

## Krystallisirte Calciumborate;

von *W. Meyerhoffer* und *J. H. van't Hoff*.

(Eingelaufen beim Redactions-Comité der Lieben-Festschrift  
am 21. Mai 1906.)

Für diese Festschrift hatte Prof. Meyerhoffer eine Experimentaluntersuchung über das Silbersalz der Methyläthyl-essigsäure in Aussicht genommen, welche durch seinen vorzeitigen Tod nicht ganz zum Abschluss kam; ich selbst hatte vor, etwas Theoretisches zu bringen über die einfachen Verhältnisse beim absoluten Nullpunkt. So wie die Sache aber jetzt durch das Ableben meines treuen Mitarbeiters liegt, ziehe ich vor, hier die letzte Arbeit zu bringen, die wir zusammen machten.

Diese Arbeit behandelt die Borate des Calciums; sie hatte als Endziel die künstliche Darstellung der natürlich vorkommenden Körper dieser Gruppe, des Pandermits,  $B_{20}O_{38}Ca_8 \cdot 15H_2O$ , des Borocalcits,  $B_4O_7Ca \cdot 4H_2O$ , und des Colemanits,  $B_8O_{11}Ca_2 \cdot 5H_2O$ . Dieses Endziel wurde noch nicht erreicht, doch die Erreichung stand unmittelbar bevor, wie Nachstehendes zeigen wird<sup>1)</sup>.

Einleitend sei erwähnt, dass die Darstellung der Calciumborate, anscheinend eine ganz einfache Aufgabe, nicht unerheblich erschwert wird durch die Neigung zur Bildung von amorphen Körpern, dann aber auch durch das Entstehen von Verbindungen, die sich schliesslich als nicht stabil erweisen, jedoch hartnäckig bestehen bleiben können und so die erstrebten Naturproducte verbarrikadiren. Drei Boratgruppen sind ein-

<sup>1)</sup> Seitdem sind thatsächlich auf dem von uns befolgten Wege Pandermit und Colemanit künstlich erhalten worden. v. H.

gehend verfolgt worden, die Monoborate, die Triborate und die zwischenliegenden Borate der Colemanitreihe. Alle zu beschreibenden Körper sind wohlkrystallisirt.

### *Die Analyse der Calciumborate.*

Für die ziemlich zahlreichen Analysen haben wir ein sicheres und schnelles Verfahren ausgearbeitet: eine gewogene Probe, etwa 150 mg, wird mit Zehntelnormalsalzsäure und Methylorange als Indicator titrirt; zum vollständigen Lösen muss man einen kleinen Ueberschuss von Säure anwenden, sorgfältig verreiben und erwärmen. Zurücktitrirt wird mit Zehntelnormalalkali. Damit ist das Calcium, etwa als Oxyd, gegeben.

Die so erhaltene Flüssigkeit wird unter allmählichem Hinzufügen von Mannit mit Zehntelnormalalkali und Phenolphthaleïn weiter titrirt. So ergibt sich die Borsäure als Anhydrid. Das Wasser kann direct durch Erhitzen im Platintiegel bestimmt werden, und in einer Stunde kann eine vollständige Analyse ausgeführt sein.

## **1. Die Monoborate.**

### *A. Das Hexahydrat, $B_2O_4Ca.6H_2O$ .*

Diese Verbindung, welche von Ditte als Heptahydrat beschrieben wurde<sup>2)</sup>, bildet ein vorzügliches Ausgangsmaterial für sämtliche Calciumborate. Sie ist wohlkrystallisirt in länglichen Sechsecken und leicht zu erhalten, wenn man weiss wie. Wesentlich scheint Einimpfen, Ueberschuss von Kalk und langsames Hinzufügen der Borsäure in möglichst neutralisirter Lösung. Beispielsweise wurden 12,4 g Borsäure, 11,4 g Aetzkali und 11 g wasserfreies Chlorcalcium in je 100 ccm Wasser gelöst. 10 ccm der Chlorcalciumlösung wurden der Kalilauge hinzugegeben und die Flüssigkeit, um Calciumcarbonat zu ent-

<sup>2)</sup> Ann. chim. pharm. [5] **30**, 248 (1883).

fernen, vom Niederschlage abgesaugt; dann wurde das übrige Chlorcalcium hinzugefügt und so eine Kalkmilch erhalten. Von dieser wurde der warmen Borsäurelösung so viel hinzugegeben, dass eben eine bleibende Trübung entstand, und dann abfiltrirt. Die in einer Flasche befindliche Kalkmilch wurde nun mit Hexahydrat geimpft und ihr unter Umschütteln die obige theilweise neutralisirte Borsäurelösung, je 10 ccm pro Minute, zugesetzt. Am besten wird die Boratbildung mikroskopisch verfolgt, eventuell durch langsameren Zusatz der Borsäure die Krystallausbildung befördert. Sehr wesentlich ist, dass man nicht über den neutralen Punkt hinausgeht, weil dann amorphe Producte entstehen. Mikroskopisch lässt sich das controlliren, auch (in einer Probe) mit Phenolphthalein nach Zusatz von Mannit. Ein kleiner Kalküberschuss lässt sich durch Waschen oder etwas Chlorammonium entfernen.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,9	29,1	29,3
CaO	23,9	23,9	23,9
H <sub>2</sub> O	46,2	46,4 <sup>3)</sup>	

