

Über Polyborate in wäßriger Lösung.

VON ARTHUR ROSENHEIM UND FELIX LEYSER.¹⁾

(Zur Kenntnis der Iso- und Heteropolysäuren. XVII. Mitteilung.)

Mit 4 Figuren im Text.

Die Tellursäure, Antimonsäure, Perjodsäure, Bleisäure, Zinnsäure und ihre Alkalisalze waren unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt Gegenstände eingehender Untersuchungen von A. ROSENHEIM und seinen Schülern.²⁾ Sie zeigen teils in größerem, teils in geringerem Maße halbkolloidale Eigenschaften. Dieser Charakter tritt besonders bei einigen Salzen hervor; sie sind zwar deutlich kristallisiert, haben aber absorptive Eigenschaften, wodurch ihre Zusammensetzung, von der Konzentration der Mutterlauge beeinflußt, nicht auf rationale chemische Formeln stimmt. Die bisher untersuchten Säuren, die sich alle von Elementen mit hohem Atomgewicht ableiten, haben, abgesehen von der Perjodsäure, zwei Eigenschaften gemeinsam: äußerst geringe Azidität und die Fähigkeit, selbst als Kolloide aufzutreten. Um ein Urteil darüber zu gewinnen, ob die erste dieser Eigenschaften nicht schon eine hinreichende Bedingung für die zweite sei, wurde die vorliegende Untersuchung über die Borsäure und Borate angestellt.

Die Vermutung, daß die Schwäche der Säuren wesentlich ist für die erwähnten Erscheinungen, erscheint sehr berechtigt, wenn man unter diesem Gesichtspunkt die Fettsäurereihe betrachtet. Die höheren Glieder sind, besonders in ihren Alkalisalzen, den Seifen, ausgesprochene Kolloide. Mit abnehmender Kohlenstoffzahl

¹⁾ Inaug.-Diss. von F. LEYSER (Manuskript), Berlin 1921.

²⁾ G. JANDER, *Kolloid-Zeitschr.* 22 (1918), 23; 23 (1918), 122; E. LOEWENTHAL, *Kolloid-Zeitschr.* 25 (1919), 53; H. ZOCHER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 112 (1920), 1.

steigt die Azidität und dementsprechend tritt der kolloidale Charakter zurück, aber immerhin besitzen auch die niedrigsten Glieder, Propionsäure, Essigsäure, noch die Fähigkeit, assoziierte Moleküle zu bilden.

Die Borsäure ist eine sehr schwache Säure, ihre Dissoziationskonstante beträgt nach WALKER¹⁾ $1,7 \cdot 10^{-9}$ bei 18°. Auch sie hat die Fähigkeit, in wäßriger Lösung zu größeren Molekülen zusammenzutreten. Qualitativ haben dies KAHLENBERG und SCHREINER²⁾ durch Gefrierpunktmessungen gezeigt. Mehr quantitativ geht auf diese Frage F. AUERBACH³⁾ ein. Er kommt zu dem Ergebnis, daß sich durchschnittlich 5 Borsäurereste zu einem Anion vereinigen, doch stellt die Zahl 5 nur einen Durchschnittswert dar, kann also das arithmetische Mittel von Assoziationen sein, die teils mehr, teils weniger als 5 Einzelmoleküle enthalten. Daß in der Literatur eine sehr große Zahl von Boraten verzeichnet ist, in denen das Verhältnis von Basis zu Säure die verschiedensten Werte annimmt, und die in vielen Beziehungen vorhandene große Ähnlichkeit mit der Kieselsäure, dem Urtyp eines anorganischen Kolloids spricht ebenfalls für die Wahrscheinlichkeit, daß bei der Borsäure ähnliche Vorgänge eine Rolle spielen wie bei den oben genannten Säuren.

Demgegenüber geht aber aus den Untersuchungen, die DUKELSKI⁴⁾ über die Gleichgewichte zwischen Borsäure—Wasser einerseits und Kalium-, Natrium- und Lithiumhydroxyd andererseits angestellt hat, die Existenz nur weniger wohlcharakterisierter Typen von Alkaliboraten in wäßrigen Lösungen hervor. Es sei schon hier vorausgeschickt, daß die vorliegende Untersuchung durchaus die Resultate von DUKELSKI bestätigt. Kolloidale Eigenschaften der Borsäure und der untersuchten Alkaliborate konnten mit Bestimmtheit nicht nachgewiesen werden. Andererseits wurde versucht, die Borate und die Säuren, von denen sie sich ableiten, mit anderen typischen Isopolysalzen und Säuren in Beziehung zu setzen. Es war jedoch bisher nicht möglich, die Polyborate auf ähnliche mit der WERNERschen Theorie in Einklang stehende Konstitutionsformeln zurückzuführen, wie sie sich z. B. bei den Polywolframaten, Polymolybdänaten usw. bewährt haben.

¹⁾ WALKER und CORMACK, *Z. f. physik. Chem.* **32** (1900), 137.

²⁾ KAHLENBERG und SCHREINER, *Z. f. physik. Chem.* **20** (1896), 547.

³⁾ F. AUERBACH, *Z. anorg. Chem.* **37** (1903), 353.

⁴⁾ DUKELSKI, *Z. anorg. Chem.* **50** (1906), 38; **54** (1907), 45.

I. Zur analytischen Bestimmung der Borsäure.

a) Versuche zur polarimetrischen Bestimmung der Borsäure.

Die gewichtsanalytische Bestimmung der Borsäure ist umständlich und nicht überall anwendbar.¹⁾ Auch die maßanalytischen Methoden sind, wegen der geringen Azidität der Borsäure, nicht ohne Schwierigkeiten, und die Angaben über die zweckmäßigste Arbeitsweise widersprechen sich zum Teil. So lag es nahe, wenn möglich, ein auf anderen spezifischen Eigenschaften der Borsäure oder ihrer Salze beruhendes Bestimmungsverfahren zu suchen. Diese Möglichkeit bot sich in der Eigenschaft der Borsäure, die optische Aktivität hydroxylhaltiger Körper zu modifizieren. Im Zusammenhang mit Untersuchungen über das Rotationsvermögen hat HÄDRICH²⁾, das optische Verhalten der Boryltartrate untersucht und insbesondere die Abhängigkeit der spezifischen Drehung von der Konzentration festgestellt. Weiter ausgebaut wurden diese Untersuchungen durch eine Arbeit von GROSSMANN und WIENEKE.³⁾ Bei ihren Versuchen wechselten sie nicht nur die Temperatur und die Konzentration der Lösungen, sondern sie untersuchten auch Lösungen, die Borsäure und Weinsäure in verschiedenen Molarverhältnissen enthielten. Außerdem studierten sie auch die Einwirkung der Borsäure auf neutrale und saure Tartrate und ebenso auf Äpfelsäure und ihre Salze. Aus ihren Untersuchungen geht mit Sicherheit die Existenz mindestens einer komplexen Borylweinsäure hervor. Diese Säure ist stark dissoziiert, aber ihr Anion ist zum Teil sekundär weiter gespalten in freie Borsäure und das Weinsäureanion. In der Lösung sind also im Gleichgewicht miteinander

1. undissoziierte Weinsäure,
2. freie Borsäure,
3. Wasserstoffionen,
4. Weinsäureanionen (ev. 1- u. 2-säurige),
5. undissoziierte Borylweinsäure,
6. Borylweinsäureanionen.

Die Flüssigkeit enthält also mindestens vier optisch aktive Körper mit verschiedenen Rotationsvermögen. Trotzdem schien folgendes Verfahren aussichtsreich:

¹⁾ THADDEEFF, *Z. analyt. Chem.* **36** (1897), 568; F. MYLIUS, *Ber.* **37**, I, 397; COPAUX et BOITEAU, *Bull. soc. chem.* [4] **5** (1909), 217.

²⁾ *Z. f. physik. Chem.* **12** (1893), 476.

³⁾ L. WIENEKE, Inaug. Diss. Münster i. W. 1905.

Nimmt man Weinsäurelösung von stets gleichhoher Gesamtkonzentration und fügt dazu nur geringe Mengen von Borsäure, so ist die Konzentration an den unter 1. und 4. genannten optisch aktiven Körpern nahezu ebenso groß wie in der borsäurefreien Lösung, und die Konzentration an 5. ist praktisch Null, da die entstandene Säure wegen der großen Verdünnung völlig dissoziiert sein wird. Der Borsäurezusatz hat also meßbar nur eine Konzentrationsänderung an einem optisch aktiven Bestandteil, dem Borylweinsäureanion zur Folge. Dieses Ion hat aber von den nebeneinander vorhandenen das bei weiten größte Drehungsvermögen, und seine Entstehung, die bei geringem Borsäurezusatz diesem letzteren proportional verläuft, wird dadurch mit großer Empfindlichkeit kenntlich.¹⁾

Um diese Überlegungen zunächst annähernd auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wurden folgende Versuche angestellt:

Als Apparat diente ein gewöhnlicher LIPPICHSCHER Halbschattenapparat mit einem 2,2 dm-Rohr, dessen Nonius 1' abzulesen gestattet.

Weinsäure. Es wurde stets dieselbe reine Säure — Aschengehalt 0,61% — angewandt.

Borsäure. Die Säure wurde durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigt und in lufttrockenem Zustand angewandt.

Als Lichtquelle diente eine Natriumflamme, die durch Verdampfen von NaCl auf einem Platinlöffel in der Flamme eines möglichst starken Brenners erzeugt wurde.

Die Temperatur war bei allen Versuchen 18—20°.

Arbeitsweise. Es wurde eine Lösung von 35,518 g Weinsäure in 250 ccm (n/1) und eine Lösung von 1,549 g Borsäure (n/10) in 250 ccm hergestellt.

10 ccm der Weinsäurelösung wurden in einem 25 ccm-Meßkölbchen mit 0, 1, 2, . . . 9, 10, 12,5 und 15 ccm Borsäurelösung versetzt und eventuell mit destilliertem Wasser aufgefüllt.

Mit dieser Lösung wurde das Beobachtungsrohr von 2,2 dm Länge nach mehrfachem Vorspülen gefüllt.

¹⁾ Bereits in den *Proc. Chem. Soc.* vom Jahre 1899 findet sich eine Angabe von A. WINTHER-BLYTH über eine polarimetrische Bestimmung der Borsäure. Er destilliert die Borsäure aus ihren Verbindungen mit Methylalkohol ab, mischt mit einer methylalkoholischen Lösung von 3 g Weinsäure, füllt auf 20 ccm auf und beobachtet bei Konzentrationen von 0,05—1,03% im 5 dm-Rohr. Es wird die spezifische Drehung, bezogen auf den konstanten Weinsäuregehalt, berechnet. Seine Tabellen reichen von 0,05—3%.

Versuchsreihe I. In der folgenden Tabelle bedeutet a die Anzahl mg H_3BO_3 in 10 ccm der untersuchten Lösung und Δa die Zunahme des Drehungswinkels gegenüber borsäurefreier Weinsäure. Jede Beobachtung wurde durch mehrfache Ablesungen in Zwischenräumen von einigen Minuten sichergestellt.

$a = 2,5$	$\Delta a = 0,10^0$	$\Delta a/a = 0,039^0$
5,1	0,22	0,043
7,6	0,28	0,037
10,1	0,47	0,046
12,7	0,58	0,046
15,2	0,68	0,045
17,7	0,70	0,039
20,3	0,80	0,040
22,8	0,83	0,036
25,4	0,88	0,035
31,7	1,13	0,036
38,0	1,27	0,042

Die untersuchten Lösungen enthielten 0,4 Mol Weinsäure im Liter.

Versuchsreihe II. Wie Reihe I, nur daß auf 20 ccm verdünnt wurde und mithin die Lösung 0,5 Mol Weinsäure im Liter enthielt.

$a = 3,2$	$\Delta a = 0,12$	$\Delta a/a = 0,038$
6,3	0,23	0,036
9,5	0,33	0,035
12,7	0,55	0,043
19,0	0,85	0,045
25,4	1,10	0,043
28,5	1,17	0,041
31,7	1,35	0,043

Versuchsreihe III. An Stelle der Weinsäurelösung wurde eine Lösung von 1 Mol = 282,5 g Seignettesalz im Liter angewandt.

$a = 3,2$	$\Delta a = 0,17$	$\Delta a/a = 0,053$
7,2	0,27	0,034
15,9	0,35	0,022
31,7	0,60	0,019

Bei diesen Vorversuchen zeigen die Werte von Tabelle I und II, daß bei Anwendung eines Überschusses von Weinsäure unabhängig von geringen Konzentrationsverschiedenheiten derselben die Drehungsänderung durch Zusatz von Borsäure $\Delta a/a$ sehr angenähert konstant verläuft. Die Weinsäure läßt sich, wie Tabelle III zeigt, nicht durch neutrales Tartrat ersetzen.

