Zur Abscheidung und Bestimmung der Borsäure empfehlen H. N. Morse und W. M. Burton*) ein neues Verfahren.

Der Indicator Tropäolin OO bleibt unverändert bei Gegenwart von Borsäure, Kohlensäure und Kieselsäure oder deren Salzen; man kann daher aus irgend einem Gemenge anorganischer Substanzen, welches eine oder sämtliche der genannten Säuren enthält, die letzteren in Freiheit setzen, indem man eine derartige Lösung, nach Zufügen von etwas Tropäolin, mit verdünnter Schwefelsäure allmählich versetzt, bis sich eben eine saure Reaction zeigt. Vorhandene Oxyde oder Hydroxyde werden hierbei in Sulfate verwandelt, so dass die Lösung schliesslich nur neutrale Salze, freie Borsäure, Kieselsäure und Kohlensäure enthält. Fügt man jetzt weiter entwässerten Kupfervitriol in genügender Menge hinzu, so wird das Wasser gebunden und der Kieselsäure das Hydratwasser entzogen; die Masse wird also dann neben neutralen Salzen nur aus Borsäure und Kieselsäure bestehen. Von diesen ist allein die Borsäure in absolutem Alkohol löslich; es lässt sich dieselbe demnach durch Extraction mit Alkohol von den übrigen Körpern trennen. Störend würden hierbei nur etwaige Chloride und Eisensalze wirken.

Die Borsäure bestimmen die Verfasser als metaborsauren Baryt; diese Verbindungsform hat gegenüber der entsprechenden Kalk- und Magnesiaverbindung den Vorzug, dass ein Gemenge von kohlen-saurem und metaborsaurem Baryt leichter constant zu wägen ist, da dasselbe weder hygroskopisch ist, noch die Fähigkeit besitzt, Kohlensäure zu absorbiren. Die Methode erfordert folgende Reagentien:

1. Eine Wasserlösung von Tropäolin OO.
2. Eine verdünnte Schwefelsäure, von welcher 1 cc 20 mg kohlen-saurem Baryt entspricht.
3. Eine der Schwefelsäure nahezu äquivalente Lösung von Barythydrat. Man bereitet sich dieselbe zweckmässig, indem man das käufliche Barythydrat mit wenig kaltem Wasser auszieht, etwas auswäscht und den so von kaustischen Alkalien befreiten Rückstand in Wasser löst. Aus der so hergestellten concentrirten Barythydratlösung kann die verdünntere nach Bedarf bereitet werden.
4. Entwässerten Kupfervitriol, dargestellt durch Trocknen des reinen Salzes im Luftbade bei 150° C. bis die ganze Masse eine helle Farbe

*) American Chemical Journal 10, 154.

angenommen hat. Der Kupfervitriol muss vollständig rein, namentlich frei von Chlor- und Eisenverbindungen sein, in Anbetracht der Löslichkeit von Kupferchlorid und schwefelsaurem Eisenoxyd in Alkohol. Durch das Trocknen des Salzes dürfen nur 4 bis 5 Moleküle Krystallwasser entfernt werden, da ein zu starkes Trocknen eine Zersetzung unter Bildung freier Schwefelsäure bedingen könnte.

5. Absoluten Alkohol, dargestellt aus frisch über Kalk destillirtem Alkohol durch zwei- bis dreitägiges Digeriren desselben mit entwässertem Kupfervitriol. Die Methode erfordert einen vollständig wasserfreien Alkohol.

Bei Ausführung einer Bestimmung verfährt man in folgender Weise:

