Ueber den Boronatrocalcit und dessen Analyse; von Dr. G. Lunge.

In Stohmann's Bearbeitung von Muspratt's technischer Chemie (zweite Auflage Bd. I, S. 1105) ist eine grössere Anzahl von Analysen verschiedener Arten von Boronatrocalcit angeführt, und ist zugleich bemerkt, daß nach Kraut (Arch. Pharm. LXII, 125) die Zusammensetzung der sämtlichen von den verschiedenen Fundorten stammenden Mineralien dieses Namens sich auf die Formel $\text{NaO} \cdot 2\text{BO}_3 + 2\text{CaO} \cdot 3\text{BO}_3 + 15\text{HO}$ zurückführen lasse *). Da mir nun eine Probe dieses Mineralen in die Hände kam, welche bei sorgfältiger Analyse nicht in Uebereinstimmung mit dieser Formel zu bringen war, so rechnete ich sowohl die von Stohmann a. a. O., als auch die in Richardson and Watts Chemical Technology, Vol. I, part IV, p. 209 ff. angeführten Analysen nach, und kam dadurch zu einer von Kraut abweichenden Schlussfolgerung. Seine Formel nämlich stimmt, wie ich unten erweisen werde, nur in einigen Fällen, während bei der Mehrzahl der Proben sowohl der Gehalt an Borsäure, als das Verhältniß zwischen Kalk und Natron ganz unvereinbar damit ist. Der Gehalt an Borsäure steigt zuweilen (wie auch in meiner Analyse) bis zu 2 Aequivalenten BO_3 für jedes Aequivalent der Basen; öfter aber fällt er selbst noch unter den von Kraut's Formel verlangten herab; ebenso schwankt das Verhältniß zwischen Natron und Kalk sehr bedeutend, so daß man meiner Ansicht nach davon absehen muß, eine gemeinsame Formel für die mit den Namen Boronatrocalcit, Tiza, Hydroboracit u. s. w. belegten Mineralien zu finden.

*) Kraut's Abhandlung selbst habe ich nicht einzusehen Gelegenheit gehabt.

Das mir in gröfserer Menge zur Disposition stehende Mineral, aus Chile stammend, zeigte ganz die in den Büchern als charakteristisch dafür angegebenen Merkmale. Es erschien in den bekannten Knollen, welche durch anhängende erdige Bestandtheile sämmtlich ein sehr unscheinbares Ansehen haben, aber beim Auseinanderbrechen ein schönes, strahligkrystallinisches, seideglänzendes Gefüge zeigen; die Farbe ist fast rein weifs. Zuweilen ist der Ueberzug der Knollen nur ein ganz unmerklich dünner von erdiger Substanz, häufig aber findet sich darunter eine ziemlich dicke Rinde eines krystallinischen, durchscheinenden Mineralen, welches sich sowohl durch sein ganzes Aussehen, namentlich aber durch seine viel gröfsere Härte von dem Boronatrocalcit so deutlich unterscheidet, dafs man sie mit gröfster Leichtigkeit mechanisch trennen kann; der Kern der Knollen besteht immer aus dem letzteren. Diese Rinde scheint aus Glauberit zu bestehen; ich fand darin keine Borsäure, wohl aber Schwefelsäure, Kalk und Natron; quantitativ habe ich sie nicht analysirt.

Das rein herausgeschälte Mineral löst sich vollkommen klar in Säuren auf und giebt durchaus keinen „erdigen Rückstand.“ Ebenso wenig konnte ich darin auch nur Spuren von Schwefelsäure, Chlor, Phosphorsäure, Kohlensäure, Thonerde, Eisen oder Mangan finden. Wenn aber einige der Analysen Saqd, Schwefelsäure und Chlor (oder Glaubersalz und Kochsalz) anführen, so war in diesen Fällen wahrscheinlich die mechanische Isolirung des Mineralen von seinen Krusten nicht ausgeführt worden, oder dieselbe war nicht so genau auszuführen, wie es in meinem Falle möglich war.

Zur Ausführung der Analyse wurde nach Bestimmung des Wassergehaltes das fein gepulverte Mineral nach Rose's Vorschrift im Platintiegel mit Flufssäure digerirt und dann mit Zusatz von destillirter Schwefelsäure zur Trocknifs abge-

dampft, zuletzt die Hitze bis zum Glühen gesteigert. Dann wurde in heissem Wasser mit Zusatz von Salzsäure gelöst, Ammoniak bis zur Neutralisation zugesetzt, mit einem Tropfen Essigsäure angesäuert und der Kalk durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Aus dem Filtrat wurde die Magnesia durch phosphorsaures Natron wie gewöhnlich gefällt. Es ergab sich aber bei der Probe, dass, wenigstens zur Kalkbestimmung, die lästige Operation der Austreibung der Borsäure als Fluorborgas ganz unterbleiben kann; das Mineral löst sich mit grösster Leichtigkeit in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure, namentlich bei mässigem Erwärmen, und die Bestimmung des Kalks in dieser Lösung durch Oxalsäure giebt ganz übereinstimmende Resultate mit der nach der zuerst beschriebenen Methode ausgeführten Analyse.

