

Körper herauszufinden, welche zur Füllung des Tiegels am besten benutzt werden, und um andererseits die Wirkung der verschiedenen Bestrahlung auf die Gasgemische zu untersuchen. — Bei diesen Versuchen ergab sich wieder dasselbe Resultat. Als Tiegelfüllung hat sich die Legirung von Zinn und Blei am besten bewährt, d. h. als solche, welche bei den Beobachtungen die kleinsten Temperaturunterschiede giebt und sonstige Nachtheile nicht mit sich bringt; sie wurde fast stets bei den weiteren Versuchen benutzt. Die Versuche haben bewiesen, dass die Bestrahlung unter 700° , von den verschiedensten Stoffen ausgehend, keinen unter diesen Verhältnissen zu beobachtenden Einfluss auf den Entzündungspunkt ausübt.

10. Bei Gemengen von Wasserstoff und Sauerstoff in ganz anderen Verhältnissen als 2:1 haben die angegebenen Umstände nie eine erkennbare Veränderung des Entzündungspunktes hervor gebracht.

11. Bei veränderter Form der Gefässe haben die Beobachtungen keine Veränderung durch oben genannte Umstände gezeigt.

Durch die angeführten in sehr grosser Zahl mit verschiedenen Thermometern gemachten Bestimmungen hat sich herausgestellt, dass der Entzündungspunkt des Knallgases unter den angegebenen Verhältnissen in einem Rohr von 4.2 mm innerem Durchmesser im Mittel 674° C. ist und dass die oben angegebenen Umstände nie eine erkennbare Abweichung des Verbrennungspunktes ergeben haben. Wir sind deshalb berechtigt, nachfolgende Schlüsse zu ziehen:

Der Entzündungspunkt des Wasserstoffes mit Sauerstoff in beliebigen Gemengen ist in den Schrauben der oben angegebenen Versuche bei Anwendung beliebig geformter Gefässe

- unabhängig von der Bereitungsweise der Gasarten,
wenn dieselben nur rein sind,
- unabhängig von Lichtwirkungen,
- unabhängig von langen Wärmewirkungen unter dem
Verbrennungspunkt und
- unabhängig von der Bewegung der Gasarten.

34. E. Rimbach: Zum Atomgewicht des Bors.

(Eingegangen am 23. Januar.)

Nachdem Berzelius¹⁾ im Jahre 1824 das Atomgewicht des Bors aus dem Glühverluste des krystallisirten Borax zu 11.01 ($0 = 16$ wie stets im Folgenden) bestimmt hatte, ruhte, abgesehen von einigen durch Deville²⁾ ausgeführten Versuchen, durch welche ein endgültiges

¹⁾ Pogg. Ann. 2, 129, 1824. ²⁾ Ann. chim. phys. [3] 55, 181, 1859.

Ergebniss jedoch nicht erzielt wurde, die Angelegenheit lange Zeit hindurch. Erst vor Kurzem erschienen einige Arbeiten, die sich mit der Feststellung dieser Constante befassen. Abrahall¹⁾ fand für dieselbe aus dem Halogengehalt des Borbromides die Zahl 10.825, Ramsay und Aston²⁾ folgerten aus dem Wassergehalt des krystallisirten Borax den Werth 10.921, aus dem Natriumgehalt des geschmolzenen Borax, bestimmt nach Verflüchtigung der Borsäure in Form von Borsäuremethyläther, die Zahl 10.966. Die in Nachstehendem beschriebenen, vor Bekanntwerden der ebengenannten Beobachtungen begonnenen Versuche suchen das gleiche Ziel auf anderem Wege zu erreichen, nämlich durch directe Titration des im Borax enthaltenen Natrons vermittelt einer Säure bekannten Gehalts.