Für die weiteren genauen Messungsreihen wurde ein großer LANDOLT-LIPPICHSCHER Polarisationsapparat mit dreiteiligem Gesichtsfeld verwendet mit einem Teilkreis mit Teilung in $1/5^0$,

dessen Nonius $0\ 01^{\circ}$ anzeigte. Alle folgenden Bestimmungen wurden bei sonst unveränderter Arbeitsweise mit diesem Apparat ausgeführt.

Beobachtungsrohr: 2 2 dm.

Meßkölbchen: 20 ccm.

Versuchsreihe IV.

$a = 2,30$	$\Delta a = 0,11$	$\Delta a/a = 0,0460$
3,93	0,18	0,0458
4,56	0,21	0,0461
6,2	0,27	0,0435
8,06	0,36	0,0447
9,3	0,38	0,0409
11,16	0,52	0,0466
12,4	0,54	0,0435
15,50	0,67	Im Mittel 0,0435
15,50		
15,50		
18,6	0,81	0,0435
21,7	0,92	0,0424
22,94	0,95	0,0414
24,8	1,03	0,0414
27,9	1,14	0,0409
28,21	1,18	0,0428
31,00	1,27	Im Mitte 0,0410
31,00		
31,00		

Die Fig. 1 gibt diese Tabelle in graphischer Darstellung. Δa als Ordinate, a als Abszisse.

Fig. II stellt die Werte von $\Delta a/a$ in ihrer Abhängigkeit von Δa graphisch dar. Zieht man die Verbindungsgerade durch die beiden mehrfach und genau bestimmten Punkte für $\Delta a = 0,67^{\circ}$ und $1,27^{\circ}$, so schneidet diese die Ordinate bei dem Wert $0,0463$. $\Delta a/a$ wird also dargestellt durch die Gleichung: $\Delta a/a = 0,0463 + k\Delta a$, wo k gleich dem Richtungsfaktor jener Geraden zu setzen ist, d. h.

$$k = \frac{\Delta a_2/a_2 - \Delta a_1/a_1}{\Delta a_2 - \Delta a_1} \quad \begin{array}{l} \Delta a_1 = 0,67 \\ a_1 = 15,5 \\ \Delta a_2 = 1,27 \\ a_2 = 31,0 \end{array}$$

$$= -0,0042$$

Dann ist $\Delta a/a = 0,0463 - 0,0042 \cdot \Delta a$, oder, zur Berechnung der gesuchten Anzahl mg Borsäure in 10 ccm der im Polarisationsapparat untersuchten Lösung:

$$a = \Delta a : (0,0463 - 0,0042 \cdot \Delta a).$$

Bequemer erhält man a einfach durch Ablesen aus der graphischen Skizze.

Da man bis auf $0,01^\circ$ genau ablesen und auch beobachten kann, ist die Fehlergrenze, bezogen auf Borsäure, $0,25$ mg, in 10 cm bei Konzentrationen bis zu 30 mg und darüber. Jedenfalls ist hiernach die polarimetrische Bestimmungsmethode gut anwendbar, und besonders für die Bestimmung der Borsäure in verdünnteren Lösungen, die maÑanalytisch schwer genau bestimmbar sind, zu empfehlen.

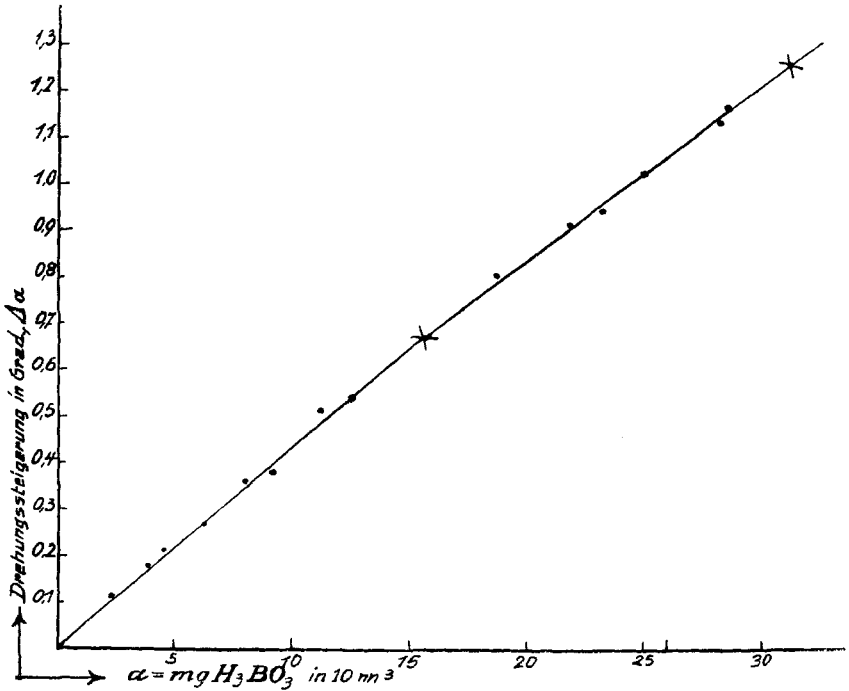


Fig. 1.

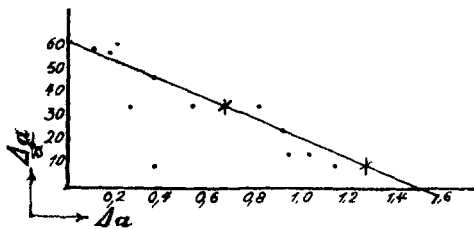


Fig. 2.

Je eine Versuchsreihe mit einer konzentrierteren und einer verdünnteren Weinsäurelösung gemacht, ergaben folgende Werte.

Versuchsreihe V mit 1,4 n-Weinsäure.

$a = 8,37$	$\Delta a = 0,40$	$\Delta a/a = 0,0478$
15,81	0,80	0,0506
26,66	1,20	0,0484

Versuchsreihe VI. Ebenso mit 0,7 n-Weinsäure.

$a = 8,52$	$\Delta a = 0,23$	$\Delta a/a = 0,0371$
15,03	0,50	0,0333
18,60	0,61	0,0328
29,76	0,85	0,0286

Daß, wie diese Versuche bestätigen, bei steigender Weinsäurekonzentration die durch die gleiche Borsäuremenge bewirkte Drehungssteigerung wächst, erklärt sich aus dem oben geschilderten Gleichgewichtsverhältnissen. Je größer der Weinsäureüberschuß ist, desto mehr wird die Hydrolyse der Borylweinsäure zurückgedrängt. Die Versuchsreihe VI zeigt auch noch, wie in verdünnteren Weinsäurelösungen bei zunehmenden Borsäuremengen die bewirkte Drehungssteigerung erheblich von der Proportionalität abweicht. Immerhin sind die Werte für 0,7, 1,0 und 1,4 n-Weinsäure nicht so sehr voneinander verschieden, daß man bei der Herstellung der Normalweinsäurelösungen besonders große Sorgfalt anwenden müßte. Eine Abweichung von der Normalität um 1% verschiebt den Faktor $\Delta a/a$ um 0,0002, d. h. ca. um $\frac{1}{2}\%$.

War dies Verfahren allgemein anwendbar, so konnte bei Untersuchungen von Boraten, speziell von Alkaliboraten, der Basengehalt zuerst durch Titration mit einer Mineralsäure unter Anwendung von Methylorange ermittelt werden und dann in der so erhaltenen Lösung die Borsäure polarimetrisch bestimmt werden. Es fragte sich nur, ob die bei der Titration entstandenen Neutralsalze nicht die Drehungssteigerung der Weinsäurelösungen durch Borsäure beeinflussen.

Die folgenden Versuchsreihen zeigten nun, daß dies tatsächlich der Fall ist, und daß die Lösungen verschiedener Natriumsalze das Drehungsvermögen der Weinsäure und auch der Borylweinsäure ganz verschiedenartig beeinflussen.

Natriumchlorid vermindert das Drehungsvermögen einer Weinsäurelösung.

Versuchsreihe VII. Zu je 10 ccm n/1-Weinsäurelösung wurden steigende Mengen einer Natriumchloridlösung gegeben, die 121,6 g NaCl im Liter enthielt, im Meßkölbchen auf 20 ccm aufgefüllt und im 2,2 dm-Rohr beobachtet. b ist die Anzahl mg NaCl in 10 ccm.

α der beobachtete Winkel. $\delta\alpha$ die Differenz der einzelnen gemessenen Winkel gegen den Drehungswinkel bei reiner Weinsäure.

$b = 54$	$\delta\alpha = -0,05^{\circ}$	$-\frac{\delta\alpha}{b} = 0,0009$
90	- 0,07	0,0008
177	- 0,16	0,0009
187	- 0,16	0,0009
266	- 0,21	0,0008
302	- 0,34	0,0011
393	- 0,43	0,0011
428	- 0,41	0,0010
477	- 0,51	0,0011
519	- 0,53	0,0010
575	- 0,55	0,0010
586	- 0,61	0,0010

Hieraus folgt im Mittel $\delta\alpha = -0,0009002 b$. Es dürfte in allen Fällen genügen, $\delta\alpha$ mit $-0,01^{\circ}$ für je 10 mg NaCl pro 10 ccm in Rechnung zu setzen.

Dieser Faktor wurde nun bei den folgenden Versuchsreihen VIII und IX in Rechnung gesetzt.

Versuchsreihe VIII. Zu einer Lösung vom bekannten Borsäuregehalt wurde nach Zusatz von n-Weinsäurelösung eine bekannte Menge von Natriumchloridlösung gegeben und das Drehungsvermögen bestimmt. b ist die Anzahl mg NaCl in 10 ccm. $\delta\alpha$ ist aus b nach Versuchsreihe VII berechnet. $\Delta\alpha$ ist die beobachtete Steigerung $\Delta'\alpha = \Delta\alpha - \delta\alpha$. a' ist der aus $\Delta'\alpha$ berechnete Gehalt an $H_3B_3O_3$ in mg. a ist die angewandte Menge H_3BO_3 in mg in 10 ccm.

$b = 114$	$\delta\alpha = -0,12^{\circ}$	$\Delta\alpha = +0,73^{\circ}$	$\Delta'\alpha = +0,85^{\circ}$	$a' = 20,2$	$a = 18,9$
406	- 0,41	- 0,03	+ 0,38	8,8	7,8
139	- 0,12	+ 0,69	+ 0,81	19,2	18,0
406	- 0,41	- 0,08	+ 0,33	7,6	6,5
78	- 0,08	+ 0,13	+ 0,21	4,8	4,3
483	- 0,48	- 0,32	+ 0,16	3,7	3,4

Versuchsreihe IX. Versuche mit Borax $Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 10H_2O$. In einer gewogenen Menge Borax wurde in einem 20 ccm-Kölbchen unter Zusatz von Methylorange der Natriumgehalt mit n/10-HCl titriert; dann wurde nach Zusatz von 10 ccm n/1-Weinsäure aufgefüllt und im Polarisationsapparat gemessen. s gibt den Verbrauch an n/10-HCl in ccm an. a den aus s berechneten Gehalt an H_3BO_3 in mg. a' die durch die optische Messung gefundene und nach Reihe VIII berechnete Borsäuremenge.

$s = 4,30$ ccm	$a = 52,1$ mg	$a' = 57,0$ mg
2,70	33,6	35,2
4,20	50,8	52,0
1,40	17,1	17,2
5,60	67,9	68,8

Wie aus diesen Versuchsreihen ersichtlich ist, gibt die polarimetrische Bestimmung auch bei ihrer Anwendung auf Natriumborate zwar keine ganz exakten aber immerhin mitunter brauchbare Resultate. Leider versagt sie aber, wenn man das Alkali der Borate durch andere Säuren als Salzsäure neutralisieren will, da, wie schon oben erwähnt, die verschiedenen Natriumsalze in ihrer Wirkung auf das Drehungsvermögen des Weinsäureanions sowohl wie des Borylweinsäureanions sich vollständig voneinander unterscheiden.

Natriumsulfatlösung erhöht das Drehungsvermögen des Borylweinsäureanions.

Versuchsreihe X. Zu je 10 ccm n/1-Weinsäure wurden 2,72, 4,70 und 7,05 ccm Borsäurelösung gegeben und mit n-Natriumsulfatlösung auf 20 ccm aufgefüllt. a ist der Gehalt an H_3BO_3 in mg in 10 ccm, Δa die beobachtete Drehungssteigerung, $\Delta'a$ die aus a aus Fig. 1 abgelesene.

$a = 8,4$	$\Delta a = 0,52^\circ$	$\Delta'a = 0,36^\circ$	$\Delta a - \Delta'a = + 0,16^\circ$
14,6	0,75	0,63	+ 0,12
21,8	1,08	0,91	+ 0,17

Natriumnitratlösung vermindert dagegen das Drehungsvermögen sowohl von Weinsäure- als auch von Borylweinsäurelösungen. Dieser Einfluß ist so stark, daß durch Zusatz einer konzentrierten Natriumnitratlösung zur Weinsäurelösung eine Umkehrung der Rechtsdrehung der Lösung in Linksdrehung herbeigeführt werden kann.

