XV. Die chemische Zusammensetzung und das specifische Gewicht des Sulfoborits.

Von

Konstantin Thaddéeff in Aachen.

Von den neu entdeckten Mineralen ist der interessantesten eines unzweifelhaft der Sulfoborit von Westeregeln. Die erste chemische Analyse dieses Minerals rührt von den Herren A. Naupert und W. Wense¹⁾ her, welche die Schwefelsäure, die Magnesia und das Wasser auf directem Wege, die Borsäure dagegen aus der Differenz bestimmten. Da diese Analyse gegen die aufgestellte Formel in der Borsäure ein Fehlen von 1,88%, dagegen einen Ueberschuss von 1,79% im Wassergehalte ergab, so war eine Controlanalyse natürlich wünschenswerth. Herr Prof. Bücking in Strassburg, welchem wir eine vollständige krystallographische Beschreibung des Sulfoborits verdanken, hatte daher, unter Aufwand grosser Mühe, 2 g des Minerals ausgesucht und sie mir, auf meine Bitte hin, zu Verfügung gestellt.

Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Da der Sulfoborit beim Kochen mit Wasser zersetzt wird, so war ich gezwungen, sein specifisches Gewicht mit Hülfe des Pyknometers in Benzol zu bestimmen. Um aber für diese verhältnissmässig schwierige Bestimmung eine Controle zu haben, stellte ich Versuche mit der sogen. Schwebemethode an, welche dem verstorbenen Retgers²⁾ so ausgezeichnete Resultate ergeben hatte. Das benutzte Pyknometer war genau desselben Baues wie dasjenige, welches ich bei den Bestimmungen der specifischen Gewichte der Olivine verwendete³⁾.

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1893, S. 874; Sitzungsberichte der Akademie d. Wissensch. zu Berlin 1893, S. 967. Ref. in dieser Zeitschr. 25, 621 u. 622.

2) Zeitschr. f. physik. Chem. 1889, 3, 497—561.

3) Diese Zeitschr. 1896, 26, 31.

a. Bestimmung des specifischen Gewichtes mit Hülfe des Methylenjodids.

Zu diesem Zwecke bediente ich mich eines kleinen Trichters, dessen Ende mit einem Gummischlauche, an welchem ein Quetschhahn, versehen war. In den Trichter wurde Methylenjodid eingegossen, und ein durchsichtiger Krystall des Sulfoborits hineingebracht. Durch Zusatz von Benzol wurde das specifische Gewicht des Methylenjodids soweit verringert, dass das Kryställchen entweder langsam sank oder langsam aufschwamm oder in der Flüssigkeit ruhig schwebte. Sobald einer dieser Zustände abgepasst war, liess ich durch Oeffnen des Quetschhahnes die Flüssigkeit in das Pyknometer fliessen, schloss und trocknete dieses sorgfältig ab und wog es.

Das Gewicht des Pyknometers mit Wasser bei 20° C. betrug im Mittel aus zehn Bestimmungen, deren Schwankungen höchstens $\pm 0,0005$ g erreichten, 18,9700 g; das Gewicht des leeren Pyknometers 13,3833 g.

Da sich sowohl Methylenjodid, als auch Benzol rasch verflüchtigen, so konnte ich die Methode der genauen Wägung, durch Schwingungsbeobachtungen bei verschiedenem Gewichte und Berechnung der Empfindlichkeit der Wage, nicht anwenden, sondern begnügte mich mit Schwingungsbeobachtungen bei einer und derselben Wägung, indem ich die Empfindlichkeit der Wage durch eine Reihe von Beobachtungen mit einem, dem mit Methylenjodid gefüllten Pyknometer annähernd gleichen Gewichte bestimmte, um daraus das wahre Gewicht zu berechnen. Die Temperatur wurde nur in dem Augenblicke des Ablassens der Flüssigkeit in das Pyknometer beobachtet. Jede Bestimmung wurde mehrere Male wiederholt. Zur Berechnung des specifischen Gewichtes bediente ich mich der in F. Kohlrausch's »Leitfaden der praktischen Physik«, 7. Aufl. 1892, angegebenen Formeln. Die Ergebnisse sind folgende:

Krystall Nr. 1:	Temp.:	Gew. d. Pyknom. mit $\text{CH}_2\text{J}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$	Spec. Gew. d. Mischung b. d. beob. Temp. bei +40°	Mittel:
1) stieg auf	24° C.	27,1103 g	2,458	2,451
2) - -	24,4	27,0845	2,453	2,446
3) schwebte	20,5	27,0997	2,459	2,453
4) -	24,3	27,0873	2,454	2,447
5) sank	24,2	26,9824	2,434	2,427
6) -	24,5	26,9845	2,436	2,429

Krystall Nr. 2.