Joly³⁾ machte zuerst darauf aufmerksam, dass einige Farbstoffe wie Tropäolin, Helianthin, Methylorange, von Borsäure nicht verändert werden, dass es also möglich ist, in Boraten die alkalische Basis unter Zuhülfenahme eines dieser Indicatoren alkalimetrisch zu bestimmen wie ein freies Alkali. Directe Zahlenbelege für diese Angabe liefert er nicht; einige nachstehend bezeichnete Vorversuche bestätigen jedoch die Richtigkeit derselben. — Versetzt man eine Lösung von Borsäure und Chlornatrium, der Endproducte der mittels Salzsäure vorgenommenen Titration des Borax, mit einer bestimmten Menge Methylorange, so muss, bei Indifferenz des Gemisches gegen diesen Farbstoff, die zur Hervorbringung eines rothen Farbtones erforderliche Menge Säure die gleiche sein für die Salzlösung wie für eine genau ebenso behandelte gleiche Menge reinen Wassers. Die verwendete Salzsäure war die der Hauptversuche; die Feststellung ihrer Menge geschah mittels der später zu beschreibenden Gewichtspipetten. Es fanden sich folgende Zahlen:

Verbraucht Salzsäure	I. 9 g H ₃ BO ₃ , 5 g NaCl					Angewendet II. 5 g NaCl				
	1	2	3	4	Mittel	1	3	3	4	Mittel
zur Salzlösung .	0.0695	0.0612	0.0777	0.0528	0.0653	0.0593	0.0622	0.0496	0.0496	0.0552
zum Wasser .	0.0743	0.0756	0.0520	0.0519	0.0659	0.0608	0.0554	0.0484	0.0528	0.0544

Die genaue Uebereinstimmung der Mittel in Reihe I beweist die Indifferenz des Gemisches beider Stoffe gegenüber Methylorange, subsidiär zeigt Reihe II die Neutralität des benutzten Chlornatriums. — Die Methode war demnach für die Bestimmung des Natriumgehaltes im Borax verwendbar; im Nachfolgenden gebe ich die Beschreibung der unter Zugrundelegung derselben ausgeführten Versuche.

¹⁾ Journ. chem. Soc. 61, 650, 1892.

²⁾ Chem. News 66, 92, 1892.

³⁾ Compt. rend. 100, 103, 1885.

Versuchsordnung.

Zu den Wägungen diente eine grosse Oertling'sche Wage, als Gewichtssatz ein neuer Westphal'scher, dessen Fehler bestimmt und unter einander ausgeglichen, jedoch erst in den Hundertstelmilligrammen liegend befunden wurden. Sämmtliche Wägungen sind nach dem Gauss'schen Verfahren mit theils zweimaliger, theils einmaliger Umwechslung ausgeführt worden. Die in Tafel I aufgeführten, bei denen es sich um eine möglichst sichere Massenbestimmung handelte, bestanden aus je sechs, zur Eliminirung der inneren Veränderungen der Wage symmetrisch zur Mitte angeordneten Theilwägungen; für die übrigen Bestimmungen, die im Zusammenhang mit analytischen Arbeiten standen, genügte die durch je drei Einzelwägungen hervorbrachte Genauigkeit. Die Gleichgewichtslage der Wage berechnete sich aus je drei, durch Fernrohrablesung ermittelten Elongationen; zur Vermeidung etwaiger Fehler der Balkentheilung wurden die Milligramme nicht durch Gewichtshäkchen, sondern durch einen Satz Differentialgewichte von 4, 5 und 7 mg bestimmt. Die Correction für den Luftauftrieb anlangend, so wurde in Reihe a der Tafel I die jedesmalige Dichte der Luft aus den Werthen des Drucks, der Temperatur und der durch ein Haarhygrometer ermittelten relativen Feuchtigkeit bestimmt, bei Reihe b derselben Tafel war das zu wägende System so angeordnet, dass die Volumdifferenz zwischen ihm und den Gewichten nur etwa 0.2 ccm betrug, die Correction also mit dem Durchschnittswerthe der Luftdichte ausgeführt werden konnte, bei sämmtlichen anderen Wägungen erschien gleichfalls die durch Einsetzen des gewöhnlichen Mittelwerthes (1.2 mg pro ccm) erzielte Genauigkeit ausreichend. Nach diesen Ausführungen sind bei den Wägungen der Tafel I die Zehntelmilligramme wohl ganz, die Hundertstelmilligramme ziemlich verlässlich; für die übrigen Wägungen gilt das Letztere mit gewisser Einschränkung.