#### B. Das $\alpha$ -Tetrahydrat, B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Ca.4H<sub>2</sub>O.

Das beschriebene Hexahydrat, wiewohl vollständig haltbar, ist dennoch ein nicht stabiler Körper und der verschiedensten Umwandlungen fähig. Beim gelinden Erwärmen trüben sich die Krystalle; es handelt sich dabei um eine umkehrbare Verwandlung in ein Bihydrat (gefunden 23,7 statt 22,2 pC. H<sub>2</sub>O<sup>4)</sup>, die bei 45,5° vor sich geht und im Dilatometer verfolgt werden kann. Auch diese Verbindung ist instabil und so schiebt sich alsbald eine andere ein, die nunmehr zu beschreiben ist.

<sup>3)</sup> Diese Bestimmung wurde, da Ditte Heptahydrat vermuthet, auf unser Ersuchen von Herrn Dr. Kusel ausgeführt, wofür wir ihm hier unseren besten Dank aussprechen.

<sup>4)</sup> Rose, diese Annalen **81**, 220 (1852).

Erwärmt man nämlich das Hexahydrat in Wasser, so geht es allmählich in Tetrahydrat über; um Zusammenbacken zu vermeiden, muss man umrühren, und um der Trübung der Hexahydratkrystalle vorzubeugen, lässt man die Temperatur nicht über 50° steigen. Die Bildung des Tetrahydrats ist, zumal wenn etwas davon eingepfht wurde, in ein paar Stunden vollendet, wie die mikroskopische Beobachtung zeigt: die Sechsecke schrumpfen zusammen und längliche, rechteckige Formen bilden sich, deren Analyse auf Tetrahydrat hinweist.

	Berechnet	Gefunden
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35,3	35,1
CaO	28,3	28,3
H <sub>2</sub> O	36,4	36,5

Bemerkt sei noch, dass bei den Monoboraten die Analyse vereinfacht werden kann: um ein solches handelt es sich, wenn das Salz bei Anwesenheit von Mannit gegenüber Phenolphthalein neutral reagiert; dann genügt *eine* weitere Bestimmung, sei es von Kalk oder Wasser.

Die Verwandlung von Hexa- in Tetrahydrat ist auch umkehrbar und lässt sich im Dilatometer verfolgen, sie vollzieht sich unweit 24°.<sup>5)</sup>

### C. Das $\beta$ -Tetrahydrat.

Auch die eben beschriebene Verbindung ist nicht stabil, wiewohl haltbar, erleidet sie beim Erhitzen eine Umwandlung, bei der eine Contraction eintritt, sogar noch grösser als die Ausdehnung bei der Bildung des  $\alpha$ -Tetrahydrats aus dem Hexahydrat. Dieser Uebergang des Tetrahydrats in die  $\beta$ -Modification wird wie alle Umwandlungen der Kalkborate durch Anwesenheit von Chlornatrium beschleunigt. In zehnpcentiger Chlornatriumlösung erfolgt er schon bei 40°. Auch in Wasser vollzieht er

---

<sup>5)</sup> van 't Hoff und Behn, Sitzungsber. der Kgl. preuss. Akad. der Wissenschaften 1906, 653.

sich bei höherer Temperatur mit genügender Geschwindigkeit, zumal wenn man impft und durch Rühren dem Zusammenbacken vorbeugt. Mikroskopisch lässt sich derselbe verfolgen, da diese Modification in sehr charakteristischen, etwas augitähnlichen Krystallen auftritt. Sie erwies sich in der oben beschriebenen Probe neutral und hatte den richtigen Wassergehalt (35,4 statt 36,4 pC.). Umkehrbar ist die obige Verwandlung nicht, das  $\beta$ -Tetrahydrat ist stabil und bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, aus dem Hexahydrat, das damit seine Instabilität zeigt.

## 2. Die Triborate.

### A. Das Dodekahydrat, $B_6O_{10}Ca.12H_2O$ .

Wird Hexahydrat (10 g) mit Borsäure (20 g) und Wasser (300 ccm) zusammengebracht und dann und wann kalt geschüttelt, um Zusammenbacken zu vermeiden, so findet eine Aenderung statt, die einige Aehnlichkeit zeigt mit dem Abbinden von Gyps. Nach etwa 24 Stunden hat sich die Verwandlung vollzogen, wie das mikroskopische Bild zeigt. Abgesaugt, mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, ergab das neue Hydrat bei der Analyse:

