III. 10 CC. einer Normal-Schwefelsäure mit BaCl und Amylum gaben = 1,186 Grm BaO, SO₃. Demnach an Schwefelsäure:
gefunden 0,407 pCt. berechnet 0,400 pCt.

Eine neue Methode zur Bestimmung der Borsäure hat A. Ditté *) angegeben. Dieselbe gründet sich auf die Abscheidung der Borsäure in Form von borsauerm Kalk, den man aus einem schmelzenden Gemenge von Chlorealcium, Chlornatrium und Chlorkalium auskrystallisiren lässt.

Handelt es sich darum, die Borsäure in einer Lösung zu bestimmen, in welcher sie entweder allein oder an Alkalien gebunden enthalten ist, so versetzt man dieselbe — nachdem alle etwa vorhandene freie Säure durch Ammon neutralisirt worden ist — mit einer gesättigten Lösung reinen Chlorcalciums im Ueberschuss. Es entsteht ein gelatinöser Niederschlag von borsauerm Kalk, welcher alle Borsäure enthält. Dieser Niederschlag ist übrigens, namentlich in der Wärme, in einem Ueberschuss von Chlorcalcium löslich. Man bringt das Ganze (Flüssigkeit und Niederschlag) — wenn nöthig portionenweise — in einen Platintiegel und verdampft vorsichtig zur Trockne; ein Verlust an Borsäure durch Verflüchtigung findet dabei nicht statt. Ist die Masse trocken geworden, so füllt man den Tiegel mit einer Mischung von reinem krystallisirtem Chlornatrium und Chlorkalium (nach den Aequivalentverhältnissen), bedeckt ihn mit seinem Deckel und erhitzt anfangs mässig, um das im Chlorcalcium noch enthaltene Wasser zu verjagen, dann stärker, um das Salzgemisch zum Schmelzen zu bringen. Der viel schwerer schmelzbare borsauere Kalk sammelt sich am Boden des Tiegels zu einer schwammigen Masse an, löst sich theilweise in dem schmelzenden Salzgemenge auf und wenn man den Boden des Tiegels stärker erhitzt, als den oberen Theil desselben, so krystallisirt der gelöste borsauere Kalk an der Oberfläche der schmelzenden Masse aus. Die mit erstarrenden Chlormetallen umhüllten Krystalle bilden einen Ring, welcher sich an den Wänden des Tiegels etwas über die Oberfläche der Schmelze hinaufzieht und nach einiger Zeit ist aller borsauere Kalk in diesen Ring gewandert, am Boden des Tiegels dagegen ist keiner mehr geblieben.

Der ursprüngliche Niederschlag hat keine constante Zusammensetzung, er kann sich, selbst in der Kälte, in einem Ueberschusse seines Fällungsmittels, des Chlorcalciums, vollständig auflösen, selbst von Wasser wird er zersetzt. Nach der Krystallisation dagegen erhält man schöne

*) Ann. Chim. Phys. [5 sér.] 4, 549 und Compt. rend. 80, 490, 561.

durchscheinende Nadeln, deren Zusammensetzung genau der Formel CaO , BoO_3 entspricht. Diese Krystalle sind in heissem wie in kaltem Wasser unlöslich; eine concentrirte Lösung (1:10) des Gemenges der Chloralkalien wirkt in der Kälte nicht darauf ein, in der Wärme löst sie eine geringe Menge davon.

Man kann also die erkaltete Schmelze, welche sich leicht als Ganzes aus dem Tiegel herausnehmen lässt, ohne alle Gefahr mit kaltem Wasser behandeln. Der Ring enthält fast allen krystallisirten borsauren Kalk, nur ein kleiner Theil bleibt in der Salzmasse, in welcher er während des Schmelzens gelöst war, und aus der er sich beim Erkalten ausgeschieden hat. Beim Behandeln mit kaltem Wasser lösen sich die Chlormetalle auf, die Krystalle bleiben unverändert, man sammelt sie auf einem Filter wascht und trocknet sie. Schliesslich entfernt man sie mittelst eines kleinen Pinsels vom Filter und wägt sie.