Das Versuchsmaterial wurde in folgender Weise gewonnen.

Den Borax stellte man dar aus seinen Componenten. Reinste Borsäure des Handels wurde geschmolzen, um die geringe, derselben fast immer anhaftende Spur Fettigkeit und freie Schwefelsäure zu entfernen, dieselbe alsdann einmal aus verdünnter Salzsäure, dreimal aus Wasser, unter jedesmaligem Absaugen und Auswaschen umkrystallisirt. Die so erhaltene Säure, die mit Fluorwasserstoff abgeraucht keinen Rückstand hinterliess, gab mit reinem, aus durch Alkohol gefälltem Natriumbicarbonat durch gelindes Glühen gewonnenen Natriumcarbonat im stoechiometrischen Verhältniss zusammengebracht den Borax, den man dann dreimal, jedesmal unter Verwerfung der gesammten Mutterlauge umkrystallisirte. Alle diese Operationen wurden in Platingefässen ausgeführt. — Zur Erlangung der Salzsäure wurde reine Salzsäure, die bei der Untersuchung grösserer Mengen keine

andere Verunreinigung als eine Spur Schwefelsäure auffinden liess, zu dem bei 110° siedenden Hydrat verdünnt, über eine geringe Menge Chlorbaryum, unter Verwerfung des ersten und letzten Viertels, rectificirt und das Destillat mit frisch destillirtem Wasser auf die Stärke von ungefähr halbnormaler Säure gebracht. Die Destillation, die Aufbewahrung der Säure, ebenso die später zu beschreibenden Titrationsen erfolgten in Gefässen, die aus dem von Kähler & Martini in Berlin in den Handel gebrachten widerstandsfähigen Glase gefertigt und auf deren Innenfläche durch längeres Auskochen und wochenlanges Hinstellen mit Säure und Wasser die Alkaliabgabe möglichst beschränkt war¹⁾. — Zur Feststellung des Gehaltes an Chlorwasserstoff wurden endlich gewogene Mengen der Säure mit überschüssigem Silbernitrat gefällt und das gewonnene Chlorsilber nach Erhitzung zum theilweisen Schmelzen dem Gewichte nach bestimmt. Folgendes sind die erhaltenen Zahlen:

No.	Verwendete verdünnte Salzsäure	Erhaltenes Chlorsilber	Entsprechend Chlorwasserstoff	Gewichtsprocentgehalt an Chlorwasserstoff	Abweichung vom Mittel
1	53.0583	3.86009	0.981505	1.8498	— 0.00003
2	50.8610	3.69990	0.940774	1.8496	— 0.00023
3	48.0523	3.49719	0.889231	1.8505	+ 0.00067
Total	151.9716	11.05718	2.811216		

Mittel aus den Summen berechnet: 1.84983 pCt. HCl²⁾.

Versuchsreihen.

Es war zuvörderst nothwendig festzustellen, ob es gelänge, dem krystallisirten Borax das anhängende Wasser zu entziehen, ohne dass

¹⁾ Mylius und Foerster, Zeitschr. f. Instrumentenk. 1891, 311—330.

²⁾ Man sieht, dass nur bei völligem Ausschluss einer Alkaliabgabe seitens des Aufbewahrungsgefässes diese Zahl zugleich die wirkliche Acidität angiebt. Die Grösse des Einflusses dieser unvermeidlichen Fehlerquelle zeigt für den vorliegenden Specialfall nachstehende Beobachtung. 184.888 g der zu den Versuchen benutzten Salzsäure lieferten, nachdem die Säure drei Monate in ihrem Aufbewahrungsgefäss gestanden hatte, beim Eindampfen einen Trockenrückstand im Gewichte von 0.00154 g. Derselbe löste sich unvollständig in Wasser, bestand also zum Theil aus Kieselsäure; das Filtrat gab mit Silberlösung schwache Opalisirung. Nimmt man den Rückstand als zur Hälfte aus Alkalichloriden bestehend an, so erleidet der Säuregehalt hierdurch eine Schwächung von 0.00024 pCt. Von wohl gleich niederer Ordnung, jedoch in gerade entgegengesetztem Sinne wirkend sind aber die unvermeidlichen Fehler der Bestimmungsmethode selbst (geringfügige Reduction des Chlorsilbers, Löslichkeit desselben im Waschwasser), und so folgt, dass obige für den Chlorwasserstoffgehalt erhaltene Zahl, innerhalb der durch die Versuchszahlen gelieferten Fehlergrenzen, auch als Maass der Acidität volles Vertrauen verdient.

