

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1896. Heft 18.

† Über die maassanalytische Bestimmung der Borsäure.

Von

M. Hönig und G. Spitz.

Für die Bestimmung der Borsäure mit Hilfe der Maassanalyse, wenn ihre Basicität nicht näher bekannt ist, besitzen wir bekanntlich zur Zeit keine brauchbare Methode. Die von F. Pamentier (Compt. rend. 113, 41) angegebene Differenzmethode unter Anwendung von Helianthin als Indicator gibt nach A. K. Reischle (Z. f. anorg. Chemie 4, 111) und R. Hefelmann (Z. f. analyt. Chemie 33, 375) schon wegen des wenig deutlichen und scharfen Farbenumschlages, welchen das Helianthin bei der Titration der freien Schwefelsäure bei Gegenwart von Borsäure zeigt, keine befriedigenden Resultate und ebenso liefert auch die von Jörgensen in neuerer Zeit für die Bestimmung der Borsäure in der Milch vorgeschlagene Methode (Z. f. Nahrungsm. IX, 389) unter den von ihm gemachten Annahmen, wie noch später ausführlicher gezeigt werden wird, unrichtige Resultate.

Speciell für die Ermittlung der Borsäure im Boraxkalk hat dann weiter H. Gilbert (d. Z. 1893, 532) eine indirekte Methode angegeben, die unter der Voraussetzung, dass die Menge der neben den Boraten vorhandenen, durch stärkere Säuren zersetzbaren Salze, wie Carbonate, Phosphate, eine sehr geringe ist — wie dies in den meisten Fällen auch zutrifft, — recht befriedigende Resultate liefert. Diese Methode ist aber nur dort anwendbar, wo durch vorausgegangene Versuche die Basicität der Borsäure ermittelt wurde und, wie schon hervorgehoben, bei Abwesenheit von Carbonaten.

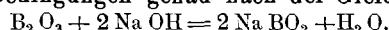
Gerade aber der Fall, dass Borsäure neben Kohlensäure zu bestimmen ist, spielt beispielsweise bei der Controle der technischen Verarbeitung von Boraten verschiedener Abstammung, roher Borsäure u. s. w. zu Borax, eine wichtige Rolle, und hierfür brauchbare unter allen Umständen zuverlässige Methoden ausfindig zu machen, entspricht daher einem lebhaften Bedürfnisse des Analytikers.

Wir haben hierfür 2 Methoden ausgearbeitet, von denen sich insbesondere die unter

I. im Nachstehenden mitgetheilte durch grosse Einfachheit und Zuverlässigkeit auszeichnet.

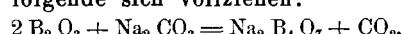
I. Methode. Diese beruht darauf, dass freie Borsäure bei Gegenwart von überschüssigem Glycerin, mit Hilfe von Alkali, unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator, genau titrimetrisch unter scharfem Farbenumschlag bestimmt werden kann.

Wie wir schon eingangs bemerkt haben, hat Jörgensen für die Bestimmung der Borsäure in der Milch eine maassanalytische Bestimmung vorgeschlagen, die sich auf dasselbe Princip stützt, hierbei jedoch einen von ihm empirisch gefundenen Titer zur Berechnung der Borsäuremenge angenommen. Dieser von Jörgensen angegebene empirische Titer ist aber nicht richtig, da, wie wir noch zeigen werden, für den Verbrauch des Alkalins die Menge des zugesetzten Glycerins und die Concentration der Lösung ausschlaggebend ist und nur bei einem hinreichenden Überschuss von Glycerin das richtige Äquivalent der einbasischen Borsäure = 35, als Anhydrid gerechnet, stets gefunden wird. Die Umsetzung erfolgt unter den angegebenen Bedingungen genau nach der Gleichung:



Die Menge des Glycerins, welche zugesetzt werden muss, lässt sich in sehr einfacher Weise während der Titration feststellen, indem man nämlich beobachtet, dass bei ungenügendem Glycerinzusatz der Farbenumschlag der alkalischen Reaction durch Zusatz einer neuen Glycerinmenge zum Verschwinden gebracht wird, dagegen bestehen bleibt, wenn bereits eine ausreichende Quantität an Glycerin in der Lösung vorhanden ist. Überdies beobachtet man bei genügendem Glycerinvorrath einen scharfen, bei ungenügendem einen allmählichen Farbenübergang ins Roth.

