Niobsäure gefunden habe. Wahrscheinlich aber enthielt das Acichlorid auch Unterniobchlorid, und die Säure, die vermittelst Zersetzung durch Wasser erhalten wurde, war eine Mischung von Niobsäure und von Unterniobsäure.

Die Niobsäure ist, wie die Tantalsäure, kein Leiter der Elektrizität, aber nur, wenn sie von aller Feuchtigkeit sorgfältig befreit worden ist. Hat sie durchs Stehen an der Luft auch nur eine sehr geringe Menge von Wasser angezogen, so wird sie ein Leiter der Elektrizität.

VI. *Ueber die Bestimmung freier Borsäure und die Flüchtigkeit dieser Säure;*
von F. G. Schaffgotsch.

Mischungsgewichte: $H = 1$; $C = 6$; $O = 8$; $B = 11$;
 $Na = 23$.

A. Bestimmung freier Borsäure.

H. Rose's Methode, welche bisjetzt die einzige scharfe ist und darauf beruht, daß man die wässrige Lösung der Säure mit einer bekannten Menge von kohlensaurem Natron oder Kali eindampft und im geglühten, aus kohlensaurem und borsaurem Alkali gemischten Rückstande die Kohlensäure bestimmt, suchte ich dadurch noch zu vereinfachen, daß ich die sie ausdrückende Formel: $b = r - a - c$, worin b die Borsäure, r den Rückstand, a das Alkali und c die Kohlensäure bedeutet, durch Nullwerden von c auf: $b = r - a$ zurückführte, d. h.: den Kohlensäuregehalt des Rückstandes in Wegfall brachte. Diefs geschieht, sobald nur die Menge der Borsäure vorläufig innerhalb gewisser Gränzen bekannt ist, sehr leicht, wenn die Alkalimenge so bemessen wird, daß auf 2 Mischungsgewichte Säure nicht weniger als 1 MG. und nicht mehr als 2 MG. Basis kömmt, denn in diesem

Fall, wo das Sauerstoffverhältniß der Säure zur Basis zwischen 6:1 und 3:1 liegt, wird beim Abdampfen und Glühen alle Kohlensäure ausgetrieben und der Rückstand ist völlig gewichtsbeständig, während sowohl die sehr sauren als die sehr basischen Alkaliborate im Feuer ihr Gewicht fortdauernd ändern, jene durch langsamen Borsäureverlust, diese durch Aufnahme von Kohlensäure.

Es wurde stets Natron angewendet, wovon nach dem Gesagten 44,3 bis 88,6 Th. auf 100 Th. Säure erforderlich sind, und am vortheilhaftesten gefunden, gleichförmiges Pulver von wasserhaltigem Carbonat oder von Bicarbonat zu nehmen. Da das Bicarbonat bei längerer Aufbewahrung seine Zusammensetzung ändert, so muß zuvor durch Glühen sein Natrongehalt ebensowohl als der des einfach kohlen-sauren Salzes ermittelt worden. Das von mir gebrauchte Carbonat hielt 53,968, das Bicarbonat 37,473 Hunderttheile Natron.

Das unmäßige Aufschwellen der Abdampfrückstände sowie die explosionsartige Gasentwicklung beim Glühen verursacht sehr große Ungelegenheiten und ohne besondere Kunstgriffe ist die Analyse, wenigstens bei Gebrauch eines Platintiegels von gewöhnlicher Größe geradezu unmöglich; sie läßt aber an Sicherheit und Genauigkeit nichts zu wünschen übrig, wenn man, wie folgt, verfährt. Die vereinigte Lösung von Borsäure und Carbonat wird in einer geräumigen Platinschaale allmählich eingedampft, der anfangs syrupdicke Rückstand bei gesteigerter Wärme zur Trockniß gebracht und vorsichtig weiter erhitzt, bis er zu knistern aufhört. Die erkaltete Masse stößt man von der Schaale möglichst vollständig los, zerbröckelt sie in linsengroße Stückchen und häuft sie auf einem Glanzpapierblatt auf. Was in der Schaale zurückblieb, spühlt man mit warmem Wasser in den tarirten Tiegel, dampft vorsichtig ein und steigert die Hitze langsam bis zu voller Rothgluth. Jetzt trägt man den Salzhaufen löffelweise in den offen bleibenden Tiegel ein, indem man jede unnöthige Erhitzung des Löffels vermeidet und setzt endlich mit einer Federfahne alle Salzreste vom Löffel

und Glanzpapier in den erkalteten Tiegel. Der letztere wird dann bedeckt und abermals stark geglüht, bis keine Gewichtsveränderung mehr eintritt.

1. *Versuch.* Verwandt: 1^{grm},0620 Borsäure und 1^{grm},3785 wasserhaltiges einfach kohlensaures Natron, worin 0^{grm},7439 Natron.

Gewonnen: 1^{grm},7960 Borat, also 1^{grm},0521 Borsäure oder 99,07 vom Hundert.