1) stieg auf	24,8	27,1205 (?)	2,460	2,453
2) - -	24	27,0612	2,449	2,443
3) - -	20,6	27,0653	2,449	2,443
4) - -	20,3	27,0764	2,451	2,445

	Gew. d. Pyknom.		Spec. Gew. d. Mischung		
	Temp.: mit $CH_2I_2 + C_6H_6$	b. d. beob. Temp. bei $+40$	Mittel:		
5) schwebte	20,7° C.	27,0563 g	2,448	2,442	2,444
6) -	20,8	27,0843	2,452	2,446	
7) sank	20,4	27,0514	2,445	2,439	
8) -	20	27,0359	2,444	2,438	

Die Beobachtungen am Krystalle Nr. 2 weisen Schwankungen innerhalb viel engerer Grenzen (mit Ausnahme des Versuchs 1) auf, als beim Krystall Nr. 1 und dürften daher die genaueren sein. Man sieht auch, dass die Bestimmung des spec. Gewichtes des Flüssigkeitgemisches, in welchem das Kryställchen schwebte, infolge der raschen Verflüchtigung des Benzols nicht genau ist. Schon in der kurzen Zeit, während welcher die Flüssigkeit in das Pyknometer abgelassen wurde, nahm ihr spec. Gewicht erheblich zu und erreichte jene Höhe, bei welcher das Kryställchen an die Oberfläche stieg. Aus diesem Grunde dürfte das Mittel aus den Beobachtungen an den Flüssigkeiten mit dem höchsten und niedrigsten spec. Gewichte der Wahrheit näher kommen.

Krystall Nr. 1	ergibt bei	$\frac{20,50 - 21,50 \text{ C.}}{+ 40 \text{ C.}}$	das spec. Gew.	2,438
-	Nr. 2	$\frac{20^0 - 21,8^0 \text{ C.}}{+ 4^0 \text{ C.}}$	-	2,442
oder im Mittel		$\frac{20^0 - 21,8^0 \text{ C.}}{+ 4^0 \text{ C.}}$	-	2,440

für durchsichtige (frische) Sulfoboritkrystalle.

Fast denselben Werth ergaben mir Beobachtungen in demselben Methylenjodid mit Hülfe der Indicatoren von Peter Stoß (Heidelberg). Die klaren Sulfoboritkrystalle waren schwerer als Colemanit (2,422) und leichter als Leucit (2,468), was im Mittel zu 2,445 führt.

Um das Material auf seine Homogenität zu prüfen, wurden zweimal je zehn nicht ausgesuchte Krystalle genommen, und es wurde das spec. Gewicht jedes einzelnen Krystalles mit Hülfe derselben Indicatoren bestimmt. Von den ersten zehn Krystallen zeigte einer das spec. Gewicht 2,28, einer 2,33, drei 2,40, zwei 2,42 und zwei 2,445. Die anderen zehn Krystalle ergaben: für einen das spec. Gewicht 2,33, für zwei 2,40 und für sieben 2,445.

Diese Versuche zeigen auf das Deutlichste, wie unhomogen die Substanz war.

Da es aber von Interesse war, das spec. Gewicht des zur Analyse zu verwendenden Materials zu bestimmen, so nahm ich die Bestimmung im Pyknometer vor, wobei statt des Wassers, welches, wie schon bemerkt wurde, beim Kochen den Sulfoborit zersetzt, Benzol genommen wurde.

b. Bestimmung des specifischen Gewichtes im Pyknometer mit Benzol.

Wie leicht es auch auf den ersten Blick erscheinen mag, das spec. Gewicht in Benzol zu bestimmen, lernt man doch recht bald die Unbequemlichkeiten dieses Verfahrens kennen.

Erstens verflüchtigt sich das Benzol sehr leicht, weshalb die Wägungen sehr schnell geschehen müssen unter Berücksichtigung derselben Vorichtsmaassregeln, welche auch beim Methylenjodid beobachtet werden mussten und oben (S. 265) erwähnt worden sind.