Hiernach ist die Anwendungsmöglichkeit der polarimetrischen Methode zur Borsäurebestimmung höchstens eine sehr beschränkte. Sie kann nach den vorliegenden Versuchen nur bei Lösungen gebraucht werden, die neben Borsäure noch Natriumchlorid enthalten, für andere Beimengung müßte jedesmal erst der Einfluß derselben auf die Drehungsänderung der Weinsäure durch Borsäure durch besondere Versuchsreihen festgestellt werden.

b) Alkalimetrische Bestimmung von Borsäure und Boraten.

Von allgemeiner Anwendbarkeit ist die schon vielfach erprobte alkalimetrische Bestimmung von Boraten¹⁾, nach der in Alkali oder Erdalkaliboraten erst der gesamte Basisgehalt durch Titration mit Salzsäure unter Anwendung von Methylorange als Indikator er-

¹⁾ Vgl. u. a. L. C. JONES, *Z. anorg. Chem.* **20** (1899), 212; W. HERZ, *Z. anorg. Chem.* **33** (1903), 353; H. COPEAUX und G. BOITEAU, *Bull. soc. chim.* [4] **5** (1909), 217 usw.

mittelt wird. Zu der erhaltenen neutralen Lösung wird dann ein Überschuß von Glycerin oder Mannit gesetzt und die entstandene starke einbasische Glycerin- bzw. Mannitborsäure unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator mit Alkali titriert. Dieses Verfahren gibt besonders bei Anwendung von chemisch reinem Mannit ausgezeichnete Resultate, wenn in nicht zu verdünnter Lösung titriert wird, und wenn man die Maßflüssigkeiten mit Borax einstellt, worauf schon ausführlich M. DUKELSKI¹⁾ hinweist. Es empfiehlt sich folgende Arbeitsweise.

Das Alkaliborat wird in einem Kölbchen in möglichst wenig Wasser gelöst, gegen Methylorange mit n/10-Salzsäure auf schwach rosa titriert, aufgeköcht und nach Zusatz von Phenolphthalein mit n/10-Natronlauge bis zur intensiven Rotfärbung versetzt. Dann wird Mannit (ca. 0,5 g) in fester Form oder in konzentrierter Lösung hinzugesetzt und abwechselnd mit dem Zusatz von Lauge und Mannit fortgeföhren bis die Rotfärbung auf Zusatz von Mannit nicht mehr verschwindet. Gegen Ende der Titration darf die Lauge natürlich nur tropfenweise zugegeben werden. Enthält die Probe mehr Borsäure als ungefähr 20 ccm Lauge entspricht, oder überschreitet das Volumen nach der Neutralisation mit Salzsäure ca. 50 ccm, so wird die mit Salzsäure neutralisierte Lösung in einen Meßkolben von passender Größe gespült, und die Bestimmung der Borsäure mit einem geeigneten Teil der Lösung ausgeführt.

Folgende Analysendaten geben ein Bild von der so erreichten Genauigkeit.

Natriumpentaborat.

0,1182 g des Salzes verbrauchten 4,18 ccm n/10 HCl und 19,55 ccm n/10-NaOH.

Hieraus:		Berechnet für $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Na_2O	10,56%	10,47%
B_2O_3	59,11	59,12
H_2O	30,33%	30,41%

Borsäure.

12,4740 g reine, mehrfach umkristallisierte, lufttrockene Säure wurde in Wasser gelöst und die Lösung auf 500 ccm aufgefüllt. 5 ccm hiervon verbrauchten 20,13 ccm n/10-NaOH. Hieraus folgt ein Gehalt von 12,47 g in 500 ccm.

Kaliummonoborat.

0,6972 g Substanz verbrauchten 44,53 ccm n/10-HCl. Lösung auf 100 ccm aufgefüllt und in 25 ccm die Borsäure bestimmt. Verbrauch: 11,15 ccm n/10-NaOH.

Gefunden:		Berechnet für $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
K_2O	30,08%	30,56%
B_2O_3	22,38	22,71

¹⁾ Z. anorg. Chem. 50 (1906), 40.

1,3667 g desselben Präparates wurden zur Aufnahme einer Entwässerungskurve benutzt. Der Rückstand wurde gelöst, im Meßkolben auf 100 ccm aufgefüllt und hiervon 20 ccm analysiert. Verbrauch: 17,46 ccm $n/10$ -HCl und 17,42 ccm $n/10$ -NaOH.

Gefunden: 30,10% K_2O 22,30% B_2O_3 .

Kaliumpentaborat.

0,3642 g bzw. 0,5742 g verbrauchten 12,52 bzw. 19,72 ccm $n/10$ -HCl. Nach dem Auffüllen auf 50 ccm verbrauchten 10 ccm 12,42 bzw. 19,63 ccm $n/10$ -NaOH.

	Gefunden:		Berechnet für $K_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 8H_2O$
K_2O	16,19%	16,18%	16,01%
B_2O_3	59,69	59,81	59,49
H_2O	24,12%	24,01%	24,50%

Zum qualitativen Nachweis freier Borsäure neben Boraten erhitzt man eine Probe des trockenen Salzes mit 2—3 ccm wasserfreiem Aceton einige Minuten zum Sieden und filtriert durch ein trockenes Filter. Das Filtrat läßt man auf einem Uhrglase verdunsten, befeuchtet nach dem Erkalten mit einigen Tropfen Methylnalkohol und zündet an. Die Grünfärbung der Flamme erweist die Anwesenheit von freier Borsäure. Die Empfindlichkeit der Reaktion prüft man leicht durch einige Parallelversuche mit reinem Borax und einem Gemisch von Borax mit wenig Borsäure.

II. Gleichgewicht im System: $Na_2O-B_2O_3-H_2O$ bei 0° .

DUKELSKI¹⁾ hat durch seine Untersuchungen über die Gleichgewichte zwischen den Oxyden des Kaliums, Natriums und Lithiums und der Borsäure in wäßrigen Lösungen festgestellt, daß bei 30° nur die Salze mit dem Molekularverhältnis Basis: Säure = 1:1, 1:2 und 1:5 stabil sind. U. SBORGI und F. MECACCI²⁾ haben in den Systemen: $Na_2O-B_2O_3-H_2O$ und $(NH_4)_2O-B_2O_3-H_2O$ bei 60° die Verbindungen erhalten: $Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 5H_2O$, $Na_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 10H_2O$, $(NH_4)_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 4H_2O$, $(NH_4)_2O \cdot 4B_2O_3 \cdot 6H_2O$, $(NH_4)_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 8H_2O$. Da die Borate als Salze einer schwachen Säure gegen hydrolytische Einflüsse empfindlich sind, ist von vornherein anzunehmen, daß bei höherer Temperatur Salze anderer, speziell saurerer Zusammensetzung nicht existieren.²⁾ Dagegen war diese Möglichkeit für niedrigerere Temperaturen offen. Es wurde daher zunächst eine Untersuchung des Gleichgewichts im System: $Na_2O-B_2O_3-H_2O$ bei 0° ausgeführt.

¹⁾ l. c.

²⁾ *Atti R. Accad. d. Linc.* [5] 24 I, 443; *Zentralbl.* (1915) II, 65; *Atti R. Accad. d. Linc.* [5] 25 II, 455; *Zentralbl.* (1916) I, 1009.

In ein DEWAR-Gefäß mit schmelzendem Eis wurde ein, durch einen Korken möglichst dicht verschlossenes (zur Vermeidung von Störungen durch die Kohlensäure der Luft) Gefäß mit elektrisch betriebemem Rührer eingesenkt. Das Gefäß wurde mit mehrfach umkristallisierter reiner Borsäure und Wasser beschickt und kubikzentimeterweise konzentrierte Natronlauge zugegeben. Um sicher jedesmal das Gleichgewicht zu erreichen, wurde vor jeder Untersuchung 1—2 Tage gerührt und dann eine Nacht zum Absetzen des Niederschlages ruhig stehen gelassen. Zur Analyse wurden Proben mit einer mit Wattefilter versehenen Pipette entnommen und in einem Wägeglas gewogen.

Die folgende Tabelle gibt die auf die oben geschilderte Weise vorgenommenen Bestimmungen wieder. Die Zahlen bedeuten Gramme NaOH bzw. H_3BO_3 in 1000 g Lösung. Deutlicher lassen sich die Vorgänge noch aus der graphischen Darstellung, Fig. 3, ablesen.

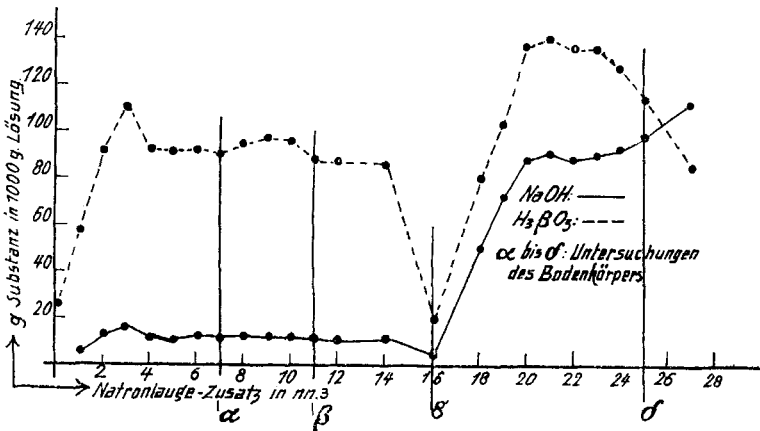
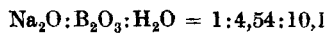


Fig. 3.

Zusatz ccm Natronlauge	g NaOH in 1000 g Lösung	g H_3BO_3 in 1000 g Lösung
—	—	26,0
1	6,39	58,4
2	12,7	92,0
3	16,2	112
4	11,5	93,0
5	11,41	91,3
6	12,29	92,0
7	11,61	89,6

a) Analyse des Bodenkörpers:

11,04%	Na_2O
56,59	B_2O_3
32,37%	H_2O



Zusatz		g NaOH	g H ₂ BO ₃
ccm Natronlauge		in 1000 g Lösung	in 1000 g Lösung
8		12,89	95,46
9		13,68	97,95
10		12,65	96,30
11		10,87	87,84
β) Analyse des Bodenkörpers:			
13,17%	Na ₂ O		
49,67	B ₂ O ₃		
<hr/>			
37,16%	H ₂ O		
		Na ₂ O : B ₂ O ₃ : H ₂ O = 1 : 3,34 : 9,71	
12		10,87	87,22
14		11,00	87,27
16		4,16	19,74
γ) Analyse des Bodenkörpers:			
16,09%	Na ₂ O		
36,50	B ₂ O ₃		
<hr/>			
47,41%	H ₂ O		
		Na ₂ O : B ₂ O ₃ : H ₂ O = 1 : 2,01 : 10,1	
18		51,43	80,59
19		73,49	114,4
20		89,21	137,6
21		91,60	140,7
22		87,94	136,3
23		89,89	136,5
24		92,65	128,3
25		98,45	114,5
δ) Analyse des Bodenkörpers:			
21,76%	Na ₂ O		
24,98	B ₂ O ₃		
<hr/>			
53,26%	H ₂ O		
		Na ₂ O : B ₂ O ₃ : H ₂ O = 1 : 1,02 : 8,42	
27		111,3	83,45

Der Bereich, in dem Borsäure neben Pentaborat existiert, ist, wie schon DUKELSKI angibt, sehr klein, so daß die Konstanz in der Zusammensetzung der Lösung an dieser Stelle nicht hervortritt. Schon bei Punkt 3 der Abszisse ist offenbar nur Pentaborat als Bodenkörper vorhanden. Dann existieren Pentaborat und Biborat als Bodenkörper nebeneinander von Punkt 4—14. Die Unregelmäßigkeit zwischen 7 und 11 ist wohl auf Versuchsfehler, Temperaturschwankung, zurückzuführen. Von Punkt 14—20 besteht der Bodenkörper aus Biborat, von 20—23 aus Biborat und Monoborat nebeneinander und von 23 ab aus Monoborat allein. Diese Schlüsse werden durch gelegentliche Untersuchungen der Bodenkörper — siehe in der Fig. 3 unter α bis δ — erhärtet.

Es existieren also hiernach im System Na₂O—B₂O₃—H₂O auch bei 0° als chemische Individuen nur die Verbindungen Na₂O · B₂O₃ · 8H₂O, Na₂O · 2B₂O₃ · 10H₂O, Na₂O · 5B₂O₃ · 10H₂O.

Das Pentaboratanion ist mithin das höchstmolekulare Polyboratanion, dessen Existenz in wäßrigen Boratlösungen mit Sicherheit nachgewiesen ist. Seine individuellen Eigenschaften sind bisher noch nicht scharf charakterisiert und deswegen wurden zunächst die Bildungsmöglichkeiten und die Reaktionen einer Reihe von Pentaboraten untersucht und mit denen anderer Polyborate verglichen.