Hat man die Borsäure in Lösung, so wird die Flüssigkeit zunächst mit Kalilauge bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und in einer Porzellanschale von etwa 100 *mm* Durchmesser auf 10 bis 12 *cc* eingedampft; durch eine hierbei etwa stattfindende Ausscheidung von Salzen werden die späteren Operationen nicht gestört. Ist die Borsäure enthaltende Substanz in Wasser unlöslich, wie bei den Silicaten, so schmilzt man in einem Nickeltiegel ungefähr 4 *g* reinstes Aetzkali, bis die Masse ruhig fliesst. Nach dem Erkalten wird die fein gepulverte Substanz in den Tiegel auf das geschmolzene Aetzkali gebracht und nun das Ganze 2 Stunden lang erhitzt bei einer Temperatur, welche gerade genügt, die Masse im Schmelzen zu erhalten. Dabei wird häufig mit einem starken, während der ganzen Schmelze in dem Tiegel verbleibenden Platindraht gerührt. Diese Methode des Schmelzens ist dem Schmelzen mit kohlensaurem Alkali vorzuziehen, da die löslichen Substanzen aus der geschmolzenen Masse durch Wasser leichter ausgezogen werden. Die Schmelze wird mit heissem Wasser behandelt und das Unlösliche durch Filtration entfernt. Im Falle die Substanz eisenhaltig ist, muss der Tiegelinhalt mit mindestens 400 *cc* Wasser behandelt und längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt werden unter zeitweiligem Erneuern des verdampfenden Wassers. Das Filtrat wird dann, wie auch oben angegeben, auf ein kleines Volumen eingedampft und nach Zufügen von 1 bis 2 Tropfen Tropäolin unter Bedecken der Schale mit gewöhnlicher verdünnter Schwefelsäure bis zur deutlichen und bleibend sauren Reaction versetzt. Nachdem man das zum Bedecken benutzte Uhrglas mit möglichst wenig Wasser in die Schale abgespült und den kleinen Ueberschuss von freier Schwefelsäure mit sehr verdünnter Kalilauge vorsichtig abgestumpft hat, bringt man in die nun nicht mehr denn

etwa 20 cc betragende Flüssigkeit unter Umrühren entwässerten Kupfervitriol, bis die Masse vollständig trocken geworden ist; hierbei ist jede irgend erhebliche Temperaturerhöhung zu vermeiden.

Man schreitet nun zur Extraction der fein gepulverten Masse mit Alkohol. Als Extractionsapparat dient ein etwa 150 cc fassender Erlenmeyer'scher Kolben und ein gerades Chlorcalciumrohr, das zur Aufnahme der zu extrahirenden Substanz bestimmt ist und von dieser fast vollständig angefüllt wird. Die Chlorcalciumröhre ist an dem engeren Theil durch einen Baumwollstopfen verschlossen und an dem unteren Ende mittelst eines Stückchens Kautschukschlauch mit einer Glasröhre verbunden, welche bis auf den Boden des Erlenmeyer'schen Kolbens reicht, sobald man die Röhre mit einem Kautschukstopfen auf den Kolben aufsetzt.

Die gepulverte Kupfervitriolmischung füllt man jetzt in die Röhre unter öfterem leichtem Aufklopfen, damit die Masse etwas compacter wird. In den Kolben wird eine 25 cc der gestellten Schwefelsäure äquivalente Menge der Barythydratlösung gebracht*) und nun, nachdem die Röhre aufgesetzt ist, der Kolben mit der Saugpumpe verbunden. Zunächst spült man die Porzellanschale wiederholt mit kleinen Mengen absoluten Alkohols aus und giesst denselben in die Röhre. Sobald die ganze Masse angefeuchtet ist, wird die Pumpe geöffnet und etwa 15 Minuten gesaugt. Hierauf giesst man noch 5 mal je 15 cc des absoluten Alkohols in die Röhre und lässt langsam absaugen, mit der Vorsicht, dass man jede Portion erst vollständig ablaufen lässt, ehe eine neue aufgegossen wird. Schliesslich fällt man den Ueberschuss des Baryts aus der Lösung durch Einleiten von Kohlensäure, spült das Ganze in eine gewogene Platinschale, verdampft zur Trockne und glüht über einem dreifachen Brenner bis zu constantem Gewicht.

Die Menge des Borsäure-Anhydrids ergibt sich jetzt aus folgender Proportion: Das Moleculargewicht des Borsäure-Anhydrids weniger dem Moleculargewicht der Kohlensäure verhält sich zu dem Moleculargewicht des Borsäure-Anhydrids, wie sich das gefundene Gewicht weniger dem theoretischen Gewicht des kohlensauren Baryts zu dem gesuchten Borsäure-Anhydrid verhält. Oder man multiplicirt einfach die Differenz des gefundenen Gewichts und des berechneten Gewichts des kohlensauren Baryts (500 mg) bei Anwendung der Atomgewichte von Clarke

*) Entsprechend 500 mg kohlensaurem Baryt.

mit 2,697012 und bei Anwendung der Atomgewichte von Meyer und Seubert mit 2,701822.

Die Verfasser erzielten mit dieser Methode bei reinem Boraxglas und bei verschiedenen Mineralien, wie Datolith und Turmalin, sehr günstige Resultate.

Zur Bestimmung der Borsäure haben S. L. Penfield und E. S. Sperry*) die Methode von F. A. Gooch**) bei der Analyse eines Borsäure enthaltenden Silicates mit bestem Erfolge angewandt, nachdem sie dieselbe durch Versuche mit reinem Borax eingehend geprüft hatten.

