

geht die Ausscheidung wieder in Lösung, und nach einiger Zeit beginnt von neuem die Bildung eines weissen, krystallinischen Niederschlages. Dieser lässt sich aus Alkohol gut umkrystallisiren: man erhält dann farblose Nadeln, die bei 188° schmelzen.

Die Verbindung ist aus einem Molekül Formaldehyd und zwei Molekülen des Aminoketons unter Wasseraustritt entstanden:



$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 72.3, H 6.3, N 9.9.

Gef. » 71.9, » 6.4, » 10.0.

66. F. Mylius und A. Meusser: Ueber die Bestimmung der Borsäure als Phosphat.

(Mittheilung aus der Phys.-Techn. Reichsanstalt.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Mylius.)

Die directe analytische Bestimmung der Borsäure gilt noch immer als schwierig; in der Technik wird sie nach Möglichkeit vermieden.

Seit man weiss, wie leicht sich die Borsäure mit Methylalkohol zu dem bei 65° siedenden Methylborat verbindet, bedient man sich gern dieses Mittels zur Verflüchtigung der Borsäure aus ihren Mischungen. Verwendet man dann einen gewogenen Ueberschuss von Kalk, Magnesia oder einer anderen glühbeständigen Base zur Verseifung des Methylesters und glüht die Masse, so ist die dabei beobachtete Gewichtsvermehrung durch den Gehalt an Borsäure veranlasst.

Diese Absorptionsmethode gilt mit Recht als die genaueste Art der directen Borsäurebestimmung¹⁾.

Da das zur Wägung bestimmte Product aber keine einheitliche Verbindung, sondern eine mechanische Mischung von Borat und Calcium-, Magnesium-Oxyd oder dergleichen darstellt, können Zweifel darüber entstehen, ob die Gewichtsvermehrung ausschliesslich durch Borsäure und nicht auch durch andere Stoffe bedingt war.

Dieser Gesichtspunkt macht es erklärlich, dass nach wie vor das Streben besteht, die Borsäure behufs der Analyse in wohldefinite einheitliche Verbindungen überzuführen, welche einer bequemen Prüfung zugänglich sind.

Die Metallsalze der Borsäure haben sich wegen ihrer Löslichkeit für diesen Zweck im ganzen schlecht bewährt, und nur das Borfluor-

¹⁾ Weitere bekannte Methoden der directen Borsäurebestimmung sollen an anderer Stelle besprochen werden.

kalium ist seit Berzelius mit einigem Erfolge in dem erwähnten Sinne benutzt worden; aber auch bei Anwendung dieser Salzform ist die genauere Bestimmung der Borsäure mit vielen Schwierigkeiten verknüpft, über deren Beseitigung Thaddeeff¹⁾ nähere Angaben gemacht hat.

In der Borsäure ist der Säurecharakter sehr schwach ausgeprägt; sie ist befähigt, nicht nur mit Basen, sondern auch mit Säuren in Reaction zu treten, und daher liegt es nahe, auch einmal die analytische Ueberführung in ein Säurederivat zu versuchen.

Bei der Auswahl unter Gebilden dieser Art stösst man sogleich auf eine Verbindung mit Phosphorsäure von der Zusammensetzung BPO_4 , eine in Wasser unlösliche, weisse, glühbeständige Substanz, welche zuerst von A. Vogel²⁾, dann von G. Gustavsohn³⁾ und zuletzt von Georg Meyer⁴⁾ unter dem Namen phosphorsaure Borsäure oder Borphosphorsäure beschrieben worden ist.

Man darf diese Verbindung wohl als das gemeinsame Anhydrid von Borsäure und Phosphorsäure betrachten, für welches das Schema

$\begin{matrix} BO \\ PO_2 \end{matrix} > O$ und die Bezeichnung Borylphosphat geeignet erscheint.

Unsere Beobachtungen bestätigen frühere Angaben, nach denen mehrere Modificationen der Verbindung zu unterscheiden sind, welche voneinander durch die Verseifungsgeschwindigkeit wesentlich abweichen. Wir fanden, dass Borsäure einerseits und Phosphorsäure andererseits sich in wässrigen oder alkoholischen Lösungen gegenseitig nicht fällen. Lösungen in concentrirter Schwefelsäure lassen bei der Vereinigung aber einen weissen Niederschlag entstehen, welcher auf Thonplatten isolirt werden kann.

Aehnlich verhalten sich die Lösungen in Essigsäureanhydrid.

Eine kalt hergestellte Lösung von Borsäure (H_3BO_3) in Eisessig bleibt auf Zusatz von Phosphorsäure klar, wird aber bei dem Erwärmen weiss getrübt. Hat man in gleicher Weise Metabor-säure (HBO_2) in Eisessig gelöst, so erfolgt die Fällung schon bei Zimmertemperatur.