III. Über Pentaborate in wäßrigen Lösungen.

1. Natriumpentaborat.

Wurde zur Darstellung des Salzes nach den Angaben von M. DUKELSKI¹⁾ eine wäßrige Lösung, die an B_2O_3 21%ig, an Na_2O 4%ig war, bei 30° im Thermostaten geschüttelt, so trat entweder keine Kristallisation ein oder es bildeten sich nur reichliche Mengen von Borax. Aus konzentrierteren Lösungen jedoch, in denen die Mengenverhältnisse der Komponenten sonst den Vorschriften von DUKELSKI entsprachen, aus einer Lösung von 68 g H_3BO_3 und 13,2 g $NaOH$ in 100 ccm Wasser (1 Mol Na_2O : 3,3 Mol B_2O_3) wurden bei 30° einige große Kristalle erhalten, die durch Zentrifugieren von der Mutterlauge getrennt, folgende Analysenzahlen ergaben:

0,2314 g verbrauchten 7,29 ccm n/10-HCl und 36,87 ccm n/10-NaOH.		
10,00%	Na_2O	
55,77	B_2O_3	$Na_2O : B_2O_3 : H_2O = 1 : 4,94 : 11,8$
34,23%	H_2O	

Es liegt also zweifellos allerdings noch etwas unreines Natriumpentaborat vor.

Beachtenswert ist die Tatsache, daß das Pentaborat aus einer im Vergleich mit seiner Zusammensetzung stark alkalischen Lauge auskristallisiert; dies spricht für die hohe Komplexität des Pentaboratanions. Immerhin ist es vorteilhafter zur Darstellung weniger alkalische Lösungen zu verwenden und mit borsäurereichereren Mischungen zu arbeiten. Dann erhält man das Salz sicherer und in besserer Ausbeute. Sehr gut kristallisiert das Pentaborat aus Mischungen, die auf 1 Mol Na_2O 3,5—3,8 Borsäure enthalten. Arbeitet man, wie oben beschrieben, im Thermostaten, so erhält man gut ausgebildete große Kristalle, die sich durch Zentrifugieren leicht von der Mutterlauge befreien lassen. Von einem so dargestellten Präparat wurden zwei Analysen ausgeführt.

¹⁾ Z. anorg. Chem. 50 (1906), 47.

0,0480 g verbrauchten 1,62 ccm n/10-HCl und 8,03 ccm n/10-NaOH
 0,1182 g „ 4,02 „ n/10-HCl „ 19,95 „ n/10-NaOH

Na_2O	10,47%	10,56%
B_2O_3	58,56%	59,11%
im Mittel: Na_2O 10,52%		
B_2O_3	58,84%	$\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3 = 1:4,95:10,0$
H_2O	30,64%	

berechnet für 1:5:10:10,47% Na_2O und 59,12% B_2O_3 .

Am besten ist die Ausbeute an Pentaborat, wenn man den Borsäuregehalt soweit steigert, daß die ursprüngliche Lösung auf 1 Mol Alkali 5 Mol Borsäure enthält. Es ist keineswegs notwendig, im Thermostaten zu arbeiten. Man erhält bessere Ausbeuten, wenn man die Substanzen in wenig Wasser in der Hitze löst und dann bei Zimmertemperatur kristallisieren läßt. Statt Natriumhydroxyd kann man auch die äquivalente Menge Natriumcarbonat anwenden; man muß dann bis zur Vertreibung der Kohlensäure kochen. Ebenso kristallisiert Pentaborat aus Boraxlösungen, die mit der entsprechenden Menge Borsäure versetzt wurden. 19 g Borax und 18 g Borsäure wurden in 70 g Wasser in der Hitze gelöst. Die nach dem Abkühlen in reichlicher Menge ausgeschiedenen Kristalle werden scharf abgesaugt, auf Ton abgepreßt und lufttrocken analysiert:

0,4417 g verbrauchten 14,97 ccm n/10-HCl und der fünfte Teil hiervon 15,12 ccm n/10-NaOH.

Na_2O	10,51%	$\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:5,04:9,69$
B_2O_3	59,88%	
H_2O	29,61%	

Trotzdem hiernach das Natriumpentaborat leicht zu erhalten ist, verliefen manche Darstellungsversuche ohne ersichtlichen Grund negativ. Bisweilen kristallisieren bei ganz denselben Konzentrationen Borax oder ein Gemisch von Borax mit Borsäure aus. Mitunter erhält man hierbei auch Salze, die etwas mehr als $2\text{B}_2\text{O}_3$ auf $1\text{Na}_2\text{O}$ enthalten. Sie erscheinen unter dem Mikroskop durchaus einheitlich; der Kristalltypus ist der des Borax; doch beobachtet man zuweilen im Polarisationsmikroskop zwischen gekreuzten Nicols sogenannte „Sanduhrstrukturen“, deren Auftreten durch Anwachsen verschiedener Substanzen nach verschiedenen Richtungen erklärt wird. Einmal wurde auch ein Präparat von ganz abweichender Zusammensetzung erhalten.

5,3 g Na_2CO_3 und 31,0 g H_3BO_3 wurden mit ungefähr 40 g Wasser bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung gekocht,

die nach dem Erkalten abgeschiedenen Kristalle wurden scharf abgesaugt und analysiert.

0,2043 g verbrauchten 11,47 ccm n/10-HCl und der fünfte Teil hiervon 7,75 ccm n/10-NaOH.

Hieraus: Na_2O 12,92%
 B_2O_3 49,27%

$\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:3,38:10,1.$

Daß in diesem Falle nicht etwa bloß ein Gemenge von Borax und Borsäure vorlag, wurde, abgesehen von dem mikroskopischen Befund, durch die oben beschriebene Probe auf freie Borsäure erwiesen. Dieses, sowie die erwähnte eigenartige Struktur der Kristalle spricht für die Bildung von Mischkristallen aus Natriumbi- und -pentaborat.

Alle diese Beobachtungen machen es wahrscheinlich, daß das Natriumpentaborat bei gewöhnlicher Temperatur metastabil ist und sich daher häufig der schwerer lösliche Borax ausscheidet. Während Boraxlösungen nach den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN in 100 g Lösung bei 0° nur 1,38 g wasserfreies Salz enthalten, entsprechend einer Normalität bezogen auf 0,5 Na_2O , von 0,137 ergab eine Löslichkeitsbestimmung von Pentaborat durch Schütteln des Salzes mit Wasser bei 0° folgenden Wert:

3,5537 g der bei 0° gesättigten Lauge verbrauchten 11,10 ccm n/10-HCl, d. h. es sind in 100 g Lösung 1,25 g NaOH, entsprechend 9,24 g Natriumpentaborat. Die Normalität ist = 0,31.

2. Kaliumpentaborat.

Das Kaliumpentaborat ist nicht nur das am besten definierte der Alkalipentaborate, sondern überhaupt wohl eine der charakteristischsten Verbindung des Kaliums mit Borsäure. Schon beim Natriumpentaborat wurde darauf hingewiesen, daß die Neigung zur Bildung der Pentaborate so groß ist, daß sie auch aus Lösungen mit verhältnismäßig geringerem Borsäuregehalt auskristallisieren. Beim Kalium läßt sich dies, da das Pentaborat sehr wenig löslich ist, noch viel besser beobachten und weiter verfolgen. Seine Darstellung aus Lösungen, die Kaliumhydroxyd und Borsäure im Molekularverhältnis 1:3 bis 1:5 enthalten, gelingt im Gegensatz zum Natrium immer, und die Ausbeute ist daher auch beim Arbeiten mit borsäureärmeren Lösungen stets eine sehr gute. Die so erhaltenen Präparate sind sehr rein, und lassen sich aus heißem Wasser leicht ohne Zersetzung umkristallisieren.

18 g KOH und 64 g H_3BO_3 — Molekularverhältnis: 1 : 3 — wurden in 45 g Wasser in der Hitze gelöst. Beim Abkühlen kristallisierten 34 g Salz aus. Die Mutterlauge wurde nach der Trennung vom Bodenkörper untersucht. Ein bestimmtes Volumen derselben verbrauchte 8,06 ccm n/10-HCl und 18,70 ccm n/10-NaOH. Das Molekularverhältnis $K_2O : B_2O_3$ ist also durch Auskristallisieren von Pentaborat bis auf 1 : 2,3 zurückgegangen.

Der Bodenkörper ergab folgende Analysenwerte:

0,2727 g verbrauchten 9,19 ccm n/10-HCl und der fünfte Teil 9,15 ccm n/10-NaOH.

K_2O	15,88%
B_2O_3	58,73
H_2O	25,39%

$$K_2O : B_2O_3 : H_2O = 1 : 4,98 : 8,33$$

20 g dieses Salzes wurden zweimal aus je 30 ccm heißem Wasser umkristallisiert und schließlich 11 g eines Salzes erhalten, von dem

0,3790 g 12,88 ccm n/10-HCl und der fünfte Teil 12,80 ccm n/10-NaOH verbrauchten.

K_2O	16,01%
B_2O_3	59,10
H_2O	24,89%

$$K_2O : B_2O_3 : H_2O = 1 : 4,97 : 8,13$$

Bei einer anderen Darstellung wurden 35 g Kaliumhydroxyd mit 138 g Borsäure — Molekularverhältnis 1 : 3,6 — umgesetzt und 100 g Kaliumpentaborat erhalten. Von dem Bodenkörper wurden zwei Analysen ausgeführt:

0,3642 g verbrauchten 12,52 ccm n/10-HCl und der fünfte Teil 12,42 ccm n/10-NaOH.

0,5742 g verbrauchten 19,71 ccm n/10-HCl und der fünfte Teil 19,63 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für $K_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 8H_2O$

K_2O	16,19%	16,18%	16,01%
B_2O_3	59,69	59,81	59,49
H_2O	24,12%	24,01%	

$$K_2O : B_2O_3 : H_2O = 1 : 4,96 : 7,79; 1 : 4,97 : 7,76.$$

Außer aus seinen Komponenten kann man das Kaliumpentaborat dank seiner Schwerlöslichkeit leicht erhalten, wenn man eine Natriumpentaboratlösung, d. h. eine Lösung, die Natrium und Borsäure in dem entsprechenden Molekularverhältnis enthält, mit einer konzentrierten Kaliumchloridlösung umsetzt. Sofort oder beim Reiben mit einem Glasstab scheiden sich die charakteristischen Kristalle des Kaliumpentaborats ab.

Die Löslichkeit des Kaliumpentaborats bei 0° wurde mehrfach bestimmt und mit der des Kaliumbaborats verglichen.

Kaliumbaborat wurde mit Wasser bei 0° bis zur Sättigung geschüttelt. 4,285 g der Lösung verbrauchten 3,89 ccm n/1-HCl und der fünfte Teil hiervon 16,10 ccm n/10-NaOH.

100 g Lösung enthalten 5,09 g KOH und 11,65 g H₃BO₃. Die Normalität, bezogen auf 1/2 K₂O ist = 0,9.

Kaliumpentaborat wurde mit Wasser bei 0° bis zur Sättigung geschüttelt. Zwei verschiedene Versuche ergaben:

1. 28,942 g Lösung verbrauchten 20,72 ccm n/10-HCl und der zehnte Teil 10,28 ccm n/10-NaOH.
100 g Lösung enthalten 0,402 g KOH und 2,20 g H₃BO₃. Die Normalität an 1/2 K₂O = 0,072.
2. 25,476 g Lösung verbrauchten 18,32 ccm n/10-HCl und der zehnte Teil 9,23 ccm n/10-NaOH.
100 g Lösung enthalten 0,403 g KOH und 2,25 g H₃BO₃. Normalität = 0,072.

Bei zwei anderen Versuchen wurden die gesättigten Lösungen durch Abkühlen von bei höherer Temperatur hergestellten Lösungen auf 0° erhalten. Bei diesen Versuchen macht sich deutlich der Einfluß der Hydrolyse bemerkbar.

3. 28,423 g Lösung verbrauchten 19,33 ccm n/10-HCl und der zehnte Teil 9,94 ccm n/10-NaOH.
In 100 g Lösung sind 0,382 g KOH und 2,17 g H₃BO₃. Normalität: etwa 0,068.
4. 19,822 g Lösung verbrauchten 13,84 ccm n/10-HCl und der zehnte Teil 7,18 ccm n/10-NaOH.
In 100 g Lösung sind 0,392 g KOH und 2,25 g H₃BO₃. Normalität: etwa 0,070.

Im Mittel entsprechen diese Bestimmungen einem Gehalt von 1,58 g wasserfreiem Kaliumpentaborat in 100 g Lösung.

Die Normalität, bezogen auf 1 Mol KOH, ist im Durchschnitt ungefähr 0,07. Das Kaliumpentaborat ist danach nur wenig löslicher als das Perchlorat. Für dieses berechnet sich die Normalität einer bei 0° gesättigten Lösung aus den Werten in den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN zu ungefähr 0,05.