2. *Versuch.* Verwandt: 2^{grm},0063 kryst. Borsäurehydrat H^3B , worin 56,452 Hunderttheile oder 1^{grm},1326 Borsäure, und 1^{grm},0222 wh. Carbonat, worin 0,5517 Natron.

Gewonnen: 1^{grm},6755 Borat, also 1^{grm},1238 Borsäure oder 99,22 vom Hundert.

3. *Versuch.* Verwandt: 2^{grm},0230 krystallisiertes Borsäurehydrat, worin 1^{grm},1420 Borsäure und 1^{grm},0185 wh. Carbonat, worin 0^{grm},5497 Natron.

Gewonnen: 1^{grm},6825 Borat, also 1^{grm},1328 Borsäure oder 99,19 vom Hundert.

4. *Versuch.* Verwandt: 2^{grm},0305 kryst. Borsäurehydrat, worin 1^{grm},1463 Borsäure und 1^{grm},0425 wh. Carbonat, worin 0^{grm},5626 Natron.

Gewonnen: 1^{grm},7010 Borat, also 1^{grm},1384 Borsäure oder 99,32 vom Hundert.

5. *Versuch.* Verwandt: 1^{grm},2400 kryst. Borsäurehydrat, worin 0^{grm},7000 Borsäure und 0^{grm},9610 wasserfreies einfach kohlensaures Natron, worin 0^{grm},5621 Natron.

Gewonnen: 1^{grm},2558 Borat, also 0^{grm},6937 Borsäure oder 99,10 vom Hundert.

6. *Versuch.* Verwandt: 1,2400^{grm} kryst. Borsäurehydrat, worin 0^{grm},7000 Borsäure und 1^{grm},2409 verändertes Natronbicarbonat, worin 0^{grm},4650 Natron.

Gewonnen: 1^{grm},1648 Borat, also 0^{grm},6998 Borsäure oder 99,97 vom Hundert.

7. *Versuch.* Verwandt: 1^{grm},2400 kryst. Borsäurehydrat, worin 0^{grm},7000 Borsäure und 1^{grm} Bicarbonat, worin 0^{grm},3747 Natron.

Gewonnen: 1^{grm},0735 Borat, also 0^{grm},6988 Borsäure oder 99,83 vom Hundert.

8. *Versuch.* Verwandt: 1^{grm},2400 kryst. Borsäurehydrat, worin 0^{grm},7000 Borsäure, und 1^{grm},5000 Bicarbonat, worin 0^{grm},5621 Natron.

Gewonnen: 1^{grm},2656 Borat, also 0^{grm},7035 Borsäure oder 100,50 vom Hundert.

Die zur Lösung dienende Wassermenge blieb in den vier ersten Versuchen unbestimmt und betrug in den übrigen je 60^{grm}.

Das Mittel der acht Bestimmungen ist 99,52 Th. Borsäure statt 100.

Es leuchtet ein, dafs man statt der kohlen sauren Alkalien auch fertig gebildete Alkaliborate benutzen kann, dafs alsdann der gefundene Ueberschufs unmittelbar die Menge der Borsäure ergiebt, und dafs sich, wenn neutrales Salz, $\ddot{\text{N}}\ddot{\text{a}}\ddot{\text{B}}$ oder $\ddot{\text{K}}\ddot{\text{B}}$, dazu genommen wird, das Sauerstoffverhältnifs im Enderzeugnifs der Analyse nie über $\frac{1}{3}$ steigern und sehr leicht zwischen $\frac{1}{3}$ und $\frac{1}{6}$ feststellen läfst. Derartige Versuche ergaben mir zwar im Durchschnitt 99,95 Th. Borsäure statt 100; allein die einzelnen Bestimmungen wichen von einander zu stark ab. Ich möchte das letztere Verfahren überhaupt nur dann empfehlen, wenn es sich um eine vorläufige Bestimmung der Borsäure handelt.

B. Flüchtigkeit der Borsäure.

Krystallisirtes Borsäurehydrat, in einem offenen dünnwandigen Gefäfs der Hitze eines stark wallenden Wasserbades ausgesetzt, wird bald trübe, kreideartig matt, bäckt schwach zusammen und verliert unaufhörlich an Gewicht, anfangs rasch, später sehr langsam. Im Folgenden bezeichnen die eingeklammerten Zahlen die stündlichen Verluste nach Milligrammen und zwar gilt die erste für den Anfang, die zweite für das Ende jedes Versuches. Aus dem Bade genommen vermehrt der Rückstand sein Gewicht durch Wasseranziehung bedeutend.

1. *Versuch.* 1^{grm},3980 kryst. Hydrat, worin 0^{grm},7892 Borsäure, waren, mit Unterbrechungen von 64 Stunden insgesamt, 43,5 Stunden im Wasserbade, wogen nunmehr 0^{grm},9735 und, nachdem sie 23,75 Tage kalt an der Luft gestanden, 1^{grm},3685. Die Analyse mit 0^{grm},7230 wh. Natroncarbonat, worin 0^{grm},3902 Natron, ergab 1^{grm},1580 Borat, also 0^{grm},7678 Borsäure, woraus durch Wasseraufnahme 1^{grm},3601 kryst. Hydrat sich zurückbilden können. Es fehlen 2,71 Th. Borsäure auf 100 und in dem Enderzeugnifs des Wasserbades kommen 78,87 Borsäure auf 21,13 Wasser. [35,5 und 0,5.]