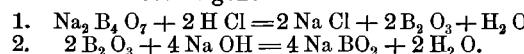
Ein weiteres, sehr wichtiges Erforderniss ist die Anwendung einer absolut kohlensäurefreien Lauge, die man sich am besten durch Entkohlensäuern einer gewöhnlichen Lauge mit einem kleinen Ätzbarityüberschuss herstellt. Bei Benutzung einer kohlensäurehaltigen Lauge muss bekanntlich neben der oben angegebenen Umsetzungsreaction auch noch folgende sich vollziehen:



wodurch die Richtigkeit des Resultats wesentlich beeinflusst werden würde.

Die Richtigkeit der Grundlage dieser Methode wurde durch folgende Versuche festgestellt.

Aus mehrfach umkristallisiertem Borax wurden Lösungen hergestellt, von welchen je 50 cc Flüssigkeit 20,5 cc $\frac{1}{2}$ -Normalsalzsäure verbrauchten, die also ungefähr $\frac{1}{5}$ -normal waren. Nach dem genauen Absättigen der Lösungen mit Salzsäure unter Zuhilfenahme von Methylorange als Indicator wurden zwei Tropfen Phenolphthaleinlösung und Glycerin hinzugefügt und mit $\frac{1}{2}$ -Normallauge titriert; der Verbrauch an cc Normallauge war stets genau doppelt so gross als jener der zugesetzten Normalsalzsäure, entsprechend den beiden Umsetzungen:



Bei der oben gewählten Concentration der Borsäurelösung wurden allmählich 80 cc Glycerin in der Weise zugesetzt, dass zunächst auf einmal 50 cc zur Lösung hinzugefügt wurden und dann noch so oft je weitere 10 cc, bis scharfer Farbenumschlag und bleibende Rothfärbung sich einstellte.

Um den Einfluss der Concentration der Flüssigkeit auf den Glycerinverbrauch zu ermitteln, wurden Versuche mit obiger auf das 4fache verdünnter Lösung gemacht und in diesem Falle gefunden, dass bei der gleichen Borsäuremenge 120 cc Glycerin zugesetzt werden mussten, ehe scharfe und bleibende Röthung eintrat. Mit Hilfe dieser Methode können nun folgende Bestimmungen ausgeführt werden.

A. Bestimmung des Alkalis und der Borsäure in Alkaliboraten. Eine unter der Sättigungsgrenze liegende Menge des Salzes, im Allgemeinen etwa 30 g pro Liter, wird in Wasser zu einem bestimmten Volumen aufgelöst und in einem aliquoten Theil der klaren Lösung mit Hilfe von Methylorange und $\frac{1}{2}$ -Normalsäure das Alkali bestimmt. Zu dieser Lösung, welche nun die gesamte Borsäure in freiem Zustande enthält, werden 2 bis 3 Tropfen Phenolphthalein und für je 1,5 g Borat in dieser Concentration ungefähr 50 cc Glycerin hinzugefügt und sodann $\frac{1}{2}$ -Normallauge bis zum Eintritt der Rothfärbung einfliessen gelassen. Ist dieser Punkt erreicht, so wird eine neue Menge an Glycerin — etwa 10 cc — zugesetzt und beobachtet, ob Entfärbung der Flüssigkeit eintritt, was beim ersten Zusatz in der Regel der Fall ist. Durch tropfenweises Zufügen von $\frac{1}{2}$ -Normallauge wird nun neuerlich Rothfärbung herbeigeführt, wieder etwa 10 cc Glycerin zugesetzt und

diese Procedur so oft wiederholt, bis scharfer Farbenumschlag ohne Verschwinden bei erneutem Glycerinzusatz eintritt.

Die verbrauchten cc $\frac{1}{2}$ -Normallauge mit 0,0175 multiplicirt geben Gramme Borsäure, als Anhydrid gerechnet, in dem zur Untersuchung verwandten Theile der Lösung.

Liegt ein Gemenge von Carbonaten und Boraten vor, so wird, wenn es sich nur um die Bestimmung der Borsäure handelt, nach der Ermittlung des Gesammtalkalis die Lösung am Rückflussküller einige Minuten gekocht, der Rückflussküller in das Kölbchen ausgespült und in der erkalteten Lösung die Borsäure, wie früher angegeben, bestimmt. Soll gleichzeitig auch die Kohlensäure ermittelt werden, so wird dies am zweckmässigsten gewichtsanalytisch nach Kolbe's Methode vorgenommen und zwischen dem geräumigen Entwicklungskolben und den Absorptionsapparaten hier unbedingt ein kurzer Rückflussküller eingeschaltet. In das Entwicklungsgefäß wird eine gemessene Menge $\frac{1}{2}$ -Normalsäure im Überschuss hinzugefügt, die Kohlensäure ausgekocht und nach dem Durchsaugen von Luft und Abkühlen der Flüssigkeit der Küller in das Kölbchen ausgespült, der Überschuss an Salzsäure mittels Methylorange und Lauge bestimmt und so dann zur Ermittlung der Borsäure, wie früher beschrieben, geschritten.