Obgleich das Verfahren keine Schwierigkeiten darbietet, so wird es doch gut sein bei der Ausführung die folgenden Bemerkungen des Verfassers und die von ihm angegebenen Vorsichtsmaassregeln zu beachten. Vor allem muss man sich davor hüten, den amorphen, borsauren Kalk am Boden des Tiegels zum Schmelzen zu bringen; es wird sich zwar auch in diesem Falle an der Oberfläche der Schmelze ein Ring von Krystallen bilden, ein Theil der geschmolzenen Masse aber würde sich zu einer durchscheinenden Perle vereinigen, welche in Berührung mit dem Salzgemisch fortwährend eine Gasentwicklung veranlasst. Es gelingt dann nicht, allen borsauren Kalk in Krystalle überzuführen, so lange man auch fortfährt zu erhitzen. Immer bleibt am Boden des Tiegels eine glasige Perle, die hauptsächlich aus Borsäure nebst Spuren von Kalk und beträchtlichen Mengen von Kali und Natron besteht. Da die Menge der Borsäure darin den Basen gegenüber immer überwiegend gross ist, so würde die Analyse dieser Perle — selbst wenn unter den erwähnten Umständen eine Verflüchtigung von Borsäure nicht stattfindet, was mindestens zweifelhaft ist — immer eine schwierige sein und wohl kaum zu einer genauen Bestimmung der Borsäure führen.

Es ist deshalb unbedingt nöthig, den amorphen borsauren Kalk nicht zum Schmelzen zu bringen, und deshalb wendet man auch das Gemenge aus gleichen Aequivalenten der Chloralkalien an, welches bei weit niederer Temperatur schmilzt, als jedes der Chlormetalle allein. Da andererseits sich die Krystalle an der Oberfläche um so rascher bilden, je höher die Temperatur am Boden des Tiegels ist, so muss man die

Temperatur am Boden des Tiegels so viel als möglich steigern, jedoch so, dass sie stets unterhalb der Schmelztemperatur des borsauen Kalkes bleibt. An der Oberfläche darf die Temperatur so niedrig als möglich sein, es muss nur das Gemisch noch eben im Schmelzen bleiben. Sind die Wände des Tiegels an der Stelle zu heiss, wo der Ring sich bildet, so löst er sich ab, fällt auf den Boden des Tiegels hinab und man hat dann die Operation zu wiederholen.

Das Erhitzen des Tiegels lässt sich weder mit einem gewöhnlichen Bunsen'schen Brenner noch mit einer Berzelius'schen Lampe ausführen; das Gemenge der Chlorüre schmilzt zwar gut, aber die Temperatur am Boden des Tiegels bleibt so niedrig, dass die Krystallisation mit einer Langsamkeit erfolgt, welche das Verfahren praktisch unausführbar macht. Zweckmässig bedient man sich einer mit Gas gespeisten Gebläselampe. Es gelingt vermittelt einer solchen leicht, den Tiegelboden auf die hinreichende Temperatur zu bringen, ohne dass man die Wandungen zu hoch erhitzt. Es verdient hervorgehoben zu werden, dass sobald man den Schmelzpunkt des borsauen Kalkes erreicht hat, die Chloralkalien sich in sehr merklicher Menge zu verflüchtigen beginnen, so dass man daran erkennen kann, ob man zu hoch erhitzt oder nicht.

Die Bildung des Ringes erfolgt immer sehr langsam, wenn man nur ein Gemenge der Chloralkalien anwendet, sie wird erheblich beschleunigt durch Zufügen einer geeigneten Menge Chlorcalcium; ist von letzterem nur wenig vorhanden, so bleibt die Krystallisation eine langsame, ist zu viel vorhanden, so sind die gebildeten Krystalle äusserst klein und vereinigen sich nur zu unbedeutenden Büscheln, welche schwer auszuwaschen sind. Am besten gelingt die Operation, wenn auf 1 Theil reinen trockenen Chlorcalciums 3 Theile eines Gemenges gleicher Aequivalente von Chlorkalium und Chlornatrium vorhanden sind. Wenn man das Erhitzen gut überwacht, was man bei einiger Uebung rasch erlernt, so kann man in einer Stunde eine Quantität borsauen Kalkes zum Krystallisiren bringen, welche 250 Milligrammen wasserfreier Borsäure entspricht.

Als analytische Belege theilt der Verfasser nachfolgende, mittelst des eben beschriebenen Verfahrens erhaltene Zahlen mit.

