Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Jahrgang 1869. Band I.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1869.

~~~~~
In Commission bei G. Franz.

Formen der Organismen auf der Erdoberfläche sich verbreiten. Den Referenten hat es sehr gefreut, über den Werth des vorliegenden Katalogs auch in letztgenannter Beziehung ein mit seinen Ansichten genau übereinstimmendes höchst anerkennendes Urtheil von einem so bedeutenden Entomologen, wie Mr. Bates, Präsidenten der Londoner entomologischen Gesellschaft in dem „Transactions of the Entomological Society“ ausgesprochen zu finden.

Herr Vogel trägt vor:

I. „Ueber das Verhalten der Borsäure zur Kieselsäure und Phosphorsäure.“

Eine grössere noch nicht vollendete Versuchsreihe über einige Beziehungen der Borsäure und borsaurer Salze zur Vegetation hat mehrere dem eigentlichen Ziele der Arbeit ferner liegende Resultate ergeben, welche ich hier vorläufig zur Mittheilung bringe. Es ist diess zunächst das eigenthümliche Verhalten der Borsäure zur Kieselsäure und Phosphorsäure.

Man bereitet sich reines kieselsaures Kali auf nassem Wege, indem man fein vertheilte Kieselsäure, erhalten aus Kieselfluorwasserstoffgas, einer concentrirten Aetzkalilauge zusetzt, so lange letztere noch davon aufzunehmen im Stande ist. Ebenso verfährt man mit Borsäure, indem man diese in concentrirte Kalilauge einträgt, in der Art, dass Kali noch in bedeutendem Ueberschusse vorherrschend bleibt. Wenn man nun von der Wasserglaslösung zu der alkalischen Borsäurelösung hinzufliessen lässt, so entsteht, wenn beide Lösungen im concentrirten Zustande sich befinden, sogleich

ein gelatinöser weisser undurchsichtiger Niederschlag von solcher Consistenz, dass man das Glas, worin der Versuch vorgenommen worden, umkehren kann, ohne dass ein Tropfen Flüssigkeit abfließt. Es eignet sich diese Reaction sehr wohl als Vorlesungsversuch, um die Entstehung eines festen Körpers aus der Vereinigung zweier Flüssigkeiten zu zeigen, wozu man gewöhnlich concentrirte Schwefelsäure und eine concentrirte Lösung von Chlorcalcium benützt; ebenso ist der Versuch geeignet, die gelatinöse Modification der Kieselsäure darzuthun. Sind beide Lösungen — die Lösung der Kieselsäure und Borsäure in überschüssigem Kali — verdünnt, so entsteht der Niederschlag nicht sogleich im Momente der Vermischung, sondern es bildet sich anfangs nur eine Trübung, die aber beim Erwärmen sofort in die dicke gelatinöse Masse übergeht, wie beim Vermengen der beiden concentrirten Lösungen. Der auf solche Weise entstandene weisse gelatinöse Niederschlag wurde durch sehr lange fortgesetztes Waschen mit heissem Wasser von dem hartnäckig anhängenden Kali befreit. Derselbe stellt im getrockneten Zustande ein feines weisses Pulver dar, welches durch die Analyse als reine Kieselerde ohne irgend eine Beimischung von Borsäure erkannt wurde. Es ist somit die Bildung des Niederschlages nicht analog mit dem Niederschlage, welcher durch Erdalkalien in alkalischer Kieselsäurelösung entsteht; wie man weiss, bringen Baryt-, Strontian- und Kalkwasser, so wie in wässrigem Kali gelöste Alaunerde in Kieselfeuchtigkeit Niederschläge hervor; diese sind aber nicht reine Kieselerde, als welche sich der Niederschlag durch Borsäure nach länger fortgesetztem Auswaschen ergab, sondern hiebei wird gleichzeitig mit der Kieselerde ein Theil des Kali's in Gestalt eines kieselsauren Doppelsalzes niedergefallen, während das übrige Kali im freien Zustande gelöst bleibt.¹⁾

---

1) Gmelin, Handbuch der Chemie. Bd. II. S. 356.

Die hier eintretende Fällung von reiner Kieselerde ist deshalb auffallend, da beide Lösungen, sowohl das kiesel-saure Kali, als die Lösung der Borsäure in Kali bei ihrer Vermischung durch Ueberschuss von Kali, wie erwähnt, stark alkalisch sind. Wie leicht einzusehen, gibt eine wässrige Lösung von Borsäure in alkalischer Kieselsäurelösung sogleich einen Niederschlag noch lange bevor eine Neutralisation der Lösung eingetreten, wie diess auch bei Zusatz von Salzsäure der Fall ist. Da aber durch den Zusatz einer jeden freien Säure doch immerhin der Kieselsäure ein Theil des zu ihrer Lösung nothwendigen Kali's entzogen wird, so ist die Fällung der Kieselsäure solcher Weise ganz natürlich, während die Fällung der Kieselsäure aus alkalischer Lösung durch Borsäure, welche ebenfalls in einem grossen Ueberschuss von kaustischem Kali gelöst war, insoferne ganz und gar ungewöhnlich und von der Regel abweichend erscheint, als ja durch die alkalische Lösung der Borsäure kein Kali entzogen wird und daher eigentlich kein Grund zur Fällung der Kieselsäure vorhanden ist. Der Vorgang bei Bildung dieses Niederschlages ist daher keineswegs einleuchtend. Dass concentrirte Boraxlösung in Kieselfeuchtigkeit ebenfalls einen starken Niederschlag beim Erwärmen hervorbringt, ist weniger überraschend, da bekanntlich der Borax als saures Salz betrachtet werden muss; auch in stark alkalischer Lösung fällt Borax die Kieselsäure aus alkalischer Lösung. Es scheint somit, dass die Borsäure unter allen Umständen, auch bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses an Alkali, ihre Eigenschaft als Säure der Kieselsäure gegenüber beibehalte. Jedenfalls steht die Borsäure in dieser Hinsicht einzig in ihrer Art da unter den übrigen Säuren, indem Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Essigsäure u. a., wenn sie mit einem Ueberschusse von kaustischem Kali versetzt sind, die Kieselsäure nicht im mindesten aus alkalischer Lösung zu fällen vermögen.

