genügende Menge Salzsäure hinzu, verdünnt mit Wasser und erhitzt bis zum Sieden. Nach dem Erkalten wird der ungelöst gebliebene Borstickstoff durch wiederholtes Decantiren mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen²⁾, bis Calcium und Phosphorsäure nicht mehr nachweisbar sind, auf ein Filter gebracht und mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis zur Entfernung der Salzsäure. Dann streicht man den Rückstand auf eine Thonplatte und bringt ihn schliesslich zum vollständigen Trocknen in einen Vacuumexsiccator. Die Anwendung von Wärme bei dem Trocknen des Borstickstoffs ist zu vermeiden, weil er sonst eine starke Zersetzung erleidet. Nach diesem Verfahren erhält man 80—90 pCt. der angewandten Borsäure in Form von Borstickstoff.

Der auf diese Weise erhaltene Borstickstoff ist ein weisses, nicht schmelzbares, amorphes, mehr oder weniger voluminöses Pulver. Er leuchtet in dem Rande der Gasflamme mit hellem, grünlichem Licht. Ein grösserer Gehalt an Borsäure verhindert das Leuchten. Manchmal wird der Borstickstoff in Form einer farblosen Gallerte erhalten, die beim Eintrocknen eine harte, spröde Masse liefert. Es ist dies namentlich der Fall, wenn man die Umsetzung bei möglichst niedriger Temperatur bewirkt. Dieser Borstickstoff ist sehr reactionsfähig, er wird z. B. schon durch concentrirte, kochende Kalilauge in kurzer Zeit zersetzt. Ein noch reactionsfähigeres Product, das schon durch kochendes Wasser leicht zersetzt wird, erhielten Alfred Stock und Martin Blix³⁾ bei dem Erhitzen von Borimid und Borimidchlorhydrat.

In Wasser ist der Borstickstoff unlöslich, zersetzt sich aber langsam damit beim Kochen. Jedoch auch schon bei gewöhnlicher Temperatur erleidet er durch Wasser eine, wenn auch geringe Zersetzung. Es geht dies daraus hervor, dass feuchter Borstickstoff beim

¹⁾ Wir benutzten einen Gasgebläseofen von Gebrüder Muencke (Berlin N.W.), mit dem Temperaturen von 1200—1400° mit Leichtigkeit erreicht werden.

²⁾ Das Auswaschen mit salzsäurehaltigem Wasser ist erforderlich, weil der Borstickstoff sonst durch das Filter geht.

³⁾ Diese Berichte 34, 3044 [1901].

Aufbewahren in verschlossenen Gefässen beim Oeffnen einen deutlichen Ammoniakgeruch bemerken lässt. Dieser Umstand erklärt die Schwierigkeit der Reindarstellung des Borstickstoffs; denn wenn er auch durch fortgesetztes Auswaschen ziemlich vollständig von Borsäure befreit wird, so muss er sich beim Trocknen, da dies nicht momentan geschehen kann, durch die längere Berührung mit Wasser wieder mit Borsäure anreichern. Es zeigte sich, dass der rasch bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum getrocknete Borstickstoff am wenigsten Borsäure enthielt. Der Stickstoffgehalt der auf verschiedene Weise getrockneten Proben schwankte zwischen 47.6—53.8 pCt. Ein borsäurefreies Product ist, wie es scheint, das oben erwähnte von Alfred Stock und Martin Blix. Dieselben fanden 55.6 pCt. Stickstoff.

Wir versuchten zunächst durch nochmaliges Glühen des borsäurehaltigen Borstickstoffs im Ammoniakstrom, das Product borsäurefrei zu erhalten, was jedoch nicht gelang. Auch durch Extrahiren mit Methyl- und Aethyl-Alkohol konnte kein borsäurefreies Product gewonnen werden. Es wurde zwar Borsäure ausgezogen, es gelang aber nicht, den Alkohol ohne Zersetzung des Präparates wieder vollständig zu entfernen.