Die Zahlen der ersten Columnne geben die Mengen wasserfreier Borsäure an, welche dem angewandten Gewichte krystallisirter Borsäure oder borsauen Alkalis entsprechen:

Angewandte Borsäure in Milligrammen:	Borsaurer Kalk	
	gefunden in Milligrammen:	berechnet
207,0	374	374
84,5	152	152
103,5	188	187
124,7	224	225
112,6	202	203
28,15	50	50,7
84,5	152	152

Ist das zu analysirende Borat in Wasser unlöslich und enthält es ausser Alkalien noch andere Basen, so löst man es bei gelinder Wärme in verdünnter Salzsäure und entfernt diese Basen mittelst der gewöhnlichen Methoden, wobei man jedoch solche Substanzen zu vermeiden hat, welche mit Chlorcalcium unlösliche Salze bilden. Namentlich Carbonate würden beim Schmelzen des Salzgemisches Veranlassung zur Bildung von kohlensaurem Kalk geben, welcher sich dann nicht vom borsauern Kalk trennen liesse. Hat man daher zur Fällung der Basen kohlensaure Alkalien anwenden müssen, so muss man dieselben zunächst mit Salzsäure zersetzen und dann die Lösung gelinde erwärmen, um die Kohlensäure zu verjagen ohne einen Verlust an Borsäure zu erleiden, dann Ammoniak und hierauf Chlorcalciumlösung zusetzen und weiter verfahren wie angegeben.

Die Methode ist auch anwendbar zur Bestimmung der Borsäure in mehreren Silicaten. Wenn die Substanz durch Säuren leicht zersetzbar ist, wie dies beim Datolith und Botryolith der Fall ist, so zerreibt man sie zu feinem Pulver und schliesst sie mit Salzsäure auf, indem man mehrere Stunden lang auf 50—60° erwärmt. Man setzt nun eine gesättigte Lösung von Chlorcalcium und Ammoniak zu, um die Säuren abzustumpfen. Die Borsäure und Kieselsäure verbinden sich beide mit dem Kalk zu Kalksalzen und man kann zur Trockne verdampfen ohne den geringsten Verlust an Borsäure zu erleiden. Man bringt nun das Gemisch der Chlormetalle hinzu und erhitzt allmählich bis zum Schmelzen. Der grösste Theil des borsauern Kalks krystallisirt und vereinigt sich zu einem Ring an der Oberfläche, während der kieselsaure Kalk am Boden des Tiegels bleibt. Nachdem sich die Schmelze abgekühlt, entfernt man den Ring von borsauerm Kalk und legt ihn einstweilen bei Seite. Der Rückstand im Tiegel wird von neuem geschmolzen, um den kleinen Rest

von borsaurem Kalk zum Krystallisiren zu bringen, welcher dem Silicat noch beigemengt sein kann, endlich nach einigen Minuten erhitzt man den Boden des Tiegels so stark als möglich, um den kieselsauren Kalk zu einer Masse zusammensintern zu lassen. Nunmehr behandelt man den Ring und die erkaltete Schmelze mit kaltem Wasser; man erhält alle Borsäure in Form von krystallisirtem borsaurem Kalk, gemengt mit kieselsaurem Kalk, welcher in Form kleiner halbgeschmolzener Körner mitunter auch sehr kleiner Krystalle erscheint. Das Ganze ist leicht auszuwaschen und wird nach dem Trocknen gewogen.

Eine Trennung des borsauren Kalkes vom kieselsauren Kalke mit Hülfe von Ammoniaksalzen lässt sich nicht ausführen. Dieselben, namentlich das salpetersaure Ammon in concentrirter Lösung, lösen zwar in der Kälte, besonders aber in der Wärme, den krystallisirten borsauren Kalk mit Leichtigkeit auf (es entwickelt sich Ammoniak und es bildet sich salpetersaurer Kalk), aber auch der kieselsaure Kalk ist darin löslich, zwar weit weniger als der borsaure Kalk, aber doch genügend, um eine Trennung auf diesem Wege unmöglich zu machen. Man verfährt deshalb, nachdem man das Gemenge von borsaurem und kieselsaurem Kalk gewogen, am besten folgendermaassen: Das Gemenge wird mit Salpetersäure erhitzt und zur Trockne verdampft, dann nimmt man mit einer Lösung von salpetersaurem Ammon auf und entfernt so allen Kalk, der im Filtrate auf gewöhnliche Weise bestimmt wird. Die hinterbleibende Kieselsäure wird nach dem Auswaschen getrocknet, gegläht und gewogen. Da man das Gewicht des Gemenges von kieselsaurem und borsaurem Kalk, ferner das des Kalkes und das der Kieselsäure kennt, so ergibt sich das der Borsäure aus der Differenz.