Zweitens verändern die geringsten Beimengungen von Wasser, Toluol etc. merklich das spec. Gewicht des Benzols. Daraus erklärt es sich denn auch, dass verschiedene Beobachter zu so verschiedenen Werthen für das spec. Gewicht des Benzols gelangten. So fanden Adrieez bei 15° C. 0,88462, Pisati und Paternò bei derselben Temperatur 0,883573, Janovsky 0,8872 und endlich Lachowicz bei $\frac{15^0}{+4^0}$ C. für »luftfreies« Benzol 0,87868¹⁾. Ich musste also nothgedrungen das spec. Gewicht des von mir anzuwendenden Benzols bestimmen.

Nicht ausgekochtes Benzol gab mir folgende Werthe: Gewicht des leeren Pyknometers: 10,4499 g; Gewicht des mit Wasser gefüllten Pyknometers bei 20° C.: 16,1550 g als Mittel aus 14 Beobachtungen, deren Minimum 16,1546 g und Maximum 16,1559 g war.

Temp.:	Pyknom. m. Benzol:	Spec. Gew. d. Benzols:	
19,50 C.	15,4744 g	0,88057	
19,7	15,4717	0,88018	
20,2	15,4684	0,87968	
20,5	15,4670	0,87948	
20,6	15,4661	} 15,4654 g	0,87922
20,6	15,4648		
20,7	15,4654		0,87923
20,8	15,4660		0,87935
21,0	15,4626		0,87879
21,1	15,4633		0,87893
21,5	15,4617		0,87872
21,8	15,4581	} 15,4584 g	0,87819
21,8	15,4587		
21,9	15,4595		0,87840
22,1	15,4572		0,87804
22,4	15,4560		0,87788
22,5	15,4555		0,87780
23,4	15,4518		0,87732

Wie man aus diesen Werthen leicht ersehen kann, war der Stöpsel meines Pyknometers nicht genau genug eingeschliffen, so dass die Schwankungen im Gewichte bei einer Temperaturdifferenz von 0,10° C. bereits innerhalb der Fehlergrenzen lagen. Bei

1) Beilstein, Handb. d. organ. Chem., 3. Aufl., 1896, 2, 23,

den folgenden Beobachtungen verwendete ich daher ein Pyknometer mit äusserst genau eingeschliffenem Stöpsel. Allein auch die vorstehenden Beobachtungen reichten aus, um sich zu überzeugen, wie erheblich der Einfluss der Temperatur ist. Beobachtungen bei constanter Temperatur sind aber wegen der Leichtflüchtigkeit des Benzols undurchführbar. Anderentheils ist sein Ausdehnungscoefficient unbekannt, und so musste ich denn für die vorzunehmenden Correctionen zur einfachen Interpolation greifen. Zu diesem Zwecke leitete ich zunächst aus allen Beobachtungen das Gewicht des Pyknometers mit Benzol bei 20° C. ab, indem ich berücksichtigte, dass bei Erhöhung der Temperatur um 1° C. das Gewicht des mit Benzol gefüllten Pyknometers um 0,005718 g abnimmt — bei 19,5° C. ist es 15,4741 g und bei 23,4° C. 15,4518 g schwer; demnach beträgt bei Zunahme um 3,9° C. die Gewichtsabnahme 0,0223 g, oder für je 1° C. 0,005718 g. Meine achtzehn Versuche ergaben mir auf diese Weise auf 20° C. umgerechnet das Gewicht 15,4698 g, wobei das Maximum 15,4712 g und das Minimum 15,4683 g entsprach. Unter Zugrundelegung der beiden Werthe: Gewicht des Pyknometers mit Benzol bei 20° C. 15,4698 g und Abnahme des Gewichtes um 0,005718 g bei einer Temperaturzunahme um je 1° C., erhält man folgende umgerechnete Werthe:

Gewicht des Pyknometers mit Benzol.			
Temp.:	Beobachtet:	Berechnet:	Differenz:
19,5° C.	15,4741 g	15,4727 g	— 0,0014 g
19,7	15,4717	15,4715	— 0,0002
20,2	15,4684	15,4687	+ 0,0003
20,5	15,4670	15,4669	— 0,0001
20,6	15,4654	15,4664	+ 0,0010
20,7	15,4654	15,4658	+ 0,0004
20,8	15,4660	15,4652	— 0,0008
21,0	15,4626	15,4641	+ 0,0015
21,1	15,4633	15,4635	+ 0,0002
21,5	15,4617	15,4612	— 0,0005
21,8	15,4584	15,4595	+ 0,0011
21,9	15,4595	15,4589	— 0,0006
22,1	15,4572	15,4578	+ 0,0006
22,4	15,4560	15,4561	+ 0,0001
22,5	15,4555	15,4555	0,
23,4	15,4518	15,4504	— 0,0014