Zur Controle wurden mit einer Boraxlösung, von welcher je 50 cc = 20,5 cc $\frac{1}{2}$ -Normalsalzsäure erforderten, und einer $\frac{1}{2}$ -Normalsodalösung folgende Versuche durchgeführt:

Borax- lösung	Soda- lösung	verbrauchte $\frac{1}{2}$ -Normal- lauge für B_2O_3	Kohlensäure gefunden, berechn. cc
50 +	5	20,55 statt 20,50	0,109 0,110
50 +	10	20,50 - 20,50	0,217 0,220
50 +	15	20,60 - 20,50	0,328 0,330

B. Untersuchung von in Wasser unlöslichen Boraten (Boronatrocacit, Boracit, Pandermite u. s. w.). Eine gewogene Menge (2 g) werden mit einem Überschuss von $\frac{1}{2}$ -Normalsäure (etwa 50 cc) am Rückflussküller gekocht und falls Kohlensäure vorhanden, diese, wie früher angegeben, bestimmt. Nach dem Erkalten der Lösung und Ausspülen des Rückflusskühlers wird, nach Zusatz von Methylorange, der Überschuss der Säure weggenommen und hierauf die Borsäure, wie schon beschrieben, bestimmt. Aus der verbrauchten Säure und Lauge wird dann die Menge der an Borsäure gebundenen Basen und die der Borsäure selbst berechnet.

In einer Anzahl von Handelsproben, welche in dem Laboratorium von Dr. H. Gilbert in Hamburg untersucht, und in denen die Borsäure gewichtsanalytisch aus der Diffe-

renz bestimmt worden war, wurde nach unserer Methode die Borsäure direct titrimetrisch festgestellt; hierbei wurden folgende Resultate erhalten:

	Borsäureanhydrid	
	nach H. Gilbert Proc.	titrimetrisch Proc.
Probe I	44,42	44,20
II	30,22	30,58
III	44,37	44,10
IV	41,34	40,52
V	46,13	49,86
VI	44,43	44,26

C. Bestimmung der Borsäure in Silicaten, Gläsern, Emails u. s. w. Die feingeriebene Substanz wird, wie zur Bestimmung der Kiesel säure, mit Kaliumnatriumcarbonat aufgeschlossen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt und zur Lösung soviel eines Ammonsalzes hinzugefügt, dass mindestens eine dem angewandten Alkalicarbonat äquivalente Menge desselben vorhanden ist. Nachdem man die Lösung längere Zeit hindurch gekocht hat, wird zur Fällung der letzten Reste an Kiesel säure, nach dem Vorschlage von Berzelius, eine ammoniakalische Zinkoxydlösung hinzugesetzt, nach neuem Erwärmen, bis zum Verschwinden des Ammoniaks, filtrirt, der Niederschlag mit heissem Wasser gewaschen und die Lösung, auf ein möglichst geringes Volumen eingedampft, in ein Kölbchen gespült, wo sie nach Zusatz einiger Tropfen Methylorange mit einem kleinen Überschuss von $\frac{1}{2}$ -Normal-salzsäure am Rückflusskühler durch 10 bis 15 Minuten hindurch gekocht wird. Nach dem Erkalten wird der Kühler mit Wasser in das Kölbchen ausgespült und nach neuem Zusatz von Methylorange der Überschuss der Salzsäure durch Lauge genau weggenommen. In der neutralisierten Lösung erfolgt nun die Bestimmung der Borsäure genau wie in den früher beschriebenen Fällen.