Lässt sich die zu analysirende Substanz durch Säuren nicht leicht zersetzen, so schliesst man sie durch Schmelzen mit einem Ueberschuss von kohlen-saurem Kali oder Natron auf, behandelt die Schmelze mit heissem Wasser, dem etwas Chlorammonium zugesetzt ist, und verdampft zur Trockne. Man nimmt mit Wasser auf und behält als Rückstand die unlöslichen Basen und einen Theil der Kieselsäure; das Filtrat enthält die übrige Kieselsäure und alle Borsäure. Man übersättigt es mit Salzsäure, erwärmt gelinde, um die Kohlensäure zu verjagen, fügt Ammoniak und Chlorcalcium zu, verdampft im Platintiegel zur Trockne und verfährt weiter wie angegeben.

Ist in der zu untersuchenden Substanz neben Borsäure oder einem borsauren Salz Fluor vorhanden, so kann man die Trennung der Bor-

säure vom Fluor auf folgende Weise ausführen. Nachdem man die Substanz in Salzsäure aufgelöst und die Basen gefällt hat, setzt man Chlorcalcium und Ammoniak im Ueberschusse zu und verdampft zur Trockne. Hierauf schmilzt man mit dem Gemenge der Chloralkalien und bringt den borsäuren Kalk zum Krystallisiren. Das Fluorcalcium, welches sich anfänglich in Gestalt eines gelatinösen Niederschlages ausscheidet und in diesem Zustande, wie bekannt, äusserst schwer auszuwaschen ist, wird nach dem Glühen compact und dicht, so dass wenn der Tiegelinhalt nach dem Erkalten mit kaltem Wasser behandelt wird sich das Gemenge von borsäurem Kalk und Fluorcalcium leicht abscheiden lässt; nach dem Auswaschen und Trocknen wird es gewogen.

Man hat jetzt nur noch die beiden Salze mit einer heissen concentrirten Lösung von salpetersäurem Ammon zu behandeln, welche den borsäuren Kalk völlig auflöst und das Fluorcalcium unverändert zurücklässt. Nach dem Auswaschen und Trocknen wird es gewogen. Zieht man sein Gewicht von dem des Gemenges von borsäurem Kalk und Fluorcalcium ab, so erhält man das des borsäuren Kalkes. Aus den erhaltenen Zahlen lässt sich sowohl das Gewicht der Borsäure als auch das des Fluors mit grosser Genauigkeit berechnen.

Ueber die Bestimmung der phosphorigen Säure. Gelegentlich einer in Gemeinschaft mit A. Prinzhorn und H. Precht ausgeführten Arbeit über die Zusammensetzung der phosphorigsauren Salze empfiehlt K. Kraut*) die von H. Rose**) angegebene Methode zur Bestimmung der phosphorigen Säure mit Hilfe von Quecksilberchlorid.

Das phosphorigsaure Salz wird in Salzsäure gelöst, ein Ueberschuss von gepulvertem Quecksilberchlorid hinzugefügt und im Wasserbade erhitzt, bis sich das Quecksilberchlorür rasch und vollständig absetzt, wozu gegen zwei Stunden erforderlich sind. Wenn das Filtrat auch bei vollem Kochen über der Lampe keine Trübung mehr erleidet, sammelt man das abgeschiedene Quecksilberchlorür auf einem gewogenen Filter und wägt nach dem Trocknen bei 100°.

Befreit man alsdann das Filtrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von Quecksilber und nöthigenfalls auch von solchen Basen, welche die Phosphorsäurebestimmung beeinträchtigen, so ergibt die Fällung mit

*) Ann. Chem. 177, 274.

**) Dessen *Traité complet de Chimie analytique* 2, 753 und *Handbuch der analytischen Chemie* 6. Aufl. vollendet von H. Finkener 2, 560.