Die Löslichkeiten der Natrium- und Kaliumborate bei 0° in Normalität sind mithin:

Natriumbaborat:	0,14
Natriumpentaborat:	0,3
Kaliumbaborat:	0,9
Kaliumpentaborat:	0,07.

Vom Kaliummonoborat ist nach DUKELSKI bei 30° nur ein 2,5-Hydrat stabil, während ATTERBERG einen Gehalt von 3H₂O

annimmt. Arbeitet man bei 0° , so erhält man das 8-Hydrat $K_2O \cdot B_2O_3 \cdot 8H_2O$, das allerdings schon bei Zimmertemperatur zerfließt und Wasser abgibt. Aus der weiter unten angeführten Entwässerungskurve ist ersichtlich, daß zwischen diesem und dem 2,5-Hydrat kein anderes existiert. Zwei Analysen des 8-Hydrates sind schon im analytischen Teil auf S. 11 aufgeführt.

Kaliumbiborat bildet nach DUKELSKI bei 30° ein 5-Hydrat. ATTERBERG beschreibt ein 5,5- und LAURENT ein 5- und ein 6-Hydrat. Bei drei verschiedenen Darstellungsversuchen wurden Salze mit 5,2, 6,1 und 5,1 Mol Wasser erhalten. Bei der Entwässerung wird Wasser bis zum Gehalt von 4,5 Mol sehr schnell abgegeben. Dann schreitet die Enhydratisierung bis zu 2,5 H_2O langsam und gleichmäßig fort. Die Analyse der verschiedenen Präparate ergab folgende Werte:

1. 0,2817 g verbrauchten 17,01 ccm n/10-HCl und der fünfte Teil 6,90 ccm n/10-NaOH.

0,1481 g verbrauchten 9,09 ccm n/10-HCl und 18,10 ccm n/10-NaOH.

K_2O	28,43%	28,93%	$K_2O : B_2O_3 : H_2O = 1 : 2,03 : 5,28$ $= 1 : 1,99 : 5,11.$
B_2O_3	42,87	42,78	
H_2O	28,70%	28,29%	

2. 0,2162 g verbrauchten 12,49 ccm n/10-HCl und 25,35 ccm n/10-NaOH.
0,7881 g verbrauchten 45,08 ccm n/10-HCl und der zehnte Teil 9,40 ccm n/10-NaOH.

K_2O	27,23%	26,95%	$K_2O : B_2O_3 : H_2O = 1 : 2,03 : 6,09$ $= 1 : 2,09 : 6,07.$
B_2O_3	41,05	41,75	
H_2O	31,72%	31,30%	

3. 0,4682 g verbrauchten 28,51 ccm n/10-HCl und der vierte Teil 14,52 ccm n/10-NaOH.

0,7060 g verbrauchten 42,80 ccm n/10-HCl und der fünfte Teil 17,47 ccm n/10-NaOH.

K_2O	28,68%	28,55%	$K_2O : B_2O_3 : H_2O = 1 : 2,04 : 5,09$ $= 1 : 2,04 : 5,15.$
B_2O_3	43,41	43,31	
H_2O	27,91%	28,14%	

Es scheint hiernach ein 5- und ein 6-Hydrat zu existieren.

3. Rubidiumpentaborat.

Das Rubidiumsalz $Rb_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 10H_2O$ entspricht in seinen Eigenschaften, abgesehen von dem abweichenden Wassergehalte, durchaus der Kaliumverbindung. Zu seiner Darstellung wurden 5 g Rubidiumhydroxyd und 11 g Borsäure — Molekularverhältnis 1 : 3,6 — mit wenig Wasser in der Hitze in Lösung gebracht. Beim

Abkühlen tritt sofort Kristallisation ein. Es wurden 10 g Pentaborat erhalten. Das lufttrockene Salz gab folgende Analysenwerte:

0,3900 g verbrauchten 10,96 ccm n/10-HCl und der fünfte Teil 10,88 ccm n/10-NaOH.

Rb ₂ O	26,29%
B ₂ O ₃	48,82
H ₂ O	25,99%

Rb₂O:B₂O₃:H₂O = 1:4,96:9,83
 Berechnet für Rb₂O · 5 B₂O₃ · 10 H₂O:
 26,06% Rb₂O und 48,81% B₂O₃.

4. Thallumpentaborat.

Das Thallumpentaborat Tl₂O · 5 B₂O₃ · 8 H₂O konnte durch doppelte Umsetzung von heißen konzentrierten Lösungen von Natriumpentaborat und Thalliumnitrat erhalten werden. Beim Erkalten kristallisiert es in den Formen des Kaliumsalzes in reichlicher Menge aus. Auch in der Zusammensetzung ist es dem Kaliumsalz analog, doch ist es löslicher als dieses, denn aus heißen Lösungen von Kaliumpentaborat und Thalliumnitrat kristallisiert entweder nur Kaliumpentaborat aus, oder es scheiden sich, bei stärkerem Thalliumgehalt, die ursprünglichen Salze beide wieder aus. Das Thallumpentaborat läßt sich wie das Kaliumsalz aus heißem Wasser umkristallisieren. Im folgenden einige Analysen:

0,4736 g Thalliumsalz verbrauchten 10,37 ccm n/10-H₂SO₄ und der fünfte Teil 10,52 ccm n/10-NaOH.

Tl ₂ O	46,41%
B ₂ O ₃	38,88
H ₂ O	14,71%

Tl₂O:B₂O₃:H₂O = 1:5,07:7,46
 Berechnet für Tl₂O · 5 B₂O₃ · 8 H₂O:
 46,14% Tl₂O und 38,08% B₂O₃.

Ein zweimal umkristallisiertes Präparat gab folgende Analysenzahlen:

0,8911 g verbrauchten 19,55 ccm n/10-H₂SO₄ und der fünfte Teil 19,33 ccm n/10-NaOH.

1,0773 g verbrauchten 24,02 ccm n/10-H₂SO₄ und der zehnte Teil 11,83 ccm n/10-NaOH.

Tl ₂ O	46,51%	47,27%
B ₂ O ₃	38,15	38,43
H ₂ O	15,34%	14,30%

Tl₂O:B₂O₃:H₂O = 1:4,97:7,76
 = 1:4,93:7,12

1,0384 g gaben, mit Bromwasser oxydiert und mit Ammoniak gefällt 0,5248 g Tl₂O₃.

Hieraus: 46,99% Tl₂O.

5. Guanidiniumborate.

Von den Boraten des Guanidiniums läßt sich direkt aus den Komponenten nur das Biborat darstellen. Es wird leicht erhalten, wenn man Guanidiniumkarbonat mit der entsprechenden Menge

Borsäure und Wasser bis zur Beendigung der Kohlensäureentwicklung kocht. Beim Abkühlen kristallisiert Guanidiniumbaborat in langgestreckten, fast nadelförmigen Prismen nahezu quantitativ aus. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und fällt deshalb auch beim Umsetzen von konzentrierten Boraxlösungen mit Guanidiniumchlorid aus. Aus der fünffachen Menge heißen Wassers läßt es sich unzersetzt umkristallisieren. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1374 g verbrauchten 7,78 ccm n/10 HCl und 15,65 ccm n/10-NaOH.

Ber. für		Gefunden:	
Gu ₂ O · 2B ₂ O ₃ · 4H ₂ O			
Gu ₂ O	39,07	38,52%	Gu ₂ O : B ₂ O ₃ : H ₂ O = 1 : 2,01 : 4,24
B ₂ O ₃	40,23	39,89	
H ₂ O	20,70	21,59%	

Versuche, Guanidiniumpentaborat aus diesem Biborat und Borsäure darzustellen, mißlingen ebenso wie die Darstellungsversuche aus Carbonat und Borsäure. Es kristallisiert entweder Biborat aus oder Borsäure oder beide nacheinander.

Wurden 10 g Borax und 9 g Borsäure sowie 5 g Guanidiniumchlorid in wenig Wasser gelöst und die kalten konzentrierten Lösungen gemischt, so schieden sich nach einigen Tagen Kristalle — ungefähr 10 g — aus, die durch Zentrifugieren von der Mutterlauge getrennt wurden. Von dem Salz verbrauchten

0,2406 g 7,85 ccm n/10-HCl und der fünfte Teil 7,87 ccm n/10 NaOH.

Als Guanidiniumsalz berechnet, ergibt dies:

Gu ₂ O	22,22%	Gu ₂ O : B ₂ O ₃ : H ₂ O = 1 : 5,01 : 6,90
B ₂ O ₃	57,25	
H ₂ O	20,53%	

Eine Stickstoffbestimmung von

0,4788 g Substanz ergab 41,8 ccm Stickstoff bei 767 mm Druck und 18°.

Hieraus: Gu₂O 16,42%.

Der aus der Titration sich ergebende Überschuß an Alkali muß also als Natriumoxyd in Rechnung gesetzt werden. Dann sind die Analysenzahlen:

Gu ₂ O	16,42%	Na ₂ O	2,64%
		B ₂ O ₃	57,25%
		H ₂ O	23,69%

Das Salz ist demnach stark mit Natriumpentaborat gemengt und läßt sich durch vorsichtiges Umkristallisieren zum Teil davon

befreien. Die Analyse des reinsten erhaltenen Produktes ergab bei Anwendung von

0,2521 g einen Verbrauch von 7,92 ccm n/10-HCl und der fünfte Teil einen Verbrauch von 7,96 ccm n/10-NaOH.

Als Guanidiniumborat berechnet gibt dies:

Berechnet für $\text{Gu}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Gefunden:
Gu_2O 21,59	21,42%
B_2O_3 55,56	55,28
H_2O 22,85	23,30%

IV. Versuche über die Konstitution und die Beständigkeit des Pentaboratanions.

Die vorstehenden Ergebnisse beweisen, daß die Pentaborate unter den Polyboraten durch individuelle Reaktionen kenntlich sind. Es wurde versucht, den Nachweis zu erbringen, ob für das Pentaboratanion eine ähnliche mit der WERNERSchen Koordinationstheorie im Einklang stehende Strukturformel sich würde experimentell beweisen lassen, wie sie sich bei den Metawolframaten, Oktomolybdänaten usw. bewährt hat, d. h. ob etwa diesen Verbindungsreihen entsprechend die Pentaborate als Derivate der „Aquosäure“ $\text{H}_{10}[\text{H}_2\text{O}_6]$ im komplexen Anion konstitutiv gebundenes Wasser enthielten.¹⁾

Es wurden zu diesem Zwecke bei einigen Alkalipentaboraten Bestimmungen²⁾ der Entwässerungsgeschwindigkeiten ausgeführt. Dieselben führten zu den folgenden Ergebnissen:

Natriumpentaborat, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, verliert bei 100° (Heizflüssigkeit: Wasser) im Stickstoffstrom 7 Mol H_2O .

Kaliumpentaborat, $\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, gibt weder bei 100° noch bei 140° (Xylol) Wasser ab und verliert erst bei 182° (Anilin) 6 Mol H_2O .

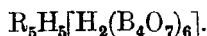
Rubidiumpentaborat, $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, verliert bei 100° 2 Mol H_2O . Das entstandene 8-Hydrat ist ähnlich beständig wie das des Kaliumpentaborates und verliert erst bei 140° weitere 6 Mol H_2O .

Sichere Schlüsse lassen sich aus diesem sehr verschiedenen Verhalten der drei Salze kaum ziehen. Fest steht allerdings, daß ein Teil des Wassers zum mindesten 2 Mol H_2O bezogen auf die Molekularformel $\text{R}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ konstitutiv gebunden ist. Rechnet

¹⁾ Vgl. ABEGG, *Handbuch d. anorg. Chem.* Bd. IV. 1. Hälfte S. 984, 2. Hälfte S. 1050.

²⁾ A. ROSENHEIM, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 96 (1916), 144.

man dies auf eine den Wolframsäureaquaten¹⁾ ähnliche Formel um, so würde sich etwa ergeben:



Für den bei der Entwässerung des Kaliumpentaborates $K_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 8H_2O$ verbleibenden Rückstande würde sich nach beiden Formeln z. B. folgende Zusammensetzung berechnen:

	$K_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 2H_2O$	$K_5H_5[H_2(B_4O_7)_6] = 5K_2O \cdot 24B_2O_3 \cdot 7H_2O$
K_2O	19,19%	20,65%
B_2O_3	73,47%	73,82%
H_2O	7,34%	5,53%

Das Salz verlor bei der Entwässerung von 24,76% H_2O 19,69%, hielt also 5,07% gebunden, was mit der zweiten Annahme gut im Einklang steht; die Bestimmung der Borsäure im Rückstande brachte dagegen keine Entscheidung zwischen beiden Formulierungen. Ebenso liegen die Ergebnisse bei den anderen untersuchten Salzen, so daß diese Frage als noch unentschieden zu bezeichnen ist.

Über die Beständigkeit des Pentaboratanions in wäßrigen Lösungen geben die folgenden Messungen Aufschluß.