Die Schwankungen sind im positiven wie negativen Sinne gleich gross: in Summa — 0,0050 g + 0,0052 g = + 0,0002 g bei 16 Beobachtungen. Sie zeigen, dass diese Berechnungsweise der Wahrheit nahe kommende Werthe ergibt, indem selbst die höchsten Abweichungen von $\pm 0,0014$ g verhältnissmässig wenig das specifische Gewicht des Sulfoborits beeinflussen werden. Zur Berechnung des specifischen Gewichtes des Benzols wendete ich dasselbe Verfahren an:

Bei 20° C. wog das Pyknometer mit Benzol im Mittel 15,4698 g, woraus das spec. Gewicht des Benzols bei $\frac{+20^\circ}{+20^\circ}$ C. = 0,87989 sein würde, da das Gewicht des Pyknometers mit Benzol bei 19,5° C. 15,4741 g und bei 23,4° C. 15,4518 g betrug, und die entsprechenden specifischen Gewichte des Benzols 0,88057 bezw. 0,87732 sind, somit einer Temperaturdifferenz von 3,9° C. eine Differenz im specifischen Gewichte von 0,00325 oder von 0,000883 auf 1° C. entspricht,

Spec. Gewicht des Benzols.

Temp.:	Beobachtet:	Berechnet:	Differenz:
19,50 C.	0,88057	0,88030	— 0,00027
19,7	0,88048	0,88044	— 0,00004
20,2	0,87968	0,87972	+ 0,00004
20,5	0,87948	0,87948	0
20,6	0,87922	0,87939	+ 0,00017
20,7	0,87923	0,87931	+ 0,00008
20,8	0,87935	0,87922	— 0,00013
21,0	0,87879	0,87906	+ 0,00027
21,1	0,87893	0,87897	+ 0,00004
21,5	0,87872	0,87864	— 0,00008
21,8	0,87819	0,87839	+ 0,00020
21,9	0,87840	0,87831	— 0,00009
22,1	0,87804	0,87814	+ 0,00010
22,4	0,87788	0,87789	+ 0,00001
22,5	0,87780	0,87781	+ 0,00001
23,4	0,87732	0,87706	— 0,00026

Ausgekochtes Benzol lieferte nachstehende Resultate: Gewicht des leeren Pyknometers 13,3833 g; Gewicht des Pyknometers mit Wasser bei 20° C. 18,9700 g, als Mittel aus zehn Bestimmungen mit dem Maximalwerthe 18,9705 g und dem Minimalwerthe 18,9693 g.

Temp.:	Pyknom. m. Benzol:	Spec. Gew. des Benzols:
20,00 C.	18,2970 g	0,87953
20,5	18,2944	} 18,2945 g 0,87916
20,5	18,2946	
21,5	18,2894	} 18,28895 0,87834
21,5	18,2885	
21,8	18,2870	0,87804
22,0	18,2859	} 18,2854 0,87780
22,0	18,2853	
22,0	18,2851	
22,2	18,2849	0,87775
22,6	18,2825	} 18,2824 0,87738
22,6	18,2823	
23,2	18,2789	0,87684
23,5	18,2767	0,87650
24,0	18,2747	0,87623

Der Gewichtsunterschied des Pyknometers mit Benzol ist also innerhalb eines Temperaturintervalls von 4° C. gleich 0,0223 g; auf je 1° würde demnach 0,005575 g Gewichtsabweichung kommen. Legt man diese Werthe zu Grunde, so kann man die für das Pyknometer mit Benzol für verschiedene Temperaturen gefundenen Gewichte auf 20° C. umrechnen und erhält im Mittel 18,2970 g, bei einem Minimum von 18,2962 g und einem Maximum von 18,2973 g, d. h. genau denselben Werth, welchen die Beobachtung ergab. Aus diesem Werthe nun und demjenigen, welcher die Gewichtsverminderung des mit Benzol gefüllten Pyknometers bei Erhöhung der Temperatur um 1° C. angiebt, d. h. 0,005575 g, kann das Gewicht des Pyknometers mit Benzol bei den verschiedenen Temperaturen zurückberechnet werden.