2. *Versuch.* 2^{grm},000 gepulvertes kryst. Hydrat, worin 1^{grm},1290 Borsäure, wogen nach 49,25 Stunden Wasserbad, unterbrochen durch 46,5 Stunden, 1^{grm},3625, erwärmten sich mit Wasser um 20° C. und gaben mit 1^{grm},0077 wh. Natroncarbonat, worin 0^{grm},5438 Natron, 1^{grm},6180 Borat, folglich 1^{grm},0742 Borsäure. Es fehlen also von dieser 4,86 Hunderttheile und im Enderzeugnifs des Wasserbades kommen 78,84 Borsäure auf 21,16 Wasser. [110 und 3.]

3. *Versuch.* 0^{grm},5000 kryst. Hydrat, worin 0^{grm},2823 Borsäure, wogen nach 33 Stunden Wasserbad 0^{grm},3000 und gaben mit 0^{grm},3750 Natronbicarbonat, worin 0^{grm},1405 Natron, in 50^{grm} Wasser gelöst, 0^{grm},3783 Borat, also 0^{grm},2378 Borsäure. Von dieser fehlen also 15,75 Hunderttheile und im Enderzeugnifs des Wasserbades kommen 79,26 Borsäure auf 20,74 Wasser. [26,7 und 1.]

4. *Versuch.* Der Boden eines großen Platintiegels wird mit 1 Centigramm kryst. Borsäurehydrat überstreut und der Tiegel mit seinem unteren Theile ins Wasserbad gestellt. Nach einer Erhitzung während 31,25 Stunden, unterbrochen durch 32,5 Stunden insgesamt, ist nur noch ein ganz geringfügiges Ueberbleibsel vom Hydrat zu sehen, 15' später gar nichts mehr.

5. *Versuch.* Auf dem Boden des im Wasserbade stehenden Tiegels liegen einige Schüppchen krystallisirten Hydrats und werden von Zeit zu Zeit mit starker Vergrößerung betrachtet. Nach 2 Stunden keine Formveränderung,

darauf nach 5 Stunden Wasserbad Alles verschwunden. Ein Gegenversuch mit einem mikroskopischen Stückchen schwefelsauren Natrons zeigt dessen völlige Unveränderlichkeit.

6. *Versuch.* Auf dem Tiegelboden liegt ein einziges Hydratschüppchen; darüber ist eine Brücke'sche Loupe dauernd befestigt. Nach 2,5 Stunden nichts Bemerkenswerthes. — Unterbrechung. — Nach 2 Stunden 50' Wasserbad fast Alles und 10' später, also nach 5,5 Stunden Wasserbad im Ganzen, Alles verschwunden. Der Versuch wird mit einem dauernd befestigten zusammengesetzten Mikroskop wiederholt, dessen 45fache Durchmesservergrößerung die sich allmählich abrundenden Kanten und Ecken der schwindenden Schuppe auf das genaueste zu beobachten erlaubt.

Aus den Versuchen B, 1 bis 3 folgt zunächst, daß das kryst. Borsäurehydrat $\text{H}^3\ddot{\text{B}}$ im Wasserbade zwei Drittel seines Wassers verliert und $\text{H}\ddot{\text{B}}^1)$ zurückbleibt, denn sie ergeben als Mittel 21,01 Hunderttheile Wasser im Rückstande und $\text{H}\ddot{\text{B}}$ verlangt 20,45. Hätte ich den Rückstand nach *sehr kurzer* Erhitzung analysirt, so wäre nothwendig für den Wasserverlust irgend ein Bruch $< \frac{2}{3}$ herausgekommen. Nur in dieser Weise vermag ich mir die auf einen einzigen Versuch gestützte Angabe von Berzelius ²⁾, daß das kryst. Hydrat über 100° erhitzt *die Hälfte* seines Wassers verliere, zu erklären.

Weiter folgt aus der Gesamtheit der Versuche B, 1 bis 6, daß das neugebildete Hydrat unter den gegebenen Bedingungen selbst flüchtig ist, sich mithin die Menge des fortgegangenen Wassers gar nicht aus dem Gewichtsverlust des krystallisirten Hydrates berechnen läßt.

Berlin, den 11. Mai 1859.

1) Dieses Hydrat halte ich für neu. Allerdings ist in Berz. Jahresb.

Bd. XXVII, S. 52 unter den Hydraten der Borsäure $\text{H}\ddot{\text{B}}$ aufgeführt, doch läßt der Zusammenhang der durch Druckfehler arg verwirrten Stelle schließen, daß eine andere Formel gemeint sey.

2) Schweig'g. Bd. XXIII, S. 161.