Es wurde das äquivalente Leitvermögen von Lösungen von Kaliumbiborat $K_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 5H_2O$ und Kaliumpentaborat $K_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 8H_2O$ bei 0° und 25° genau bestimmt und miteinander verglichen. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Äquivalentes Leitvermögen von Lösungen von $K_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 5H_2O$ und $K_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 8H_2O$ bei 0° und 25°.

	v:	16	32	64	128	256	512	1024
Biborat bei 0° λ:		44,8	47,7	51,0	53,1	55,6	59,7	63,2
Pentaborat bei 0° λ:		43,7	48,6	51,7	53,9	55,6	58,1	64,2
Biborat bei 25° λ:		89,0	94,7	99,2	102,5	107,8	114,2	123,4
Pentaborat bei 25° λ:		85,3	96,7	101,1	107,0	110,1	117,8	124,4

Diese Werte zeigen, daß das äquivalente Leitvermögen des Pentaborats praktisch mit dem des Biborats übereinstimmt und daß mithin bei den gemessenen Verdünnungen das Pentaboratanion in Biboratanion und Borsäure hydrolytisch zersetzt ist.

Um nun zu ermitteln, bei welcher Borsäurekonzentration das Pentaboratanion in der Lösung beständig ist und in welchem Verhältnis das Leitvermögen des Pentaborats zu dem des Biborats stehe, wurde die folgende Messungsreihe ausgeführt, bei der eine äquivalente n/20-Natriumbiboratlösung mit steigenden Mengen Borsäure versetzt wurde und die Grenzen der Änderung des spezifischen Leitvermögens festgestellt wurde.

¹⁾ l. c.

Spezifisches Leitvermögen von Lösungen von $\frac{1}{2}$ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ unter Zusatz von Borsäure bei 0° .

Normalität an Biborat:	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{20}$
Normalität an zugesetzter Borsäure:	0	$2,78/20$	$3/20$	$4,08/20$	$7,03/20$	$8,15/20$	$10,4/20$	$12,1/20$
Atomverhältnis B:Na i. d. Lösung:	2	4,78	5	6,68	9,03	10,15	12,4	14,1
Spez. Leitvermögen: 10^{-5}	1745	1638	1642	1579	1535	1531	1486	1482
Spez. Leitvermögen in $\%$ berechnet auf das der reinen Biboratlösung:	100	93,9	94,1	90,5	88,3	88,2	85,9	85,7

Die Verminderung des spez. Leitvermögens könnte zwar teilweise auf die Beeinflussung der Wanderungsgeschwindigkeiten durch die Konzentrationssteigerung zurückgeführt werden; doch ist es unwahrscheinlich, daß dieser Einfluß so beträchtlich ist, daß wie hier das Leitvermögen auf ca. 86% des ursprünglichen vermindert würde.

Der hydrolytische Zerfall des Pentaboratanions wird hiernach in Lösungen, in denen das Atomverhältnis Bor:Alkali $\cong 14$ ist verhindert und das spez. Leitvermögen des Natriumpentaborats ist bei 0° scheinbar annähernd 85% desjenigen des Natriumbiborats. Eine Beeinflussung dieser Größe durch die eigene Leitfähigkeit der Borsäure braucht bei der Geringfügigkeit derselben kaum in Rechnung gestellt zu werden.

Auch aus der Bestimmung des Hydrolysegrades von Alkalipolyboratlösungen ließen sich Schlüsse über die Existenz des Pentaboratanions in den Lösungen ziehen. Die älteren Bestimmungen aus der Messung der Verseifungsgeschwindigkeit (SHIELDS¹⁾ und die Berechnung auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen [SHELTON²⁾, WALKER³⁾] sind nicht zuverlässig. Die erhaltenen Resultate sind meist, wie schon LUNDSBERG⁴⁾ festgestellt hat, zu hoch. LUNDSBERG selbst hat aus der Verseifungsgeschwindigkeit gefunden, daß bei 25° in einer 0,1 n-Natriummetaboratlösung 1,38% des Salzes hydrolytisch gespalten sind. Er berechnet hieraus den Hydrolysegrad von Borax in 0,1 n-Lösung zu 0,019%. In sehr guter Übereinstimmung damit wurde hier für die Hydrolyse von Kaliumbiborat in 0,1 n-Lösung bei Zimmertemperatur 0,012% gefunden.

¹⁾ *Z. physik. Chem.* **12** (1893), 167.

²⁾ *Z. physik. Chem.* **43** (1907), 494.

³⁾ *Z. physik. Chem.* **32** (1900), 140.

⁴⁾ *Z. physik. Chem.* **69** (1909), 442.

Die Bestimmungen wurden direkt durch Messung der Wasserstoffionenkonzentration nach der Gaskettenmethode von L. MICHAELIS¹⁾ ausgeführt. Die Division des erhaltenen Wertes für die Wasserstoffionenkonzentration $[H^+]$ durch das Ionenprodukt $[H^+].[OH^-] = k_W$ ergibt die Konzentration der Lösung an Hydroxylionen, d. h. auch die Konzentration an Alkalihydroxyd.

Gemessen wurden Lösungen von Kaliumbi- und Pentaborat bei 18—20° in den Konzentrationen 0,1, 0,01 und 0,001 n. Jede Lösung wurde zweimal mit verschiedenen Wasserstoffelektroden untersucht. Als zweites Halbelement diente eine gesättigte Kalomelektrode. Es ergaben sich:

Untersuchte Lösung:	EMK der Gaskette:
0,1 n-Kaliumbiborat	0,786 Volt 0,782 „
0,1 n-Kaliumpentaborat	0,714 Volt 0,716 „
0,01 n-Kaliumbiborat	0,776 Volt 0,775 „
0,01 n-Kaliumpentaborat	0,736 Volt 0,740 „
0,001 n-Kaliumbiborat	0,757 Volt 0,768 „
0,001 n-Kaliumpentaborat	0,739 Volt 0,733 „

Da bei 18° $k_W = 0,8 \cdot 10^{-14}$ ist, berechnen sich hieraus im Mittel für $[H^+]$, p_H und den Hydrolysegrad die folgenden Werte:

Lösung	p_H	$[H^+]$	Hydrolysegrad in %
0,1 n-Biborat	9,17	$6,8 \cdot 10^{-10}$	0,012 ²⁾
0,1 n-Pentaborat	7,99	$100 \cdot 10^{-10}$	0,0008
0,01 n-Biborat	9,06	$8,8 \cdot 10^{-10}$	0,091
0,01 n-Pentaborat	8,43	$37 \cdot 10^{-10}$	0,222
0,01 n-Biborat	8,91	$12 \cdot 10^{-10}$	0,67
0,001 n-Pentaborat	8,45	$36 \cdot 10^{-10}$	0,22

Aus diesen Messungen ergibt sich der im Verhältnis zum Biborat sehr geringe Hydroxylionengehalt konzentrierter Pentaboratlösungen. Zur näheren Kenntnis dieser Erscheinung wurde eine systematische Messung der Wasserstoffionenkonzentration in Lösungen mit wechselndem Borsäuregehalt bei gleichbleibender Alkalikonzentration durchgeführt. Um mit konzentrierteren Lösungen arbeiten zu können, wurden die leichter löslichen Natriumsalze angewandt.

¹⁾ L. MICHAELIS: „Die Wasserstoffionenkonzentration“. Berlin, J. Springer, 1914.

²⁾ Aus einer Messung der folgenden Reihe ergibt sich der Hydrolysegrad einer $1/5$, also doppelt so konzentrierten, Boraxlösung zu 0,005%.

Die Lösungen wurden aus n-Natronlauge nach Zugabe von fester oder gelöster Borsäure durch Auffüllen auf das fünffache Volumen der angewandten Lauge hergestellt. Die Borsäurelösung wurde durch Auflösen von 12,474 g reiner Borsäure und Auffüllen auf 500 cm³ bereitet. Der Borsäuregehalt wurde titrimetrisch kontrolliert und nach jeder Messungsreihe der zur Messung verwandte Akkumulator mit einem Normalkadmiumelement verglichen.

Wasserstoffionenkonzentration von Natriumpolyboratlösungen.

Nr.	Atom- verhältnis Na:B	Brücken- einstellung	EMK. in Millivolt	-pH	[H ⁺]	t	Zusammensetzung der Lösung						
1.		514	758	13,275	$0,53 \cdot 10^{-13}$	15 ⁰	n/5-NaOH						
2.	1:0,40	504	740	12,959	$0,11 \cdot 10^{-12}$	15 ⁰	10 cm ³ n-NaOH +	1 cm ³ Borsäurelösung auf	50 cm ³				
3.	1:0,80	494	720	12,609	$0,25 \cdot 10^{-12}$	15 ⁰	10 "	20 "	50 "				
4.	1:0,92	475	683	11,920	$0,12 \cdot 10^{-11}$	16 ⁰	20 "	45,60 "	100 "				
5.	1:0,96	465	666	11,542	$0,29 \cdot 10^{-11}$	18 ⁰	20 "	47,95 "	100 "				
6. a	1:1,01	440	617	10,693	$0,20 \cdot 10^{-10}$	18 ⁰	10 "	25 "	50 "				
6. b	1:1,01	444	622	10,893	$0,13 \cdot 10^{-10}$	15 ⁰	20 "	50 "	100 "				
7.	1:1,21	419	573	10,085	$0,92 \cdot 10^{-10}$	15 ⁰	10 "	30 "	50 "				
8.	1:1,61	406	550	9,565	$0,27 \cdot 10^{-9}$	17 ⁰	10 "	40 "	50 "				
9.	1:1,97	392	521	9,093	$0,81 \cdot 10^{-9}$	16 ⁰	10 "	1,222 g H ₃ BO ₃	50 "				
10.	1:2,62	379	494	8,651	$0,22 \cdot 10^{-8}$	15 ⁰	10 "	1,625 "	50 "				
11.	1:3,39	369	475	8,318	$0,48 \cdot 10^{-8}$	15 ⁰	10 "	2,104 "	50 "				
12.	1:4,45	338	415	7,243	$0,57 \cdot 10^{-7}$	16 ⁰	10 "	2,759 "	50 "				
13.	1:5,35	333	405	7,068	$0,86 \cdot 10^{-7}$	16 ⁰	10 "	3,316 "	50 "				
14.	1:6,53	321	380	6,655	$0,22 \cdot 10^{-6}$	15 ⁰	10 "	4,049 "	50 "				

Die Werte dieser Tabelle ergeben folgende Kurve.

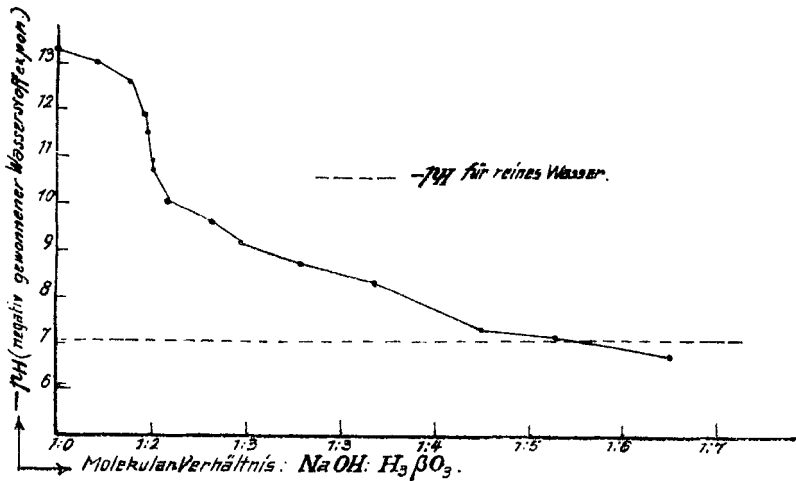


Fig. 4.

Zwei Stellen der Kurve treten besonders hervor. Bei dem dem Biborat entsprechenden Verhältnis $B:Na = 2:1$ ist die Neutralisation deutlich erkennbar. Bei dem Verhältnis $B:Na = 5:1$ ist in fünftelnormaler Lösung bei Zimmertemperatur die Wasserstoffionenkonzentration von reinem Wasser erreicht und eine solche Lösung zeigt gegen Lackmus neutrale Reaktion.

Diese Messungsreihen bestätigen die Existenz unzeretzter Pentaboratanionen in konzentrierteren Lösungen. Die aus den Untersuchungen AUERBACHS¹⁾ sich ergebende Möglichkeit, daß die Komplexzahl 5 bei Boraten einem Durchschnittswerte von Borsäure reicheren und ärmeren nebeneinander existierenden Komplexen entstamme, ist damit hinfällig.

V. Über komplexe Metallpolyboratanionen.

Die Umsetzungen von Alkalimono- und -biboraten mit Metallsalzen sind schon wiederholt Gegenstand von Untersuchungen gewesen.²⁾ Will man die Reaktionen der reinen Polyborate studieren, so muß man, um die Störungen der durch Hydrolyse entstehenden Monoborat- und Hydroxylionen zu vermeiden, in möglichst konzen-

¹⁾ l. c.