Gewicht des Pyknometers mit Benzol.			
Temp.:	Gefunden:	Berechnet:	Differenz:
20,0° C.	18,2970 g	18,2970 g	0
20,5	18,2945	18,2942	— 0,0003 g
21,5	18,28895	18,2887	— 0,00025
21,8	18,2870	18,2870	0
22,0	18,2854	18,2859	+ 0,0005
22,2	18,2849	18,2848	— 0,0001
22,6	18,2824	18,2825	+ 0,0001
23,2	18,2789	18,2792	+ 0,0003
23,5	18,2767	18,2775	+ 0,0008
24,0	18,2747	18,2747	0

Da die Beobachtungen für das specifische Gewicht des ausgekochten Benzols bei 20° C. 0,87953 g und bei 24° C. 0,87623 g ergaben, so folgt daraus bei einer Temperaturzunahme von 4° C. eine Verminderung des specifischen Gewichtes um 0,00330 oder bei einer solchen von 1° C. um 0,000825. Diese Werthe gestatten nun eine Berechnung des specifischen Gewichtes des Benzols für verschiedene Temperaturen.

Spec. Gewicht des Benzols.			
Temp.:	Gefunden:	Berechnet:	Differenz:
20,0° C.	0,87953	0,87953	0
20,5	0,87946	0,87942	— 0,00004
21,5	0,87834	0,87829	— 0,00005
21,8	0,87804	0,87805	+ 0,00001
22,0	0,87780	0,87788	+ 0,00008
22,2	0,87775	0,87772	— 0,00003
22,6	0,87738	0,87739	+ 0,00001
23,2	0,87684	0,87689	+ 0,00005
23,5	0,87650	0,87664	+ 0,00014
24,0	0,87623	0,87623	0

Der Fehler ist so gering, dass ich bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes des Sulfoborits getrost diese Berechnungsweise in Anwendung bringen konnte.

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass aus meinen Versuchen für das ausgekochte Benzol ein geringeres specifisches Gewicht hervorgeht, als für das nicht ausgekochte. Die beiden einander entsprechenden Werthe für 20° C. sind: 0,87953 bezw. 0,87989. Wie ist dieser Widerspruch, dass das durch Auskochen »luftfrei« werdende Benzol statt schwerer zu werden leichter wird, zu erklären?

Herrn Dr. Rau, Privatdocenten an der hiesigen Hochschule, verdanke ich hierüber die wichtige Aufklärung, dass es nicht die Luft ist, sondern das im käuflichen Benzol stets in kleinen Mengen enthaltene Wasser, welches diese Erscheinung bedingt. Dieses Wasser entweicht beim Destilliren des Benzols gleich mit dessen ersten Fractionen, weshalb auch das specifische Gewicht des zurückbleibenden, nunmehr wasserfreien Benzols erniedrigt wird. Dieser Umstand und die Befürchtung, dass der Sulfoborit auch beim Kochen in Benzol sich theilweise zersetzen könnte, veranlassten mich, das Benzol nicht noch einmal mit dem Sulfoborit zusammen auszukochen, sondern die noch etwa anhaftende Luft durch längeres Umrühren des Sulfoborits im Pyknometer mit einem Platin-drahte zu vertreiben.

Die Ergebnisse der Beobachtungen waren folgende: Gewicht des leeren Pyknometers 43,3833 g; Gewicht des mit Wasser gefüllten Pyknometers bei 20° C. 48,9700 g;

Gewicht des Pyknometers mit ausgekochtem Benzol bei 20° C. 18,2970 g; Verminderung dieses Gewichtes bei Zunahme der Temperatur um 1° C. 0,005575 g; Verminderung des specifischen Gewichtes des Benzols mit Zunahme der Temperatur um 1° C. 0,000825.

Abgewogen Sulfoborit:	Temp.:	Gew. d. Pyknom. m. Benzol u. Sulfoborit:	Gew. d. Pykn. m. Benzol:	Spec. Gew. d. Benzols:
1) 1,9994 g	22,00 C.	19,5610 g	18,2859 g	0,87788
2) -	22,7	19,5583	18,2820	0,87730
3) -	24,7	19,5488	18,2708	0,87565
4) -	24,3	19,5510	18,2730	0,87598
5) -	24,5	19,5505	18,2719	0,87582
6) 1,9450	22,0	19,5257	18,2859	0,87788
7) -	22,3	19,5248	18,2842	0,87763
8) -	22,6	19,5225	18,2823	0,87739
9) -	23,0	19,5201	18,2803	0,87706
10) -	22,0	19,5264	18,2859	0,87788
11) 1,0032	24,0	18,9428	18,2747	0,87623
12) -	24,7	18,9266	18,2875	0,87813
13) -	22,0	18,9262	18,2859	0,87788
14) -	24,5	18,9282	18,2886	0,87829
15) -	20,9	18,9324	18,2920	0,87879

Auf Grund dieser Werthe und unter Zuhülfenahme der bekannten Formeln konnte nun das spec. Gewicht des Sulfoborits berechnet und darauf auf die Temperatur von 4° C. umgerechnet werden.