Ausser den von Balmain¹⁾, Woehler²⁾ und Darmstadt³⁾ mitgetheilten Eigenschaften des Borstickstoffs haben wir noch folgende beobachtet. Beim Erhitzen des Borstickstoffs in Schwefeldioxyd findet eine geringe Reduction des Gases unter Schwefelabscheidung statt. Auch Kohlendioxyd wird, entgegen den Angaben von Woehler, theilweise zu Kohlenoxyd reducirt. In beiden Fällen verhindert die Bildung des Bortrioxyds eine vollständige Umsetzung. Beim Erhitzen des Borstickstoffs mit Natriumfluorid und überschüssiger concentrirter Schwefelsäure erfolgt eine vollständige Umsetzung unter Bildung von Ammoniumsulfat und flüchtigem Borfluorid. Ausser den schon von Woehler untersuchten Oxyden (Bleioxyd, Kupferoxyd und Quecksilberoxyd), werden auch Arsen-trioxyd, Antimonoxyd, Wismuthoxyd und Cadmiumoxyd beim Schmelzen mit Borstickstoff zu Metall reducirt, unter gleichzeitiger Bildung von Borat und Stickoxyd. Arsen-trioxyd und Cadmiumoxyd liefern hierbei einen Metallspiegel. Andere Oxyde, wie z. B. Zinkoxyd und Eisenoxyd, werden nicht reducirt. Eine theilweise Reduction erleiden Molybdäntrioxyd (zu niederem, blauem Oxyd) und Chromtrioxyd (zu Chromoxyd). Beim Zusammenschmelzen von überschüssigem Borstickstoff mit Sulfaten (namentlich der Alkalien) findet eine Reduction zu Schwefelmetall statt. Bei

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 27, 422 [1842]; 30, 14 [1843]; 32, 494 [1844].

²⁾ Ann. d. Chem. 74, 71 [1850].

³⁾ Inaug.-Diss., Göttingen 1869.

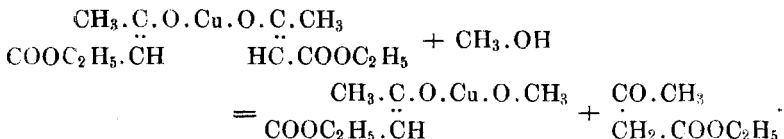
dem vorsichtigen Zusammenschmelzen von Borstickstoff mit Natriumsuperoxyd erfolgt eine Oxydation zu Borat und Nitrat. Trägt man jedoch Borstickstoff in geschmolzenes Natriumsuperoxyd ein, so wird derselbe unter Feuererscheinung oxydirt. Hierbei entsteht unter Entweichen von Stickstoff nur Borat.

79. Wilhelm Wislicenus und Willi Stoeber:
Ueber die Einwirkung von Methylalkohol auf Salze schwacher Säuren.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 29. Januar 1902.)

Vor einigen Jahren ist ein »basisches Methylat« des Kupferacetessigesters beschrieben worden¹⁾, welches sich durch seine blaue Farbe und geringere Löslichkeit von der bekannten grünen Kupferverbindung unterscheidet. Die Bildungsweise des neuen Körpers ist von einigem Interesse: er entsteht beim Lösen des gewöhnlichen Kupferacetessigesters in einer grösseren Menge von wasserfreiem Methylalkohol unter Abspaltung der Hälfte des Esters:



Dieser Vorgang stellt sich als Zerlegung eines Salzes durch Alkohol dar, welche in ihrem Resultate der Bildung schwer löslicher, basischer Salze durch die »hydrolysirende« Wirkung des Wassers analog ist. Man kann also von einer »alkoholytischen Spaltung« des Kupferacetessigesters sprechen. Der Eintritt eine »Alkoholyse« in alkoholischen Lösungen von Salzen mit schwacher Basis und Säure lässt sich übrigens aus der Theorie der Hydrolyse von Arrhenius und der bekannten Leitfähigkeit der Alkohole unmittelbar folgern, wie dies auch Ley²⁾ schon gethan hat, allerdings ohne die obige Bezeichnung vorzuschlagen. Wir stehen nicht an, dies zu thun, da sich in dem erwähnten Falle die Reaction — wenn auch bisher nur qualitativ durch ihr chemisches Endergebniss (die Bildung basischer Methylate) — experimentell hat nachweisen lassen.

Nachdem auch die Spaltung des Kupferbenzoylessigesters³⁾ durch Methylalkohol und des Kupferformylphenyl-

¹⁾ W. Wislicenus, diese Berichte 31, 3151 [1898].

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 30, 202 [1899].

³⁾ a. a. O.