derselbe Krystallwasser verliert. Berzelius verfuhr seiner Zeit so, dass er gleiche Mengen des Salzes verschieden lange Zeit der Luft aussetzte und aus der Gewichtsgleichheit der aus denselben erhaltenen Glührückstände rückwärts die vorhanden gewesene Constanz der Zusammensetzung des verwendeten Salzes folgerte. Diese Schlussweise ist nicht ganz unanfechtbar; es schien zweckmässiger, durch länger fortgesetzte Wägungen einer bestimmten Menge des Salzes die Grösse und den Gang der Verwitterung desselben zu bestimmen. Bei den betreffenden Versuchen befand sich das feingeriebene Salz in Mengen von etwa 20 g in einer geräumigen, offen an der Luft, jedoch vor Staub geschützt stehenden Platinschale; nach jeder Wägung wurde vollständig umgerührt. Die angegebenen Zahlen sind die Gewichte der Schale mit Inhalt.

Tafel I.

a		b	
Dauer des Stehens in Tagen	Gewicht	Dauer des Stehens in Tagen	Gewicht
1	143.63434	1	136.71350
2	143.63412	4	136.71175
3	143.63423	5	136.71199
6	143.63204	7	136.71159
7	143.63360	8	136.71115
8	143.63379	9	136.71113
9	143.63357	11	136.71114
10	143.63350	Nach Aufstellen über H_2SO_4 u. P_2O_5	
		1	136.534
12	143.63349	2	136.323
		3	136.132

Man sieht wie in beiden Versuchsreihen nach etwa sieben Tagen die Gewichtsabnahme längere Zeit hindurch nur auf Zehntel- bzw. Hundertstelmilligramme sich erstreckt; die Verwitterung ist also so gering, wenigstens für die Zeit, auf die sich die Beobachtungen beziehen, dass sie als nicht vorhanden betrachtet werden kann. Unzulässig ist hingegen die Anwendung von Trockenmitteln. — Alle zu den folgenden Versuchen nöthigen Salzmenngen wurden deshalb in obiger Weise behandelt; man wog jeden Tag und erst, wenn die Gewichtsabnahme sich nur mehr in den Hundertstelmilligrammen bewegte, brachte man die zu den Einzelversuchen dienenden angehöheten Mengen in sofort fest zu verschliessende Wäggläser. Das abgewogene Salz wurde, je nach seiner Menge, in 200—300 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit genau 10 ccm einer Methylorangelösung, die im Liter 0.010 g des Farbstoffs enthielt, versetzt; in einem zweiten Bechergläse gleicher Grösse befand sich eine gleiche Menge reinen Wassers mit ebensoviele Methylorange. Die Salzsäure wurde aus einer

Gewichtsbürette hinzugegeben, deren Glasschliffe Fehler durch Verdunsten während der Wägung u. s. w. ganz ausschlossen. Durch Vergleich mit dem zweiten Becherglas gelang es, den Punkt des Farbumschlags mit grosser Genauigkeit zu treffen. Nach eingetretene Um Schlag gab man aus einer kleinen, in einen leichten Standcylinder luftdicht eingepassten, gewogenen Pipette zu dem mit Methylorange gefärbten Wasser von der auf $\frac{1}{3}$ verdünnten Salzsäure hinzu bis zu genau gleicher Nüance der Färbung und zog diese Säuremenge (sie schwankte, auf die stärkere Säure berechnet, zwischen 0.05 g und 0.06 g) vom Gesamtverbrauch der Salzsäure ab. In der folgenden Tabelle finden sich die derartig corrigirten Werthe. Hierdurch eliminierte sich zugleich der Einfluss eines minimalen Alkaligehaltes des verwendeten Wassers.