Specifisches Gewicht des Sulfoborits.

	Temp. 20° C.		Temp. + 40° C.		
1)	2,424	22 ⁰ C.	2,417		} Mittel 2,4194.
2)	2,427	22,7	2,420		
3)	2,427	24,7	2,418		
4)	2,428	24,3	2,420		
5)	2,430	24,5	2,422		
	Spec. Gew.	Temp.	Spec. Gew.	Temp.	
6)	2,422	22 ⁰ C.	2,415	4 ⁰	} Mittel 2,4142
7)	2,423	22,3	2,416	-	
8)	2,420	22,6	2,413	-	
9)	2,419	23,0	2,411	-	
10)	2,423	22,0	2,416	-	
11)	2,408	24,0	2,400	-	} Mittel 2,4148
12)	2,424	24,7	2,414	-	
13)	2,427	22,0	2,420	-	
14)	2,423	24,5	2,416	-	
15)	2,430	20,9	2,424	-	

Im Mittel war also das spec. Gewicht des zur Analyse verwendeten Sulfoborits bei $\frac{20,9^0 - 24,7^0}{+ 4^0}$ C. 2,446, welches auf eine beginnende Zersetzung hinweist, da klare Krystalle im Mittel 2,440 ergaben.

A. Naupert und W. Wense hatten, nach dem von ihnen bestimmten spec. Gewichte von 2,38—2,45 oder im Mittel von 2,415 zu urtheilen, auch kein frisches Material zu ihrer Verfügung. Ihr Mittelwerth 2,415 stimmt beinahe mit dem von mir gefundenen 2,446 überein.

Analyse des Sulfoborits.

A. Naupert und W. Wense fanden im Sulfoborit die Bestandtheile MgO , SO_3 , B_2O_3 und H_2O . Da mir nicht viel Material zur Verfügung stand, so hielt ich es nicht für nöthig, die qualitative Prüfung zu wiederholen, sondern ging direct zur quantitativen Analyse über. Ausser den erwähnten Bestandtheilen bestimmte ich noch Fe_2O_3 , da viele von den Kryställchen eine röthliche Färbung besaßen. — Vorversuche mit Borax und Magnesiumsulfat zeigten, dass es unmöglich ist, die Borsäure und die Schwefelsäure in einer und derselben Portion zu bestimmen; es mussten daher zwei verschiedene abgewogene Mengen angewendet werden. Zur Bestimmung des Wassers bediente ich mich zunächst des Verfahrens von Sipöcz¹⁾, jedoch ohne Erfolg. Abgesehen von den an die Bestimmung selbst sich knüpfenden Schwierigkeiten, hat diese Methode den Fehler, dass, wenn basische Salze mit Kalium- und Natriumcarbonat geschmolzen werden, ein Theil des Wassers in der Schmelze zurückbleibt, da sich Aetzkalkien bilden können. In der That, wenn man z. B. $Ca(OH)_2$ mit Na_2CO_3 schmilzt, so kann man sicher sein, dass die Reaction zum Theil nach der Formel

verlaufen wird. Dass aber durch einfaches Schmelzen aus $NaOH$ das Wasser schwer auszutreiben ist, ist hinreichend bekannt. Daher ergab die Wasserbestimmung nach Sipöcz's Verfahren beim Sulfoborit, in welchem das Wasser kein Krystallwasser, sondern chemisch gebundenes ist, zu geringe Werthe. Später, bei Analysen basischer Kupfersalze, leitete ich beim Beginn des Schmelzens einen Kohlensäurestrom ein, wodurch das sich bildende $NaOH$ wiederum in Na_2CO_3 übergeführt wurde, und gelangte dabei zu recht befriedigenden Ergebnissen; der Gedanke, einen Kohlensäurestrom bei den Wasserbestimmungen im Sulfoborit anzuwenden, kam mir leider zu spät, als diese Bestimmungen schon beendet waren. Für genauer halte ich die Bestimmung durch einfaches Glühen (Analyse IV), obwohl ich auch die nach Sipöcz's Methode gefundenen Werthe (Analysen II und III) anführe.

1) Zeitschr. f. analytische Chemie 1878, 17, 206.

