

Was die Rätzsche Base vom Schmp. 103–104° betrifft, so scheint es das von mir beschriebene α -Amino- γ -methyl-pyridin zu sein, wie ein Vergleich der Eigenschaften der Base mit denen des α -Amino- γ -methyl-pyridins⁴⁾, sowie die Eigenschaften der Salze beweisen.

Leider führt Hr. Rätth in der Abhandlung in den „Berichten“ nicht an, welche Art von β -Picolin er bei seinen Versuchen benutzte; die Dissertation, auf die er hinweist, ist mir aber nicht zugänglich⁵⁾. Ich vermute, daß Hr. Rätth sogenanntes „ β -Picolin gereinigt“ benutzte, das von bekannten Firmen in den Handel gebracht wird. Solches „ β -Picolin gereinigt“ enthält aber nur Spuren von β -Picolin und besteht zum großen Teil aus γ -Picolin⁶⁾. Damit wäre es verständlich, warum Hr. Rätth in Wirklichkeit das 2-Amino-4-methyl-pyridin erhalten hat.

Ich möchte noch hinzufügen, daß meine Arbeit schon vor einigen Jahren beendet war und nur aus äußeren Gründen nicht gedruckt werden konnte. Über die Resultate der Arbeit hat jedoch mein verehrter Lehrer Hr. Prof. A. Tschitschibabin in der Versammlung der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin im November 1922 Bericht erstattet.

321. Richard Anschütz und Karl Riepenkröger †: Ist die Orthoborsäure, BO_2H_3 , mit Wasserdämpfen flüchtig?

(Eingegangen am 22. Juni 1925.)

In den beiden mir stets zur Hand liegenden Lehrbüchern der anorganischen Chemie wird über die Flüchtigkeit der Orthoborsäure mit Wasserdämpfen Folgendes mitgeteilt: V. v. Richter-Klinger, 12. Aufl., S. 368: „Kocht man die Lösung, so verflüchtigt sich Borsäure mit den Wasserdämpfen.“ Karl A. Hofmann, 5. Aufl., S. 369: „Mit den Wasserdämpfen ist diese Säure“ Borsäure — „wie schon beim natürlichen Vorkommen erwähnt, in beträchtlichem Maße flüchtig.“

Ich wollte 1920 diese Eigenschaft in meiner Vorlesung über anorganische Experimentalchemie vorführen und stellte daher, unterstützt von meinem damaligen Privatassistenten Hrn. Riepenkröger, vorher folgende Versuche an:

1. Destillation einer wäßrigen Lösung von Borsäure unter vermindertem Druck: 20 g Borsäure, in 500 ccm Wasser gelöst, unterwarfen wir unter 16 mm Druck und 35–40° Badtemperatur der Destillation. Das erste Destillat von 200 ccm enthielt keine Spur Borsäure, ebensowenig das zweite Destillat von 150 ccm. Die angewandten 20 g Borsäure blieben nach vorsichtigem Abdunsten des Rückstandes zurück.

2. Destillation einer wäßrigen Lösung von Borsäure unter gewöhnlichem Druck: 12 g Borsäure in 1 l Wasser gelöst und bei 760 mm Druck unter lebhaftem Kochen destilliert, gaben 470 ccm Destillat, das wie

⁴⁾ B. 57, 791 [1924]. Das α -Amino- γ -methyl-pyridin schmilzt bei 100–100,5° (korr.) und siedet unter 11 mm Druck bei 115–117° (korr.).

⁵⁾ Wie mir die Gropiussche Kunst- und Buchhandlung in Berlin am 30. April d. J. mitgeteilt hat, existieren von der Dissertation von G. Prange keine Drucke.

⁶⁾ Felix B. Ahrens, B. 38, 155 [1905]. — Zwei Präparate von „ β -Picolin gereinigt“, die im hiesigen Laboratorium untersucht wurden, enthielten überhaupt kein β -Picolin, dagegen viel γ -Picolin.

unter 1) beschrieben verarbeitet, keine Borsäure hinterließ. Unter diesen Bedingungen ist demnach Orthoborsäure nicht mit Wasserdampf flüchtig.

3. Von der im Destillationsgefäß von Versuch 2 zurückgebliebenen Borsäure-Lösung versetzte man 150 ccm mit 15 g einer Phosphorsäure-Lösung vom spez. Gewicht 1.3, also 45-proz., und da dieser Zusatz den Siedepunkt nur auf 101° erhöhte, fügte man noch 20 g Metaphosphorsäure hinzu. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck stieg der Siedepunkt von 101° bis 123°, wobei 125 ccm Destillat entstanden, das nach Abdestillieren des Wassers unter vermindertem Druck 0.03 g Borsäure hinterließ.

4. Einwirkung von überhitztem Wasserdampf auf Metaborsäure: 10 g Borsäure erhitze man in einer Retorte auf 150–180°, wobei die Orthoborsäure unter Abspaltung von Wasser in Metaborsäure, O:B.OH, überging, auf die nunmehr ein auf 320–360° überhitzter Wasserdampfstrahl geleitet wurde. Nach einer Stunde enthielt die Vorlage 180 ccm Borsäure-Lösung, die nach Abdestillieren des Wassers unter vermindertem Druck 0.75 g Borsäure hinterließ.

5. Ein zweiter Versuch wie in 4) mit 10 g Borsäure ausgeführt, gab nach einer Stunde und 15 Min. 280 ccm Borsäure-Lösung, die 1.05 g Borsäure enthielten.

6. Ein dritter Versuch wie in 4) mit 10 g Borsäure, gab nach 2¹/₂ Stdn. 450 ccm Borsäure-Lösung, die 3.2 g Borsäure enthielten.

Daraus folgt, daß die Metaborsäure, O:B.OH, mit überhitztem Wasserdampf flüchtig ist.

Unsere Erfahrungen stehen im Einklang mit den Angaben früherer Beobachter über die Flüchtigkeit der Metaborsäure mit Wasserdampf; besonders sei auf die Versuche von Schaffgotsch¹⁾ und von Tchijewski²⁾ hingewiesen.

Die Orthoborsäure ist mit Wasserdämpfen nur insofern flüchtig, als sie sich bei genügend hoher Temperatur des Wasserdampfes in diesem dissoziiert in Wasserdampf und Metaborsäure. Denn beim Abdestillieren von Wasser aus einer Orthoborsäure-Lösung unter gewöhnlichem Druck findet sich keine Orthoborsäure im Destillat. Läßt man dagegen überhitzten Wasserdampf auf Metaborsäure einwirken, so verflüchtigt sie sich mit den Wasserdämpfen und verbindet sich schon bei der Kondensation der Dämpfe mit dem Wasser zu Orthoborsäure. Läßt man daher überhitzten Wasserdampf auf Bortrioxyd oder Borsäure-anhydrid einwirken, so entsteht zunächst Metaborsäure, die sich in den überhitzten Wasserdämpfen verflüchtigt und im Kondensat als Orthoborsäure auftritt.

Da die Soffioni in Toskana bei ihrem Austritt aus der Erde noch an der Erdoberfläche eine Temperatur von 120°–190° haben, so ist in ihnen das Bor in Form von Metaborsäure vorhanden, die sich erst beim Abkühlen der Dämpfe mit Wasser zu Orthoborsäure verbindet.

¹⁾ Pogg. Ann. **107**, 427; vergl. J. **1859**, 661.

²⁾ Arch. ph. nat. [3] **12**, 120–149; vergl. J. **1884**, 13.