²⁾ S. besonders: ABEGG und COX, *Z. physik. Chem.* **46** (1903), 1; BORCHERS, *Z. anorg. Chem.* **68** (1910), 269.

trierten Lösungen arbeiten; daher verbietet sich die Anwendung des wenig löslichen Kaliumpentaborats, und man nimmt am besten Lösungen von Natriumpentaborat, die sich bei Zimmertemperatur in Konzentrationen von mehr als $\frac{1}{5}$ molekularnormal herstellen lassen. Man bereitet diese Lösungen durch Auflösen von Borax und der entsprechenden Borsäuremenge. Die Reaktionen derselben wurden mit denen einer ebenfalls möglichst konzentrierten Boraxlösung verglichen.

1. Verhalten gegen Zinksalze.

Läßt man zu den beiden Lösungen Zinksulfatlösung tropfen, so erzeugt bereits der erste Tropfen in Boraxlösung einen flockigen amorphen Niederschlag, während man zu der Natriumpentaboratlösung ein erhebliches Volumen der Zinksulfatlösung zusetzen kann, bis eine Trübung eintritt. Wird diese letztere Lösung verdünnt oder erwärmt, so trübt sie sich, und beim Kochen erstarrt alles zu einer gallertartigen, weißen Masse. Der hier auftretende Unterschied zwischen Biborat und Pentaborat wird noch deutlicher, wenn die schwach saure Zinksulfatlösung durch verdünnte Natronlauge nahezu neutralisiert, oder wenn man statt des Sulfates Zinkacetat anwendet.

2. Verhalten gegen Cadmiumsalze.

Ganz ebenso wie das Zink verhält sich das Cadmium.

Ein Alkalimonoborat, und ganz ähnlich verhält sich auch Borax, fällt aus der neutralen oder nahezu neutralen Lösung eines Schwermetallsalzes Borat oder Hydroxyd.¹⁾ Durch konzentrierte Pentaboratlösungen kann, da sie neutral reagieren (s. S. 28), kein Hydroxyd gefällt werden. Daß auch Borat nicht ausfällt, oder doch höchstens wenn die Konzentration an Metallionen erhebliche Werte angenommen hat, läßt darauf schließen, daß die Konzentration an Borationen gering, daß also das Polyboratanion stark komplex ist. Des weiteren muß man dann schließen, daß die betreffenden Pentaborate erheblich löslicher sind als die weniger sauren Bi- und Monoborate, ähnlich wie dies von den Carbonaten und Hydrocarbonaten lange bekannt ist.

3. Verhalten gegen Nickel- und Cobaltsalze.

Läßt man eine konzentrierte Lösung von Nickelchlorid in eine gesättigte Boraxlösung eintropfen, so entsteht sofort ein Nieder-

¹⁾ ABRGG und COX, *Z. physik. Chem.* **46** (1903), 1.

schlag, in Natriumpentaboratlösung dagegen entsteht eine klare grüne Lösung, die sich erst nach Zusatz von viel Nickel trübt. Nach Zusatz von Pentaborat wird die Lösung wieder klar. Beim Erwärmen fällt ein amorpher grüner Niederschlag aus. Versetzt man die klare, grüne Nickel- und Pentaborat enthaltende Lösung mit einigen Tropfen Perhydrol und kocht auf, so fällt ein hellgrüner Niederschlag aus, die darüber stehende Lösung bleibt aber noch grün gefärbt. Dieselben Versuche mit Kobalt(II)chlorid geben analoge Resultate.

In Boraxlösung fällt sofort ein Niederschlag aus.

Mit Pentaborat erhält man eine rosa gefärbte Lösung. Dieselbe erhält man auch durch Kochen von Kobalt(II)hydroxyd mit Natriumpentaboratlösung. Es wurden 19 g Borax und 18 g Borsäure in wenig Wasser gelöst und einige Minuten mit frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Kobalt(II)hydroxyd gekocht. Das intensiv rosa gefärbte Filtrat gab folgende Reaktionen: Die Lösung trübt sich bei längerem Kochen, bleibt aber beim bloßen Verdünnen klar. Setzt man zu der Lösung tropfenweise Natronlauge so bleibt sie zunächst klar, und erst bei stärkerem Laugezusatz fällt ein bläulicher Niederschlag aus, dessen Menge sich beim Erwärmen vermehrt. Die Lösung bleibt auf Zusatz selbst reichlicher Mengen Natriumkarbonatlösung klar. Beim Kochen tritt aber Trübung ein. Auf Zusatz von Ammoniak geht die Farbe der Lösung von rosa durch violett in braun über. Beim Kochen färbt sie sich dann wieder violett, wird aber nach längerem Stehen wieder braun. Das Kobalt ist in der Lösung sowohl mit Schwefelammonium als auch mit Kaliumnitrit und Essigsäure fällbar.

Die Lösung wurde im Apparat von NERNST zur Bestimmung der Wanderungsrichtung gefärbter Ionen untersucht. Überschichtet wurde mit einer Natriumpentaboratlösung von entsprechender Konzentration. Beim Stromdurchgang wandert die rosa gefärbte Schicht zur Kathode und mithin ist das Kobalt als Kation im Borat gebunden.

Versetzt man die Lösung mit einigen Tropfen Perhydrol und kocht, so erhält man einen Niederschlag von Kobalt(III)oxyd und eine klare kobalthaltige Lösung von grünlichgelber Farbe. Dieselbe Lösung erhält man auch direkt durch Kochen von Kobalt(II)hydroxyd mit Natriumpentaboratlösung unter Zusatz von Perhydrol.

Zur genaueren Untersuchung dieser Lösung wurde eine konzentrierte Lösung von 19 g Borax und 18 g Borsäure in frisch ge-

fälltem Kobalt(II)hydroxyd gekocht, nach wenigen Minuten mit etwas Perhydrol versetzt und bis zum Aufhören der Sauerstoffentwicklung weiter erhitzt. Die von dem ausgeschiedenen Kobalt(III)oxyd abfiltrierte Lauge hatte eine grünlichgelbe Färbung.

Diese Lösung läßt sich ohne Zersetzung kochen und verdünnen. Beim Kochen der stark verdünnten Lösung scheiden sich geringe Mengen eines braungrünen Niederschlages ab. Die Lösung trübt sich beim Versetzen mit viel Kalilauge und scheidet dann beim Kochen einen braungrünen Niederschlag ab. Dagegen bleibt sie beim Versetzen mit Natriumkarbonatlösung klar und trübt sich auch beim Kochen nicht.

Beim Versetzen mit Ammoniak bleibt sie unverändert; doch nimmt sie dann beim Kochen mit viel Ammoniak eine Rosafärbung an und wird dann nach längerem Sieden braun.

Kobalt wird durch Schwefelammonium gefällt. Wird die Lösung mit Essigsäure angesäuert, so bleibt sie, abgesehen von einer Borsäureabscheidung, klar und gelblich — auch beim Kochen. Wird sie dagegen mit Salzsäure angesäuert, so nimmt sie die Rosafärbung der gewöhnlichen Kobalt(II)salzlösungen an.

Die gelbe Lösung wurde unter denselben Bedingungen wie die rosa gefärbte Kobalt(II)salzlösung im NERNST'schen Apparat untersucht. Die gelbe Schicht wandert deutlich zur Anode und mithin ist das Kobalt(III) hier ein Bestandteil des Anions.

4. Verhalten gegen Chrom- und Mangansalze.

Konzentrierte Chrom(III)salzlösungen mischen sich ohne Trübung mit überschüssiger Pentaboratlösung zu grün gefärbten Laugen mit charakteristischen Absorptionsspektren. Die Lösungen bleiben beim Kochen klar und tiefgrün.

Mangan. Konzentrierte Mangan(II)chloridlösung tropfenweise zu einer konzentrierten Boraxlösung zugesetzt, erzeugt sofort eine Fällung. Dieselbe Lösung läßt sich ohne Trübung mit einer konzentrierten Natriumpentaboratlösung mischen. Beim Erwärmen flockt ein Niederschlag aus. Aus der klaren Mangan-Natrium-Pentaboratlösung ist das Mangan zwar als Ammoniummanganphosphat, aber nicht durch Schwefelammonium fällbar. Das Mangan scheint mithin komplex gebunden zu sein. Dies erklärt wohl auch folgende Beobachtung von F. NOLL.¹⁾ Seine Versuche, die Borsäure

¹⁾ FRIEDRICH NOLL, Inaug.-Diss., Heidelberg 1913.

durch einen Strom von Chlorwasserstoff und Methylalkohol aus ihren Verbindungen abzudestillieren, glückten vollkommen bei Natriumborat und bei einem Nickelborat. Dagegen wurde „Manganborat“ unter denselben Bedingungen nicht angegriffen. Die Gewichtsabnahme von 0,3000 g Manganborat betrug nur 0,0009 g und in der Vorlage waren nur Spuren von Borsäure nachweisbar.

5. Verhalten gegen Kupfer(II)salze.

Während eine konzentrierte Kupfer(II)chloridlösung sich bis zu einem erheblichen Betrage mit einer gesättigten Natriumpentaboratlösung klar mischen läßt, ruft der erste Tropfen in einer gesättigten Boraxlösung einen Niederschlag hervor. Setzt man dann nachträglich Borsäure zu, solange sich diese beim Umschütteln leicht löst, so geht unter Blaufärbung der Flüssigkeit der gebildete Niederschlag ganz oder teilweise wieder in Lösung. Eine blaue kupferhaltige Lösung wird auch erhalten, wenn man frisch gefälltes Kupfer(II)hydroxyd mit Natriumpentaboratlösung schüttelt. Borax- und Borsäurelösungen bleiben dagegen beim Schütteln mit Kupferhydroxyd farblos. Da sich diese Kupfer-Natriumpentaboratlösung ohne Zersetzung kochen läßt, wurden kupferreichere Lösungen dargestellt, indem in siedende konzentrierte Natriumpentaboratlösungen frisch gefälltes Kupfer(II)hydroxyd bis zur Sättigung eingetragen wurde. Diese tief blauen Lösungen unterscheiden sich wesentlich von den durch Einwirkung von Borsäure- oder Boraxlösungen auf Kupfer(II)hydroxyd entstehenden Laugen. Werden bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösungen von Borax oder Borsäure mit Kupferhydroxyd gekocht, so findet augenscheinlich überhaupt keine Einwirkung statt. Wendet man aber bei höherer Temperatur gesättigte Lösungen an, so wird die Borsäurelösung eben erkennbar bläulich gefärbt, während die Färbung der Boraxlösungen deutlicher ist. Beim Erkalten aber wird das Kupfer mit dem auskristallisierenden Borax bzw. Borsäure als amorphes Borat oder Hydroxyd niedergeschlagen. Bemerkenswert bleibt, daß niemals, ganz gleich, ob man mit verdünnten oder konzentrierten Lösungen von Pentaborat, Borax oder Borsäure kocht, die durch Enthydratisierung des Kupferhydroxyds verursachte Schwarzfärbung beobachtet wird, wie sie beim Kochen des Kupferhydroxyds mit reinem Wasser oder mit Alkalien schon nach wenigen Augenblicken eintritt.

Um nun die Zusammensetzung einer wie oben beschrieben dargestellten tiefblauen Kupfer-Natriumpentaboratlösung zu er-

mitteln, wurden 10,7204 g derselben auf 50 ccm aufgefüllt. 20 ccm enthielten, wie elektrolytisch ermittelt wurde, 0,0171 g Cu.

5 ccm der Lösung wurden stark verdünnt und längere Zeit gekocht, von dem flockigen Niederschlag wurde abfiltriert. Zur Neutralisation des Filtrates gegen Methylorange wurden 8,13 ccm n/10-HCl verbraucht.

5 ccm der Lösung wurden mit starker Natronlauge versetzt, gekocht, vom ausgeschiedenen Kupferoxyd abfiltriert, gegen Methylorange neutralisiert und im Meßkolben auf 100 ccm aufgefüllt. 20 ccm hiervon verbrauchten zur Borsäuretitration 8,04 ccm n/10-NaOH.

In 1 g der ursprünglichen Lösung waren also enthalten:

0,0041 g Cu,
0,0241 g Na₂O,
0,1344 g B₂O₃.

Das spezifische Gewicht der konzentrierten Lösung bei 18° wurde im Pyknometer zu 1,120 bestimmt.

In 1 ccm der Kupfernatriumpentaboratlösung waren mithin 4,6 mg Cu enthalten. Da aber 4,6 g Kupfer 18,0 g CuSO₄.5H₂O entsprechen, ist der Kupfergehalt der untersuchten Lösung ungefähr gleich dem einer 2%igen Kupfersulfatlösung. Eine solche Lösung wurde zu Vergleichen hergestellt; sie ist ganz bedeutend schwächer blau gefärbt als die Kupfernatriumboratlösung. Auch eine fünfmal so konzentrierte, also ca. 10%ige Kupfersulfatlösung steht der Boratlösung an Intensität der Blaufärbung noch beträchtlich nach.