I. 0,5548 g fein gepulverten Sulfoborits ergaben nach einem von mir ausgearbeiteten Verfahren¹⁾ — Abtreiben der Borsäure als $(\text{CH}_3)_3\text{BO}_3$ und Bestimmung als KBF_4 — 0,4022 g KBF_4 bezw. 0,44405 B_2O_3 entsprechend 20,04 %. Die im Kölbchen nach Abdestilliren der Borsäure zurückgebliebene Flüssigkeit enthielt einen in Schwefelsäure unlöslichen Rückstand von 0,0025 g entsprechend 0,45 %.

II. 0,2974 g Substanz zeigten nach 24 stündigem Trocknen bei 160°—170° einen Verlust von 0,0004 g bezw. 0,03 %; mit 1,5 g KNaCO_3 nach Sipöcz's Methode geschmolzen, lieferten sie 0,0579 g bezw. 19,47 % H_2O . Die Schmelze wurde in das Kölbchen zur Bestimmung der Borsäure eingetragen und lieferte 0,2407 g KBF_4 bezw. 0,05818 g oder 19,56 % B_2O_3 .

III. 0,5 g Substanz verloren nach 24 stündigem Trocknen bei 110° 0,0003 g entsprechend 0,06 %; dann gaben sie mit 3 g KNaCO_3 geschmolzen 0,1052 g bezw. 21,04 % H_2O . In dieser Probe wurde nur noch die Magnesia bestimmt und 0,4666 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend 0,1684 g oder 33,62 % MgO gefunden.

IV. 0,2526 g Substanz wurden in einem Platintiegel abgewogen und verloren nach 24 stündigem Trocknen bei 130°—150° 0,0005 g entsprechend 0,20 %, dann nach sechsstündigem Glühen bei Rothglühhitze weitere 0,0592 g entsprechend 23,43 %. Nach Behandlung des Rückstandes mit HCl blieben ungelöst 0,0008 g entsprechend 0,31 %. Der Auflösung wurde BaCl_2 zugesetzt, welches 0,1633 g BaSO_4 fällte, entsprechend 0,05605 g oder 22,19 % SO_3 . Im Filtrate wurde das überschüssige BaCl_2 mit H_2SO_4 niedergeschlagen und abfiltrirt; in der eingeeengten Lösung wurde mit Ammoniak Fe_2O_3 gefällt und ergab 0,0002 g entsprechend 0,08 %; im Filtrate des Fe_2O_3 wurde endlich die Magnesia als Ammonium-Magnesium-Phosphat gefällt und lieferte 0,2350 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend 0,08465 g oder 33,51 % MgO .

V. 0,2 g Substanz hinterliessen nach Auflösung in HCl einen unlöslichen Rückstand von 0,0004 g oder 0,20 %. Die Lösung wurde in gleicher Weise, wie bei der Anal. IV behandelt und lieferte: 0,1325 g BaSO_4 entsprechend 0,04547 g oder 22,73 % SO_3 ; 0,0003 g oder 0,15 % Fe_2O_3 ; 0,1849 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend 0,0666 g oder 33,30 % MgO .

Stellen wir die Ergebnisse dieser fünf Analysen zusammen, so erhalten wir:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel:
MgO	—	—	33,62	33,51	33,30	33,48
SO_3	—	—	—	22,19	22,73	22,46
B_2O_3	20,04	19,56	—	—	—	19,79
Fe_2O_3	—	—	—	0,08	0,15	0,11
Glühverlust	—	—	—	23,43	—	23,43
Verlust beim Trock-	—	0,03	0,06	0,20	—	0,10
nen bei 110°—170°						
Unlöslich	0,45	—	—	0,31	0,20	0,32
						99,69

Die Analyse von Naupert und Wense gab hingegen folgende Resultate:

MgO	32,94	
SO_3	21,95	als Mittel aus zwei Bestimmungen 21,84 und 22,07
H_2O	21,50	
B_2O_3	(23,64)	aus der Differenz zu 100
	100,00	

1) Die Arbeit erscheint in der Zeitschr. f. analyt. Chemie 1897.