Es ergaben sich folgende Resultate:

Tafel II.

1	2	3	4	5	6	7	8
Nr.	An- gewendet Borax g	Verbraucht von titrirter Salzsäure g	Auf 10 g Borax ver- braucht von titrirter Salzsäure g	Abweichung vom mittleren Salzsäure- verbrauch (103.1953) g	Gefundener Gehalt an Na in Procenten	Atom- gewicht des Bors	Ab- weichung vom Mittel
1	10.00214	103.1951	103.1734	-0.0214	12.07081	10.9646	+0.0200
2	15.32772	158.1503	103.1794	-0.0159	12.07138	10.9598	+0.0152
3	15.08870	155.7271	103.2105	+0.0142	12.07530	10.9273	-0.0173
4	10.12930	104.5448	103.2103	+0.0150	12.07517	10.9298	-0.0148
5	5.25732	54.2571	103.2003	+0.0050	12.07435	10.9361	-0.0085
6	15.04324	155.2307	103.1899	-0.0054	12.07283	10.9486	+0.0040
7	15.04761	155.2959	103.2039	+0.0086	12.07448	10.9356	-0.0090
8	10.43409	107.6602	103.1811	-0.0142	12.07176	10.9571	+0.0125
9	5.04713	52.0897	103.2065	+0.0112	12.07480	10.9330	-0.0116
Summe	101.37723	1046.1509					

Aus den Summen berechnetes Mittel:

Na-Gehalt des Borax 12.0733 pCt.

Atomgewicht des Bors 10.945

Mittlerer Wahrscheinlicher Fehler
der Einzelbestimmung . . ± 0.014 ± 0.009
des Resultats ± 0.005 ± 0.003

Die zur Berechnung verwendeten Atomgewichte sind: O = 16; H = 1.0032 (Keiser); Na = 23.0575; Cl = 35.4529; Ag = 107.9376 (die drei letzten Zahlen aus den Stas'schen Bestimmungen berechnet durch Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie 1, 30-39. 1891).

Bei der Fehlerrechnung ist die verwendete Salzsäure als absolut richtig angenommen. Man überzeugt sich leicht durch Differentiation

der zur Berechnung des Atomgewichts dienenden Formel, dass eine Schwankung im Procentgehalt der titrirten Säure im Betrage von ± 0.0002 eine Verschiebung des Atomgewichtes um ± 0.01 nach sich zieht. Setzt man, nach den oben gegebenen Ausführungen, die erstere Zahl als Fehlergrenze für den Chlorwasserstoffgehalt der benutzten Säure, so ergibt sich der maximale Gesamtfehler in der Bestimmung des Atomgewichts zu ± 0.013 , der wahrscheinliche etwa zu ± 0.010 .

Nachstehende Zusammenstellung zeigt die bis jetzt aus der Zusammensetzung des Borax für das Atomgewicht des Bors erhaltenen Werthe. Die Zahlen der Spalte 2 sind die von Ramsay und Aston unter Zugrundelegung der Atomgewichte $O = 16$; $H = 1.008$; $Na = 23.05$; $Cl = 35.45$; gefundenen; diejenigen der Spalte 3 sind des Vergleichs wegen mit Benutzung der in vorliegender Arbeit verwendeten, oben aufgeführten Atomgewichte aus den directen Versuchsergebnissen dieser Autoren berechnet.

	1	2	3
Aus dem Glühverlust des Borax, Berzelius 1824	11.01	—	—
Aus dem Glühverlust des Borax, Ramsay und Aston 1892	—	10.921	10.902
Aus dem Natriumgehalt des Borax durch Ueberführen in Chlornatrium, Ramsay und Aston 1892	—	10.966	10.970
Aus dem Natriumgehalt des Borax durch directe Titration, Rimbach 1892	—	—	10.945