In 2 borsäurehaltigen Gläsern (Gasglühlichtcylinder) wurde die indirekte Bestimmung der Borsäure auf gewichtsanalytischem Wege nach dieser Methode mit nachstehenden Ergebnissen controlirt.

	gewichts-analytisch		titrimetrisch
	aus d. Differenz Proc.	Proc.	
I. Borsäureanhydrid	5,34	5,12	
II. -	14,82	14,57	

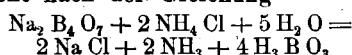
II. Methode. Diese Methode verwerhet folgende, zum Theil von uns neu aufgefunde Reactionen:

1. Werden in Wasser unlösliche Borate, wie Boronatrocacit, Pandermite u. dgl. m., in fein gepulvertem und geschlämmtem Zustande mit einer Lösung von Natriumbicarbonat unter Einleiten von Kohlensäure längere Zeit (etwa 1 Stunde lang) gekocht, so findet sich

sämmtliche Borsäure als Natriumtetraborat ($Na_4B_4O_7$) in der Lösung.

2. In Lösungen, welche neben borsaurem Alkali noch kohlensaures enthalten, kann bei gleichzeitiger Gegenwart eines Ammonsalzes — am zweckmässigsten Ammoniumnitrat — durch Silbernitrat sämmtliche Kohlensäure quantitativ ausgefällt, die Borsäure hingegen in Lösung erhalten werden. Hierbei ist nur der Umstand zu berücksichtigen, dass nach dem Ausfällen des Silbercarbonats die Lösung nicht länger als 10 bis 15 Minuten mit dem Niederschlag in Berührung bleibt, weil sonst je nach der Dauer der Zeit mehr und weniger erhebliche Mengen von Silbercarbonat gleichfalls in Lösung gebracht werden können.

3. Werden Lösungen von Borax mit einem Ammonsalz (Ammoniumchlorid und -Nitrat), im Überschuss versetzt, gekocht, so entweicht nach der Gleichung



eine dem fixen Alkali äquivalente Menge an Ammoniak. Diese von Bolley (Annal. d. Ch. u. Ph. 68, 112) zuerst aufgefundene That-sache hat Kraut bereits zur Untersuchung von Borax in Vorschlag gebracht. Wie aus den nachstehend angeführten Versuchen hervorgeht, haben wir diese Reaction neuerlich mit Erfolg auf ihre Zuverlässigkeit geprüft und dabei weiters gefunden, dass die Anwendung der durch die obige Gleichung ausgedrückten Menge Ammonsalzes im dreifachen Überschuss und eine Kochdauer von $\frac{3}{4}$ Stunden hinreichen, die Umsetzung quantitativ zu bewerkstelligen.

Für die folgenden Versuche, durch welche die in 2 und 3 aufgezählten Reactionen einer Prüfung auf ihre Richtigkeit unterzogen wurden, gelangten a) eine Boraxlösung, von der 100 cc zum Freimachen der Borsäure 34,3 cc $\frac{1}{2}$ -Normal-salzsäure verbrauchten und b) eine $\frac{1}{2}$ -Normal-Natriumcarbonatlösung zur Anwendung.

Je 100 cc dieser Boraxlösung wurden mit wechselnden Mengen der Natriumcarbonatlösung versetzt, hierauf 4,4 g Ammoniumnitrat, entsprechend einem 3fachen Überschuss, und soviel einer 10 proc. Silbernitratlösung (30 bis 60 cc) zugefügt, als noch ein Niederschlag entstand, durch 10 Minuten kräftig durchgeschüttelt, auf 300 cc aufgefüllt, durch ein Faltenfilterfiltrirt, von der klaren Lösung 200 cc genommen, in einen $\frac{3}{4} l$ haltenden Kolben gebracht, mit 2 g Chlorammonium versetzt, um das gelöste Silberborat umzusetzen, hierauf in einem Dampfstrom destillirt und das übergehende Ammoniak in einer gemessenen Menge titrirter Salzsäure aufgefangen.

Borax- lösung versetzt mit cc	Natrium- carbonatlösung cc	gefunden verbrauchte cc	berechnet Salzsäure cc
100	10	34,40	34,30
100	15	34,35	34,30
100	20	34,45	34,30
100	10	34,35	34,30
100	15	34,50	34,30
100	20	34,40	34,30

Die vorstehenden Zahlen zeigen deutlich, dass bei einem 10 Minuten langen Digeriren nur sehr geringfügige Mengen an Silbercarbonat in Lösung überführt werden, wodurch sich die Menge der gefundenen Borsäure gegenüber der wirklich vorhandenen nur unwesentlich erhöht.