Vor allem bewährte sich der von Gooch empfohlene Destillationsapparat. Die Borsäure wurde durch Salpetersäure in Freiheit gesetzt, mit Methylalkohol überdestillirt und im Destillate durch Abdampfen mit einer gewogenen Menge Aetzkalk bestimmt. Einige Schwierigkeit verursachte hierbei das Abdampfen des Borsäureäthers mit dem gelöschten Kalk; der borsäure Kalk bildet nämlich mit dem überschüssigen Kalk einen dicken krystallinischen Niederschlag auf dem Boden des Tiegels, und es können, im Falle der Methylalkohol während des Abdampfens in das Sieden kommt, leicht Antheile des Niederschlags aus dem Tiegel geschleudert werden. Wendet man, um solches zu vermeiden, ein grösseres Gefäss an, so lässt sich der Kalk nicht leicht auf constantes Gewicht bringen. Die Verfasser verfahren daher, um die genannten Uebelstände zu vermeiden, in folgender Weise:

Nachdem der Kalk in einem Platintiegel constant gewogen und gelöscht worden ist, wird derselbe in eine grosse Platinschale gebracht und mit Wasser erwärmt, bis er eine milchige Beschaffenheit angenommen hat. Unnöthig ist es den Kalk vollständig aus dem Tiegel zu bringen; man stellt denselben einstweilen bis zum späteren Gebrauch bei Seite. Nach Beendigung der Destillation giesst man den Inhalt der Flasche, welche, vor Beginn der Destillation mit starkem Ammoniak beschickt, zur Aufnahme des Destillates gedient hat, in die Schale zu dem gelöschten Kalk und spült die Flasche vollständig mit Wasser aus. Nun wird die Schale auf ein Wasserbad gesetzt oder auf sonstige Weise vorsichtig erhitzt, bis der Methylalkohol und das Ammoniak ausgetrieben

*) Am. Journ. of Science [III] 34, 222.

**) Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences, 1886—1887, p. 167. — Diese Zeitschrift 26, 364.

sind, und schliesslich der Inhalt derselben vollständig zur Trockne gebracht. Den Rückstand gibt man jetzt in den Tiegel zurück, in welchem ursprünglich der Kalk gewogen wurde, indem man die Hauptmenge mittelst eines Spatels aus der Schale entfernt und den Rest so gut wie möglich mit etwas Wasser unter Anwendung eines Glasstabes mit Gummiwischer in den Tiegel spült. Kleine Mengen des Rückstandes haften immer so fest der Schale an, dass dieselben mechanisch nicht entfernt werden können; man löst diese daher in ein bis zwei Tropfen verdünnter Salpetersäure und gibt die Lösung dann in den Tiegel. Im Ganzen liefern die Operationen höchstens 30 cc Flüssigkeit, welche Menge man leicht in einen Tiegel gewöhnlicher Grösse bringen kann. Sobald der Tiegelinhalt zur Trockne verdampft ist, wird der Rückstand auf dem Wasserbade gut ausgetrocknet und alsdann allmählich stärker erhitzt, wobei man den Platintiegel anfangs in einen grösseren Porzellantiegel stellt und zuletzt über dem Gasgebläse bis zu constantem Gewicht glüht.

Bei dem Löschen des Kalks ist es vortheilhaft, das Wasser nicht direct dem Kalk zuzufügen, da hierbei durch Verspritzen leicht Verlust stattfinden kann. Es ist rathsam, den Tiegel mit dem geglühten Kalk in ein Uhrglas zu stellen, welches Wasser enthält, und das Ganze mit einer Glasglocke zu bedecken. Auf diese Weise löscht sich der Kalk rasch; in besonders eiligen Fällen kann man die Operation beschleunigen, indem man heisses Wasser wiederholt in das Uhrglas bringt, so dass die Luft unter der Glocke vollständig mit Wasserdampf gesättigt wird.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

W. Fresenius.

1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

Ueber die Farbenreactionen der Kohlenstoffverbindungen hat Emil Nickel*) Studien angestellt und den ersten Theil derselben, Farbenreactionen mit aromatischem Charakter, als Inaugural-Dissertation veröffentlicht.

*) Inaugural-Dissertation, der philosophischen Facultät zu Jena vorgelegt. Berlin. Verlag von Hermann Peters, 1888; vom Verfasser eingesandt.