Dabei blieben als in Mineralsäuren unlöslicher Rückstand 0,4 bis 0,8%. Auf Grund dieser Analyse wurde für den Sulfoborit die Formel

aufgestellt. Zu welcher Formel führen nun meine Analysen? Vernachlässigt man das Fe_2O_3 und den unlöslichen Rückstand, so hat man folgende Werthe, welche durch Division mit den Molekulargewichten das nebenstehende Molekularverhältniss ergeben:

	in Proc.:	Mol.-Gew.:	Molekularverhältniss:		
MgO	33,48	39,90	0,839	2,98	3
SO_3	22,46	79,86	0,284	1	1
B_2O_3	19,79	69,68	0,284	1,04	1
H_2O	23,53	17,96	1,310	4,66	4,5—5

Es ist ersichtlich, dass im Sulfoborit ein sehr einfach zusammengesetztes Doppelsalz MgSO_4 , $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ vorliegt. Zweifelhaft erscheint nur der Wassergehalt. Meine directen Bestimmungen nach Sipöcz's Verfahren ergaben von einander sehr abweichende Werthe: 24,04 bezw. 19,56%, von denen der erste demjenigen von Naupert und Wense, welche 24,50% fanden, sehr nahe kommt. Dass das Wasser im Sulfoborit als Constitutionswasser enthalten ist, darauf weisen meine Versuche mit dem Trocknen der Substanz bei 160°—170° hin, bei denen der Verlust höchstens 0,2% erreichte. Darum halte ich die Bestimmung durch Glühen bei schwacher Rothgluth, welche im Ganzen 23,53% ergab, für richtiger, zumal es schwer ist, sich vorzustellen, dass bei solchem Glühen Schwefelsäure- oder Borsäure-Anhydrid verloren gehen könnten und dies um so weniger, als beim Berechnen des Wassers aus der Differenz ein dem gefundenen nahe kommender Werth von 23,84% erhalten worden wäre.

Leider war das zur Analyse verwendete Material, wie es dessen spec. Gewicht zeigte, zum Theil zersetzt. Es fragt sich nur, welchen Verlauf mochte die Zersetzung nehmen? Verwittern, sein Krystallwasser verlieren konnte der Sulfoborit nicht, da er selbst beim Erwärmen auf 160°—170° C. höchstens 0,2% einbüsste; eher konnte er Wasser aufgenommen haben. Ausserdem verliert das Mineral beim Behandeln mit Wasser ziemlich leicht einen Theil des Magnesiumsulfats¹⁾, während sein Vorkommen in den Carnallit-Lösungsrückständen, sowie seine Gewinnungsweise aus diesen Rückständen, die Möglichkeit des Zerfalls der frischen Sulfoboritsubstanz in der angedeuteten Weise durchaus nicht ausschliessen. Rechnet man in der That die erhaltenen Mengen MgO , SO_3 , B_2O_3 und H_2O (zusammen 99,26%) auf 100 um, so erhält man die von der Formel MgSO_4 , $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, $4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ geforderten, sehr nahen Werthe:

1) Privatmittheilung des Hrn. W. Wense an Hrn. Prof. Bücking.

	Gefunden:	Berechnet:	Differenz:
<i>MgO</i>	33,73	34,19	— 0,46
<i>SO₃</i>	22,62	22,84	— 0,19
<i>B₂O₃</i>	19,93	19,90	+ 0,03
<i>H₂O</i>	23,70	23,09	+ 0,61
	<u>99,98</u>	<u>99,99</u>	

Die Analyse spricht dafür, dass die Substanz beiden obenerwähnten Einflüssen ausgesetzt gewesen ist, und dass die Zusammensetzung des Sulfoborits durch die Formel

ausgedrückt werden kann. Von der Borsäure H_3BO_3 ausgehend kann man dieser Formel auch die Gestalt

geben.

Sehr zu bedauern ist es, dass der Sulfoborit so selten ist, und es ist daher nicht zu erwarten, dass es bald gelingen wird, neue Versuche zur Bestimmung seines Wassergehaltes anzustellen; in den Bestimmungen von *MgO*, *SO₃* und *B₂O₃* glaube ich dagegen kaum einen groben Fehler gemacht zu haben, da die Analyse so einfache Beziehungen zwischen diesen drei Bestandtheilen — $3MgO : 4SO_3 : 4B_2O_3$ — ergab, und auch die Analyse von Naupert und Wense zwischen *MgO* und *SO₃* dasselbe Verhältniss 3 : 4 feststellte.

Meine Bemühungen, den Sulfoborit künstlich darzustellen durch Erwärmen eines Gemisches von Magnesiumsulfat und Borax in Gegenwart von Wasser oder einer Kaliumchloridlösung bei 150°—160° in zugeschmolzenen Röhren, waren leider erfolglos. Ich erhielt dabei Magnesiumborate, jedoch ohne Betheiligung der Schwefelsäure, von der in der erhaltenen krystallinischen Masse höchstens nur Spuren nachgewiesen werden konnten.

Mineralogisches Institut der königl. techn. Hochschule,

14. März 1897.