Nicht minder eigenthümlich ist das Verhalten der Borsäure zur Phosphorsäure. Wenn man nämlich in einer Platinschaale krystallisirte Borsäure mit chemisch reiner Phosphorsäure in concentrirtem Zustande übergiesst und zum Kochen bringt, so wird man nach einiger Zeit finden, dass gegen Ende zu die Lösung ganz milchig wird, gleichsam als wenn sich eine basisch phosphorsaure Verbindung absetzte. Endlich trocknet die Lösung zu einer weissen erdartigen Masse ein. Diese aus einer Lösung von Borsäure in Phosphorsäure durch Eindampfen entstandene Masse schmilzt weder vor dem Löthrohre, noch im Platintiegel vor dem Gebläse, sondern behält auch bei dieser hohen Temperatur das erdartige Aussehen bei. Nur bei einem sehr bedeutenden Ueberschusse von Phosphorsäure überzieht diese im geschmolzenen Zustande die Verbindung, welche dann oberflächlich ein emailartiges Aussehen hat, im Inneren aber von erdigem Bruche bleibt. Diese Verbindung wird selbst von kochendem Wasser nicht zersetzt und man kann daher durch Behandeln mit kochendem Wasser die überschüssige Phosphorsäure entfernen. In dem auf solche Weise gereinigten Zustande stellt die Verbindung ein blendend weisses, erdig anzuführendes Pulver dar ohne allen Geschmack. Auch concentrirte Säuren sind ohne Wirkung auf dieselbe; sogar rauchende Schwefelsäure greift die Verbindung selbst beim Erhitzen nicht an. Dagegen lösen kaustische Alkalien, wenn die Temperatur bis zum Kochpunkt erhoben wird, dieselbe vollkommen und klar auf. Die alkalische Auflösung diente zur Vornahme der Analyse, indem daraus nach Zusatz von Salmiak im Ueberschusse die Phosphorsäure als phosphorsaure Magnesia gefällt wurde. 1 Grmm. der Substanz ergab:

0,652 Phosphorsäure,

0,348 Borsäure.

Dividirt man diese durch Analyse erhaltenen Zahlen mit den Aequivalenten der beiden Säuren, so verhalten sich die

beiden Bestandtheile, da 9,1 und 9,8 sich ergibt, in der Verbindung nahezu wie 1:1.

Wenn man die gepulverte Substanz mit Natrium geschichtet glüht, so erhält man Phosphornatrium und eine schwarze schlackige Masse. Ersteres entwickelt selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, während letztere sowohl in kaltem, als kochendem Wasser unzersetzt bleibt. Mit Salpetersäure erhitzt tritt Zersetzung ein und man kann mit Reagentien Borsäure und Phosphorsäure nachweisen. Es wäre möglich, dass diese Verbindung Borphosphor ist. Immerhin ist es nach meinem Dafürhalten eine eigenthümliche Erscheinung, dass zwei Säuren, welche einzeln im Wasser löslich sind, eine Verbindung darstellen, die sich in Wasser und Säuren als vollkommen unlöslich ergibt.

Für die analytische Methode der Phosphorsäurebestimmung in Thonsorten dürfte dieses Verhalten der Borsäure zur Phosphorsäure nicht ohne Bedeutung sein. Nach Fuchs löst man nämlich die gewogene Verbindung (phosphorsaure Thonerde) in Kali und setzt kiesel-saures Kali hinzu. Es bildet sich dadurch eine dicke schleimige Masse, die man mit Wasser verdünnt und darauf bis zum Sieden erhitzt. Dann setzt sich ein starker Niederschlag ab, welcher aus kiesel-saurem Thonerdekali besteht. Dieser Niederschlag wird mit Salzsäure behandelt, die entstandene Gallerte, welche die Kieselsäure enthält, wird zum Trocken verdampft und die Kieselsäure abgeschieden. Die von dem kiesel-sauren Thonerdekali abfiltrirte Flüssigkeit enthält die ganze Menge der Phosphorsäure, die in der Verbindung enthalten war. Bei vorhandener Borsäure in der zu analysirenden Verbindung dürfte möglicherweise die Bestimmung nach den oben angegebenen Resultaten insofern ungenügend ausfallen, als unter Umständen die Borsäure zugleich mit der Phosphorsäure in Rechnung gebracht werden könnte.