	Berechnet	Gefunden	
$B_2O_3$	43,5	42,2	42,7
CaO	11,7	11,2	11,6

### B. Das Octohydrat, $B_6O_{10}Ca.8H_2O$ .

Das eben beschriebene Hydrat ist instabil und verwandelt sich schon spontan unter Feuchtwerden in Octohydrat, dass sich bei der obigen Operation auch direct erhalten lässt durch vorheriges Einimpfen; es bildet dann wenig charakteristische doppelbrechende Blättchen, deren Analyse Folgendes ergab:

	Berechnet	Gefunden
$B_2O_3$	51,2	51,3
CaO	13,7	13,8

*C. Das Tetrahydrat,  $B_6O_{10}Ca \cdot 4H_2O$ .*

Auch dieses Octohydrat ist nicht stabil, wiewohl einige Zeit haltbar; allein schon beim Stehen in der Lösung, aus der es sich gebildet hat, findet eine langsame Verwandlung statt, die sich im Dilatometer durch Ausdehnung anzeigt. Dies ist auch ein geeignetes Mittel, um den Vorgang zu verfolgen, da das mikroskopische Bild wenig Charakteristisches bietet. Die entstandenen Krystalle sind stark doppelbrechende, kleine Rechtecke, die auch schon Ditte in der oben citirten Arbeit beschreibt. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
$B_2O_3$	62,1	62,2
CaO	16,6	16,5

in einem bei 50° dargestellten Präparate.

### 3. Die Colemanitreihe.

*A. Das Nonohydrat,  $B_6O_{11}Ca_2 \cdot 9H_2O$ .*

Die in der Natur vorkommenden Calciumborate liegen zwischen den beiden beschriebenen Gruppen, den Mono- und Triboraten, indem Borocalcit ein Biborat, Colemanit und Pandermit bezw. Dicalciumtri- und Tetracalciumpentaborat sind. Zwei Wege bieten sich also dar, Anreicherung des Monoborats an Borsäure, Fortnahme von Borsäure aus den Triboraten. So ist von beiden Seiten eine dritte Gruppe von Boraten erreicht, die das Verhältniss von Borsäure und Kalk wie der Colemanit haben, sie wurde deshalb als Colemanitreihe bezeichnet.

Aus dem Hexahydrat (25 g) wird durch Erwärmen (100°) mit Borsäurelösung (8,6 g auf 150 ccm) ein Hydrat mit 9 Mol. Wasser erhalten, das sehr gut ausgebildet ist in augitähnlichen Formen, etwa wie das  $\beta$ -Tetrahydrat. Verhüten des

Zusammenbackens durch Rühren fördert wieder die gute Ausbildung. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
$B_2O_3$	43,4	43,7
CaO	23,1	23,2
$H_2O$	33,5	33,8

Auch die blosse Einwirkung von Wasser auf das Triborat mit acht Mol. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur führt unter Entziehung von Borsäure zu der gleichen Verbindung.

*B. Das Heptahydrat,  $B_6O_{11}Ca_2 \cdot 7H_2O$ .*

Die letzte von uns erhaltene Verbindung aus dieser Gruppe war ein Heptahydrat. Dasselbe bildet sich beim Erhitzen des vorigen mit dreiprocentiger Borsäurelösung bei  $100^{\circ}$  und ist wohlkrystallisiert in länglichen Rechtecken; die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
$B_2O_3$	46,8	47,0
CaO	25,1	26,0
$H_2O$	28,1	28,1

Bei weiteren Versuchen zu den Naturproducten zu gelangen, wurde aus dem eben beschriebenen Salze eine wasserärmere Verbindung erhalten, die sich jedoch nicht als Colemanit herausstellte<sup>6)</sup>. Ebenso wurde aus Triborat und Wasser ein dem Borocalcit naheliegendes Product erhalten. Beide Aufgaben bedürfen jedoch noch der sicheren Lösung. Erwähnt sei noch, dass Kraut ein Hexahydrat der Colemanitreihe darstellte<sup>7)</sup>, das vielleicht mit der obigen Verbindung identisch sein dürfte.

Stellen wir schliesslich die erwähnten Borate zusammen:

I. Monoborate.

A. Hexahydrat,  $B_2O_4Ca \cdot 6H_2O$ .

B. Tetrahydrat,  $B_2O_4Ca \cdot 4H_2O$ .

C. Bihydrat,  $B_2O_4Ca \cdot 2H_2O$ .

<sup>6)</sup> Dieselbe stellte sich später als Pandermit heraus.

<sup>7)</sup> Arch. f. Pharm. (11) 112, 33.

II. Triborate.

A. Dodekahydrat,  $B_6O_{10}Ca.12H_2O.$

B. Octohydrat,  $B_6O_{10}Ca.8H_2O.$

C. Tetrahydrat,  $B_6O_{10}Ca.4H_2O.$

III. Colemanitreihe.

A. Nonohydrat,  $B_6O_{11}Ca_2.9H_2O.$

B. Heptahydrat,  $B_6O_{11}Ca_2.7H_2O.$

C. Pentahydrat,  $B_6O_{11}Ca_2.5H_2O.$

Auffallend ist, dass der Krystallwassergehalt sich immer in Doppelmolekülen ändert.

---