Phosphorsäure kann also vielleicht als Reagens zur Unterscheidung von Borsäure und Metabor-säure in essigsaurer Lösung dienen.

Werden äquivalente Mengen von Borsäure und Phosphorsäure innig vermischt, so erfolgt bei 80—100° unter Wasserabspaltung leicht eine Vereinigung zu pulverförmigem Borylphosphat.

¹⁾ Constantin Thaddeeff, Zeitschr. f. analyt. Chem. 36, 568 [1897].

²⁾ A. Vogel, Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1870, 125.

³⁾ G. Gustavsohn, Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1871, 417.

⁴⁾ G. Meyer, diese Berichte 22, 2919 [1889].

Alle diese Präparate gehören der leicht aufschliessbaren, amorphen Modification an. Sie werden schon durch kaltes Wasser mehr oder weniger schnell verseift und in Lösung gebracht, wobei die gebildete Borsäure als H_3BO_3 auskrystallisiren kann.

Temperaturerhöhung, z. B. auf 400° , führt die Präparate in eine stabilere Modification über, welche durch Wasser auch bei 100° kaum verseifbar und demgemäss darin auch nur mit kaum merklicher Geschwindigkeit löslich ist. Bei dem Kochen mit Natronlauge findet ein langsames, bei dem Schmelzen mit Natriumcarbonat ein schnelles Aufschliessen statt.

Bei dem Erhitzen auf Weissgluth nimmt das Borylphosphat eine deutlich krystallische Beschaffenheit an, und man beobachtet millimeterlange, durchsichtige Blättchen, welche unter dem Polarisationsmikroskop ein buntes Farbenspiel zeigen. Die Krystallisation der Masse wird augenscheinlich durch die dabei zu beobachtende Sublimationsfähigkeit erleichtert.

Wir sind zu der Ansicht gelangt, dass die zu Anfang beschriebenen, bei niedriger Temperatur gewonnenen Präparate durch den amorphen Zustand nicht genügend gekennzeichnet sind, und dass der Unterschied von der auf höhere Temperatur erhitzten Substanz ausserdem noch durch ihre chemische Zusammensetzung bestimmt ist.

Es hat sich ergeben, dass die aus Schwefelsäure und Essigsäure gewonnenen Niederschläge die Lösungsmittel so hartnäckig festhalten, dass man an lockere Molekularverbindungen der Letzteren mit BPO_4 denken muss, und dass das unterhalb 100° durch innige Vereinigung von H_3BO_3 und H_3PO_4 gewonnene Präparat noch ein Molekül Wasser enthält, welches bei einer Temperatursteigerung langsam entfernt wird.

Man kann eine derartige Substanz als eine noch näher zu studirende Borylphosphorsäure¹⁾ $H_2(BO)PO_4$ betrachten. Es liegt nahe, diese Verbindung auch in einer wässrigen Lösung zu suchen, welche Borsäure und Phosphorsäure gemeinsam enthält. Ohne hier auf diese Frage näher einzugehen, begnügen wir uns festzustellen, dass bei dem Verdampfen der Lösungen auf dem Wasserbade bei hoher Concentration zunächst Borsäure auskrystallisirt, und dass diese erst nach dem Verdampfen des Lösungsmittels mit der Phosphorsäure in Reaction tritt.

Die Borsäure wird bei höherer Temperatur durch die Phosphorsäure augenscheinlich mehr als durch andere Säuren vor der Verflüchtigung mit den Wasserdämpfen geschützt.

¹⁾ BO als einwerthiges Borylradical betrachtet.

Zum Verdampfen in offener Schale bei 70° und nachfolgenden Glühen wurde in 4 Parallelversuchen eine Lösung von 0.5 g Borsäure (H_3BO_3) in 50 ccm Methylalkohol und 50 ccm Wasser benutzt, welche für b) mit 1.5 g Salpetersäure, für c) mit 1.2 g Schwefelsäure und für d) mit 0.8 g Phosphorsäure versetzt worden war, während man a) ohne Säure erwärmte. Als Glührückstand wurden erhalten a) 73.4 pCt., b) 73.4 pCt., c) 72.6 pCt. der angewandten Borsäure (als Anhydrid), während der Rückstand von d) aus Borylphosphat (BPO_4) bestand, welches seiner Masse nach 93 pCt. der angewandten Borsäure entsprach.

Aus den soeben genannten Zahlenwerthen ist ersichtlich, dass die Borsäure auch durch Phosphorsäure nicht ganz vor dem Verdampfen bewahrt wird.