Spricht schon diese Tatsache unzweifelhaft für die komplexe Bindung des Kupfers, so gibt die Bestimmung der Wanderungsrichtung über die Art derselben Aufschluß. Ebenso wie bei den Kobaltsalzlösungen wurde die Lösung im Apparat von NERNST untersucht. Es zeigte sich deutlich, daß die blaue kupferhaltige Schicht zur Anode wanderte, und daß mithin das Kupfer mit der Borsäure ein komplexes Anion bildet.

Um über die ungefähre Größe der Komplexkonstante des Kupfers in diesem Anion Aufschluß zu erhalten, wurde das Potential einer Konzentrationskette: Kupfer-Natriumkupferboratlösung-KCl-Lösung-Kupfersulfatlösung-Kupfer gemessen.

Die wie oben angegeben dargestellte Natriumkupferboratlösung enthielt im 2,51 g Cu entsprechend 9,86 g CuSO₄.5H₂O Liter. Dem-

gemäß wurde die Kupfersulfatlösung auf diese Konzentration eingestellt. Gemessen wurde nach der Kompensationsmethode mit Hilfe eines Kapillarelektrometers als Nullinstrument.

Es ergab sich bei 19° die EMK. der Kette

$$\pi = 0,112 \text{ Volt.}$$

Hieraus berechnet sich nach der NERNSTschen Formel

$$\pi = \frac{0,058}{v} \lg \frac{C_2}{C_1}$$

$$\frac{C_2}{C_1} = 7,57 \cdot 10^{-8}$$

und da unter der erlaubten Annahme der vollständigen Dissoziation der Kupfersulfatlösung

$$C_2 = 2,51 \text{ g Cu}^{\cdot\cdot}/\text{Liter} = 0,0995 \text{ normal ist,}$$

$$C_1 = 0,00033 \text{ g Cu}^{\cdot\cdot}/\text{Liter} = 0,0000052 \text{ normal,}$$

d. h. die Konzentration an nicht komplex gebundenen $\text{Cu}^{\cdot\cdot}$ -Kationen ist in der an Gesamtkupfer $3,95 \cdot 10^{-2}$ normalen Natriumkupferboratlösung $5,2 \cdot 10^{-8}$ normal. Mithin ist fast das gesamte Kupfer im komplexen Anion gebunden.

Zum Vergleich wurde eine analoge Konzentrationskette: Kupfer-Natriumkupfertartrat-KCl-Lösung-Kupfersulfat-Kupfer gemessen, und zwar wurden auch hier Kupferlösungen gleicher Konzentration (9,86 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ im Liter) angewandt.

Die EMK. dieser Kette bei 18° war

$$\pi = 0,368.$$

Hieraus ergibt sich $\frac{C_2}{C_1} = 5,4 \cdot 10^{-12}$, und es zeigt sich, daß, wie zu erwarten war, die Komplexkonstante des Kupfertartratanions wesentlich höher ist als die des Kupferboratanions.

Dies stimmt auch mit der Intensität der Ionenfärbungen überein, die beim Boratkomplex wesentlich schwächer ist als in der an Kupfer gleich konzentrierten FEHLINGschen Lösung.

Obleich Kupfer-Natriumboratlösungen durch Kochen erhalten werden, zersetzen sie sich doch bei längerem Sieden. Ein Teil des gelösten Kupfers scheidet sich als grüner Bodenkörper wieder aus. Diese Körper erhält man auch gleich beim Bereiten der Lösung, und zwar um so reichlicher, je größer der Überschuß des angewandten

Kupferhydroxyds ist. Verschiedene derartige Präparate wurden untersucht; es handelt sich um einfaches Kupferborat, das bereits mehr oder weniger hydrolytisch gespalten ist. Die untersuchten Präparate wurden stets durch scharfes Absaugen von der Lösung getrennt und einmal mit kaltem Wasser kurz nachgewaschen.

1. 0,2155 g wurden nach Ansäuern mit Schwefelsäure elektrolysiert. Erhalten wurden 0,0559 g Cu, entsprechend 25,9%.

0,0595 g wurden durch schwaches Erwärmen mit 21,91 ccm n/10-H₂SO₄ in Lösung gebracht, die Lösung zu 43,86 ccm kochender n/10-NaOH allmählich zugegeben und durch längeres Kochen völlig zersetzt. Danach wurde Lösung und Niederschlag in einen Meßkolben gespült und auf 100 ccm aufgefüllt. 25 ccm hiervon verbrauchten gegen Methylorange 5,37 ccm n/10-HCl und zur Borsäuretitration 1,03 ccm n/10-NaOH.

[43,4 ccm Säure \rightleftharpoons 43,9 ccm Lauge (– 0,5 ccm)]

	B_2O_3	24,2%	
CuO	32,5%		
B_2O_3	24,2%		CuO: B_2O_3 = 1:0,85.

2. (lufttrocken.)

0,2973 g gaben elektrolytisch 0,0945 g Cu = 31,7%.

0,1698 g wurden in 47,15 ccm n/10-H₂SO₄ gelöst, durch 87,63 ccm n/10-NaOH zersetzt und auf 200 ccm aufgefüllt. Hiervon verbrauchen 25 ccm gegen Methylorange 5,13 ccm HCl und zur Borsäuretitration 1,99 ccm NaOH.

[88,18 ccm Säure \rightleftharpoons 87,63 ccm Lauge (+ 0,55 ccm)]

	B_2O_3	32,7%	
CuO	39,7%		
B_2O_3	32,7%		CuO: B_2O_3 = 1:0,94.

Neben diesen beim Sieden erhaltenen amorphen Verbindungen scheiden die Kupfer-Natriumboratlösungen beim langsamen Eindunsten über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur auch kristallisierte Kupfersalze ab. Auf den festen Krusten von ausgedehntem Alkalipolyborat finden sich einzelne prismatische tief blaugrüne Kristalle. Hat die Ausscheidung dieser Kristalle einmal begonnen, so ist nach kurzer Zeit die Lösung fast farblos geworden. Erst als Bodenkörper vorhanden, scheint die Verbindung also ziemlich schwer löslich zu sein. Man geht wohl nach obigen Messungen nicht fehl, wenn man diese Verbindung als das Natriumsalz einer komplexen Kupferborsäure betrachtet. Da es zunächst nicht gelang, genügend reines Material zur Analyse zu bekommen, wurde versucht, ob die Verhältnisse nicht bei anderen Alkalisalzen günstiger lägen. Es kam besonders darauf an, das Mitaukristallisieren von Alkaliborat zu vermeiden; deshalb wurde zuerst ein Versuch mit Lithiumborat unternommen, da dieses sehr leicht übersättigte Lösungen bildet; doch führte dieser Versuch zu keinen günstigeren

Ergebnissen. Ebenso wenig sind Kaliumpentaborat und Ammoniumpentaborat verwendbar: die heißen konzentrierten Lösungen lösen zwar viel Kupferhydroxyd auf, aber die beim Erkalten auskristallisierenden Pentaborate reißen den weitaus größten Teil des gelösten Kupfers als amorphes Borat mit nieder. Dasselbe tritt auch ein, wenn man Kupfer-Natriumboratlösung mit starken Lösungen von Kalium- oder Ammoniumchlorid versetzt.

Deswegen wurde wiederum auf die Natrium-Kupferboratlösungen zurückgegriffen und eine über Schwefelsäure allmählich eindunstende Lösung jedesmal, wenn sich Alkaliborat ausgeschieden hatte, filtriert. So wurde die Beimengung von Alkalipentaborat möglichst vermindert. Begannen sich dann neben Alkaliborat die Kupferkristalle abzuscheiden, so wurde nach einigen Tagen, wenn die Lösung nahezu entfärbt war, mit Hilfe von Lupe und Pinzette die blauen Prismen ausgesucht und in einer tiefen Schale durch Abschlämmen mit Eiswasser von dem leichter löslichen Alkaliborate fast vollständig getrennt. Die erhaltenen rein blaugrünen Kristalle wurden sorgfältig zwischen gehärtetem Filtrierpapier abgepreßt und im gut verschlossenen Präparatenglas aufbewahrt. An der Luft beginnen sie sich schon nach wenigen Stunden zu verwittern und sind bereits nach Ablauf eines Tages völlig zu einem blaugrauen Pulver zerfallen.

Bei einem Präparat gelang es, die ganze Analyse durchzuführen.

0,1391 g wurden mit verdünnter Schwefelsäure in Lösung gebracht und zur Kupferbestimmung elektrolysiert:

$$0,0161 \text{ g Cu} = 11,6\%$$

0,1923 g wurden durch Erwärmen mit 18,33 ccm n/10-H₂SO₄ in Lösung gebracht; die Lösung wurde durch 48,87 ccm siedende n/10-NaOH zersetzt und auf 200 ccm aufgefüllt.

50 ccm hiervon verbrauchten 8,74 ccm n/10-HCl und mit Mannit gegen Phenolphthalein 5,16 ccm n/10-NaOH.

53,37 ccm Säure \rightleftharpoons 48,87 ccm Lauge.

+ 4,50 ccm Säure, entsprechend dem Alkaligehalt.

Daraus ergibt sich die folgende Zusammensetzung:

Na ₂ O	7,2%
CuO	14,5%
B ₂ O ₃	37,6%
H ₂ O	40,7%

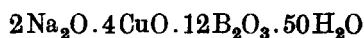
$$\text{Na}_2\text{O}:\text{CuO}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:1,6:4,6:19,5.$$

Naturgemäß läßt sich auf diese eine mit sehr wenig Substanz ausgeführte Untersuchung eine definitive Formel nicht aufstellen.

Immerhin ist sicher erwiesen, daß das Natriumsalz einer Kupferborsäure vorliegt.

Die gefundenen Werte stimmen recht gut mit der empirischen Formel: $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CuO} \cdot 9\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ überein.

Nimmt man an, daß dem Präparate noch etwas Natriumborat anhaftete, was bei der Darstellungsweise wohl möglich wäre, so wäre noch die Formel:



zu diskutieren, die als Natriumsalz einer 4-Kupfer-12-Borsäure $\text{Na}_4[\text{Cu}_4(\text{B}_4\text{O}_7)_6]50\text{H}_2\text{O}$ gewisse Beziehungen zu der oben (S. 24) erörterten Formel der Pentaborate $\text{R}_5\text{H}_5[\text{H}_2(\text{B}_4\text{O}_7)_6]$ herstellt.

	Berechnet für	Berechnet für	Gefunden
	$2\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CuO} \cdot 9\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 38\text{H}_2\text{O}$	$2\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{CuO} \cdot 12\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{H}_2\text{O}$	
Na_2O	7,39	5,68	7,20 ^o
CuO	14,26	14,57	14,50
B_2O_3	37,92	38,50	37,60
H_2O	40,43	41,25	40,70

Es zeigt sich also hier, daß gewisse zwei- und dreiwertige Metalle wie Cr^{III} , Co^{III} , Mn^{II} und besonders Cu^{II} komplexe Metallpolyboratanionen bilden, die allerdings nicht allzu beständig sind.

In vorstehenden Versuchen wurde:

1. Eine optische Bestimmungsmethode für Borsäure erprobt. Der Borsäuregehalt wurde ermittelt aus der Änderung des optischen Drehungsvermögens von Weinsäurelösungen bekannter Konzentration. Die Beeinflussung dieses Vorganges durch Neutralsalze wurde festgestellt. — Die alkalimetrische Bestimmungsweise von Boraten wurde nachgeprüft.

2. Das Gleichgewicht im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ bei 0° wurde untersucht und die Existenz der Salze $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ — $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ erwiesen.

3. Es wurden die Pentaborate des Kaliums, Natriums, Rubidiums, Thalliums und Guanidiniums dargestellt und in bezug auf ihre physikalischen Eigenschaften in Lösungen untersucht. Es wurde gezeigt, daß das Pentaboratanion in wäßrigen konzentrierten Lösungen beständig ist und individuelle Reaktionen besitzt.

4. Es wurde versucht, die Struktur des Pentaboratanions auf eine der WERNERSchen Koordinationstheorie entsprechende ähnliche

Konstitutionsformel zurückzuführen wie die Metawolframate. Diese Versuche führten zu keinen abschließenden Ergebnissen.

5. Es wurde gezeigt, daß Pentaborate mit Mn^{II} , Cr^{III} , Co^{III} und Cu^{II} anodische Komplexe bilden. Mangan wird, was besonders hervorzuheben ist, bei Gegenwart von Borsäure durch Schwefelammonium nicht gefällt. Beim Kupfer wurde durch eine Ionenkonzentrationsmessung versucht, über die Größe der Komplexkonstante Aufschluß zu erhalten. Es konnte ein kristallisiertes Natrium-Kupfer-Borat erhalten und analysiert werden.

Bei Cd^{II} , Zn^{II} und Co^{II} wurden keine bindenden Beweise für eine Komplexbildung gefunden. Die beobachteten Erscheinungen lassen sich hier durch die Annahme der Bildung löslicher Pentaborate erklären.

Berlin N., Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, 8. Juli 1921.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Juli 1921.