Die von Ramsay und Aston aus dem Glühverluste des Borax erhaltene Zahl stellt, wenn die Beobachtungen von Abrahall (a. a. O. 654) über eine unter Umständen beim Glühen eintretende theilweise Verflüchtigung von Borax oder Natrium aus dem geschmolzenen Borax zutreffend sind, eine untere Grenze für das Atomgewicht dar; die zweite von ihnen gebrauchte Methode, bei welcher geschmolzener Borax das Ausgangsmaterial bildete, würde aus gleichem Grunde eher einen oberen Grenzwert liefern; die wirkliche Zahl fände sich dann in der Mitte. Sehen wir von dem Berzelius'schen Werth, dessen Versuchsgrundlagen nur auf Centigramme angegeben sind, ab, und legen den übrigen von einander unabhängigen Reihen gleiches Gewicht bei, so erhalten wir für das Atomgewicht des Bors, berechnet aus den Zahlen der Spalte 3, als Gesamtmittel

$$B = 10.939 \quad (O = 16)$$

$$B = 10.912 \quad (O = 15.96).$$

Hiervon weicht nicht unbedeutend ab die durch Abrahall (a. a. O.) aus dem Bromgehalt des Bromids abgeleitete Zahl 10.825. Es ist nicht meine Absicht, in eine Kritik der verschiedenen Methoden einzutreten, doch scheint es von vorne herein, als ob die von den Halogenverbindungen des Bors ausgehenden Verfabrungsweisen,

bei der Schwierigkeit der Reindarstellung und Handhabung dieser Körper, in Bezug auf Fernhaltung constanter Fehler gegenüber denjenigen Methoden, die auf der Verwendung des Borax fussen, sich doch wesentlich im Nachtheil befinden.

Berlin, II. chemisches Institut der Universität.

35. E. Rimbach: Borax als Grundlage der Alkalimetrie.

(Eingegangen am 23. Januar.)

Zur Gehaltsbestimmung titrirter Säuren auf volumetrischem Wege pflegt man als alkalische Grundsubstanz meist das durch gelindes Glühen des Bicarbonates gewonnene wasserfreie kohlen saure Natron zu verwenden. Diesem Verfahren haften bei aller Zuverlässigkeit doch kleine Uebelstände an. Bei zu starkem Glühen des Bicarbonats ist theilweise Bildung von Aetznatron nicht ausgeschlossen, bei zu schwachem Erhitzen kann Bicarbonat unzersetzt bleiben, endlich bedingt die Hygroskopicität des Endproductes besondere Aufmerksamkeit. Die im vorbergehenden Aufsatz mitgetheilten Versuche liefern nun zugleich den exacten Nachweis für die Verwendbarkeit des krystallisirten Borax zu obigem Zwecke. Sie zeigen, dass die Verbindung ohne Schwierigkeiten von ganz constanter Zusammensetzung erhaltlich ist und dass ihre Zersetzung vollkommen gleichmässig und genau verläuft; nimmt man hierzu noch die Leichtigkeit der Reindarstellung und Handhabung sowie das hohe Moleculargewicht des krystallisirten Borax, durch welch' letzteres etwaige Wägefehler gegenüber dem kohlen sauren Natron auf fast ein Viertel reducirt werden, so erscheint der Vorschlag, für vorliegenden Zweck die Soda geradezu durch Borax zu ersetzen, wohl berechtigt. Für die gewöhnliche analytische Praxis dürfte ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren des reinen Salzes des Handels und zwei- bis dreitägiges Hinstellen der feingeriebenen öfters umzurührenden Substanz an die Luft vollständig genügen, ein jeder Anforderung entsprechendes Material zu liefern; der geringe Uebelstand, dass die Schwerlöslichkeit des Borax die Herstellung stärkerer Lösungen als $\frac{1}{4}$ normaler verbietet, fällt für die sogenannte »Urprüfung« gar nicht, für die Verwendung vorrätthig gehaltener Lösungen kaum in die Wagschale.

Nachfolgende Zahlen sind berechnet mit dem für den Natriumgehalt des Salzes oben gefundenen Mittelwerth. Es entspricht 1 g krytallisirter Borax, gewogen in Luft mit Messinggewichten, 5.2391 cc_m Normalsäure.

Ein Liter Normalsäure entspricht von krystallisirtem Borax, gewogen in Luft mit Messinggewichten, 190.872 g.

Berlin. II. chemisches Institut der Universität.