Die Ueberführung der Borsäure in Borylphosphat für den Zweck der quantitativen Analyse wäre nur ausführbar, wenn es gelänge, 1. die Borsäure im alkoholischen Destillat völlig vor Verlusten bei dem Eindampfen zu schützen und 2. das Borylphosphat in wägbarer Form zu isoliren.

Nach unseren Versuchen kann die erste Forderung dadurch erfüllt werden, dass man dem alkoholisch-wässrigen Destillate der Borsäure vor dem Eindampfen ausser der Phosphorsäure einen Ueberschuss von Ammoniak beimischt, durch welchen der Borsäureester verseift wird. Die zweite Forderung bedeutet, dass das bei dem Erhitzen des Rückstandes auftretende Borylphosphat von den überschüssigen Massen der Phosphorsäure und des Ammoniaks getrennt werden muss. Wasser ist hier ein ungeeignetes Mittel zur Trennung, denn es entzieht dem Rückstande beträchtliche Mengen von Borsäure; ebensowenig ist die Forderung durch Anwendung anderer Extractionsmittel erfüllbar.

Die Phosphorsäure ist im Gegensatz zu anderen Säuren erst in der Rothglühhitze flüchtig. Der Versuch, die dem Rückstande anhaftende Phosphorsäure durch Erhitzen desselben zu verjagen, führt bald zu einem Stillstand der Verdampfung.

Es hat sich aber ergeben, dass die Verflüchtigung der Phosphorsäure stark beschleunigt wird, wenn man ihr fortgesetzt Wasserdampf zuführt. Zugleich mit der Phosphorsäure verflüchtigt sich auch das als Phosphat anwesende Ammoniak.

Durch stundenlanges Erwärmen des oben erwähnten Abdampfrückstandes auf 400° in einem Strome von Wasserdampf gelingt es, das Borylphosphat von den Verunreinigungen zu befreien, sodass es als BPO_4 zur Wägung gebracht werden kann.

Unsere Beobachtungen weisen darauf hin, dass das Bor in jeder anorganischen und organischen Substanz durch Ueberführung in Borylphosphat bestimmbar ist.

Wie alle analytischen Methoden ist auch die hier vorgeschlagene Art der Borsäurebestimmung nicht frei von Fehlerquellen. Die eine

derselben, das Ergebniss vermindernd, beruht auf der Verflüchtigung des Borylphosphates mit den Wasserdämpfen, welche nicht völlig zu vermeiden ist; sie entspricht bei Fällungsanalysen den Verlusten, welche durch die Löslichkeit der Salze verursacht werden.

Die andere Fehlerquelle besteht darin, dass es schwierig ist, die letzten Spuren von Phosphorsäure und Ammoniak aus dem Rückstande zu verflüchtigen; bei Fällungsanalysen würde dies dem Mitfallen von Verunreinigungen entsprechen. Das Ergebniss der Analyse wird dadurch scheinbar erhöht.

Gemäss unseren vielfältigen Versuchen können diese Fehlerquellen einzeln in der Praxis einen Fehler bis zu etwa einem Procent des Werthes erreichen. Im Borax würde dies einer Gewichtsänderung von ± 0.37 pCt. an B_2O_3 gleichkommen. Beispielsweise wurden gefunden 36.37 und 36.86 pCt. statt 36.67 pCt.

Wir sind demnach weit entfernt, die hier gekennzeichnete Methode hinsichtlich ihrer Genauigkeit zu überschätzen, möchten aber die Ansicht vertreten, dass sie für den praktischen Gebrauch wohl in Frage kommen kann.

Während hier nun das Princip der neuen Methode auseinandergesetzt worden ist, bleibt es einer ausführlichen Mittheilung an anderer Stelle vorbehalten, die Methode im Einzelnen zu beschreiben; es wird dann möglich sein, ein sicher begründetes Urtheil über den Grad ihrer Brauchbarkeit zu gewinnen.

Charlottenburg, 15. Januar 1904.

67. Richard Willstätter und Walter Kahn:
Ueber einige aromatische Betaïne.

(II.¹) Mittheilung über Betaïne.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 25. Januar 1904.)

Bei den Aminosäuren der Fettreihe bewirkt verschiedene Stellung des Carboxyls zur Aminogruppe keine charakteristischen Unterschiede, wenn die Aminogruppe primär, secundär oder tertiär ist. Solche Unterschiede im Verhalten treten aber, wie eine vor kurzem veröffentlichte Untersuchung gezeigt hat, klar hervor, wenn man die quaternären Derivate der α -, β - und γ -Aminosäuren, also die Betaïne,

¹) Erste Mittheilung: diese Berichte 35, 584 [1902].