Die Untersuchung von Boraxkalk nach dieser Methode wurde demnach in folgender Weise ausgeführt:

15 g des fein gepulverten Materials wurden mit 10 g Natriumbicarbonat unter Einleiten von Kohlensäure 1 Stunde lang im Kochen erhalten und hierauf die Lösung auf 500 cc aufgefüllt. Zu je 100 cc der klar filtrirten Flüssigkeit wurden zunächst, wie oben angegeben, 4,30 g Ammoniumnitrat und soviel Silbernitrat als zur vollständigen Aussfällung nötig erschien (etwa 60 cc), hinzugefügt und nach dem kräftigen Durchmischen der Flüssigkeit ihr Volumen auf 300 cc ergänzt. Von dem klaren Filtrate wurden sodann 200 cc, nachdem sie mit 2 g Ammoniumchlorid versetzt worden waren, der Destillation im Wasserdampfstrome unterzogen und das übergegangene Ammoniak titrimetrisch bestimmt. Je 1 cc verbrauchter Normal-säure entspricht 0,070 g B_2O_3 .

Bei 3 Proben, in welchen nach der Methode I der Gehalt an Borsäureanhydrid direct titrimetrisch ermittelt worden war, gelangte zur Controle auch die eben beschriebene II. Methode zur Anwendung und wurden folgende Resultate erhalten:

	Borsäureanhydrid nach	
	Methode I Proc.	Methode II Proc.
Probe I	40,52	40,75
II	36,33	36,62
III	39,18	39,42

Brünn, k. k. techn. Hochschule.

Über eine neue Methode der Bestimmung des spec. Gewichtes der Flüssigkeiten.

Von

R. Zaloziecki.

Die von mir vorgeschlagene Methode der Bestimmung des specifischen Gewichtes der Flüssigkeiten beruht in der Anwendung der hydrostatischen Erscheinungen der flüssigen

Medien. Bekanntlich gestalten sich die Niveaus zweier mit einander communicirender verschiedener Flüssigkeiten im Verhältnisse ihrer specifischen Gewichte; man kann daher auf der Differenz der Höhe der Flüssigkeitssäule, welche unter bestimmten Bedingungen zu Stande kommt, das Princip einer Bestimmungsmethode des specifischen Gewichtes aufbauen.

Zur praktischen Anwendung können selbstverständlich nur solche flüssige Körper kommen, welche sich nicht mischen, d. i. in einander unlöslich sind. Nachdem jedoch man für jede Flüssigkeit eine andere nicht mischbare auffinden kann, lässt sich diese Methode im Allgemeinen für alle flüssigen Körper anwenden.

Von zweien zur Bestimmung nothwendigen Flüssigkeiten heisst eine Normal- oder Maassflüssigkeit, an der anderen wird die Operation ausgeführt. In der Mehrzahl der Fälle kann Wasser als Maassflüssigkeit dienen, so zur Bestimmung des specifischen Gewichtes der meisten organischen Flüssigkeiten wie: Alkohole, Äther, Säuren, Ketone u. s. w., weiter für alle Öle und flüssigen Fette, sämmtliche Mineralöle, Harzöle, Terpentin, Schwefelkohlenstoff u. s. w. In anderen Fällen, wenn es sich um Bestimmung des specifischen Gewichtes von in Wasser löslichen Körpern handelt, können als Maassflüssigkeit Öle, am besten Mineralöle, verwendet werden, so zur Bestimmung des specifischen Gewichtes aller wässerigen Lösungen, so dass man stets in der Lage sein wird, für jeden Fall eine entsprechende Maassflüssigkeit zu wählen. Als meistgebrauchte Maassflüssigkeiten kann man gelten lassen Wasser und ein Mineralöl vom specifischen Gewichte etwa 0,800; nur in speciellen Fällen, wenn es sich um Bestimmung des specifischen Gewichtes hochgrädiger alkoholischer Flüssigkeiten handelt, soll ein dichteres Mineralöl, etwa 0,850 bis 0,880 in Betracht kommen, weil leichtere Mineralöle von starkem Alkohol beträchtlich aufgenommen werden. Die als Maassflüssigkeiten verwendeten Mineralöle müssen frei von leicht flüchtigen Bestandtheilen und gut raffiniert sein, besonders in Fällen, wo es auf die Bestimmung stark ätzender Substanzen, wie conc. Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure u. s. w. ankommt.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes nach der neuen Methode habe ich einen Apparat construiert, mit Hülfe dessen man leicht, bequem und in kürzester Zeit die Operation bewirken kann.

Um das hydrostatische Princip, welches der Methode zu Grunde liegt in einer für die Zwecke der Bestimmung des specifischen