Die Magnesia versuchte ich nicht, auch in dieser Lösung noch einmal zu bestimmen, da bei ihrer geringen Menge ein entscheidendes Resultat doch nicht zu erwarten war; ich sehe aber kein Hinderniss, ihre Bestimmung in dieser vereinfachten Weise vorzunehmen, zumal eben die vorkommende Menge derselben so gering ist, dass sie deshalb für technische Zwecke, selbst wenn sie vorkommt, übersehen werden darf; so ist für solche Zwecke die Behandlung mit Flusssäure durchaus entbehrlich und die Analyse wird dadurch sehr vereinfacht*).

Zur Bestimmung des Natrons ermittelte ich die Sättigungscapacität der Basen zusammengenommen, indem ich das Mineral in einer gemessenen Normalsalpetersäure löste und mit Normalnatronlauge zurücktitrirte, bis die hellrothe Farbe der Lackmustinctur in Violett überging, was mit grosser

*) In den bei Stohmann angeführten Analysen findet sich übrigens gar keine Magnesia; nur eine bei Richardson hat gleichfalls einen sehr unbedeutenden Gehalt daran.

Schärfe unterscheidbar ist. Von der so gefundenen Menge Normalsäure zog ich so viel ab, als der oben gefundenen Menge von Kalk und Magnesia entsprach, und berechnete den Rest auf Natron. Das Verfahren ist nicht nur im Princip richtig, sondern giebt auch bei der Ausführung völlig übereinstimmende Resultate; es ist ungemein leicht und schnell auszuführen, und wegen seiner Einfachheit wohl auch genauer, als das Erhitzen mit Salmiak und Auffangen des Ammoniaks u. dgl. mehr, kann also nicht nur für technische, sondern auch für wissenschaftliche Zwecke empfohlen werden.

Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, daß man dabei nur die mit der Borsäure verbundenen Basen bestimmt; wenn Schwefelsäure oder Chlor vorkommen, so muß man diese in besonderen Portionen bestimmen und das auf sie fallende Natron besonders berechnen.

Meine Resultate waren :

	I	II	Mittel
Wasser*)	36,89	36,80	36,85
Kalk	12,60	12,78	12,69
Magnesia	0,50	—	0,50
Natron	—	—	5,58
Borsäure	—	—	44,38
			<hr/> 100,00.

Der Kalk war in I nach Austreibung des Bors, in II durch directes Auflösen in Salzsäure bestimmt. Als zur Sättigung sämtlicher Basen erforderlich ergaben sich, auf 1 Grm. Substanz berechnet, 6,62, 6,54, im Mittel 6,58 CC. Normalsalpetersäure. Davon abgezogen 4,53 (für 12,69 CaO) und 0,25 (für 0,50 MgO), bleibt ein Rest von 1,80, welcher 5,58 Natron entspricht. Die Borsäure wurde durch Differenz gefunden, was bei der Abwesenheit aller störenden Substanzen

*) Davon 24,2 pC. schon bei scharfem Trocknen entweichend.

und bei der Uebereinstimmung der Analysen hinreichende Genauigkeit darbietet.

Die Basen scheinen durchweg mit 2BO_3 verbunden zu sein, denn

12,69 Grm. Kalk erfordert	31,54 Borsäure
0,50 „ Magnesia erfordert	0,87 „
5,58 „ Natron „	12,53 „
	44,94 „

was mit der gefundenen Zahl 44,38 sehr nahe übereinstimmt. Das Aequivalent des Bors ist dabei zu 10,8 angenommen; nimmt man es zu 11,0 an, so ändert dieß das Resultat nur ganz unerheblich.

Wenn man die Wassermenge auf die Borsäure berechnet, so kommen ziemlich genau 3 Aequivalent Wasser auf jedes Aequivalent des letzteren (genau 28,9 statt 27).

Die gefundene Zusammensetzung stimmt sehr nahe mit der Formel

überein, wie folgende Tabelle zeigt; in ihr ist für Kalk und Magnesia vereinigt ein Aequivalent nach Maßgabe der Analyse angenommen, nach welcher 1 Theil Magnesia auf 18 Theile (genau 18,1) Kalk kommt.

	Aeq.	Berechnet	Gefunden
2 NaO	52	5,82	5,58
5 $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{CaO} \\ \text{MgO} \end{smallmatrix} \right\}$	138	12,95	13,19
14 BO_3	487,2	45,74	44,38
42 HO	378	35,49	36,85
	1065,2	100,00	100,00.

Jedenfalls ist so viel festzuhalten, daß in der von mir untersuchten Probe 1 Sauerstoff der Basen auf 6 der Borsäure kommt, während Kraut's Formel beim Natron zwar 1 : 6, beim Kalk aber 2 : 9 verlangt. Wenn wir die bisher veröffentlichten Analysen durchgehen, so zeigen die beiden von

Ulex und die von Allan Dick ziemlich Uebereinstimmung mit Kraut's Formel; in den beiden von How stimmt das Verhältniß der Sauerstoffäquivalente mit ihr überein, aber nicht ganz das des Kalks zum Natron. Die drei von Salvétat sind ganz abweichend und zeigen namentlich bei weitem zu wenig Borsäure, selbst für Kraut's Formel; dasselbe gilt von der Analyse von Kletzinsky, in welcher außerdem das Natron in viel größerer Proportion als sonst vorkommt. Rammelsberg's Resultat steht genau in der Mitte zwischen beiden Formeln; es giebt 4,06 Borsäure zuviel für Kraut's Formel, und 4,14 zu wenig für $\text{RO}, 2\text{BO}_3$. Hingegen Helbig's Analyse stimmt genau mit der letzteren Formel, welche nur 0,15 pC. Borsäure mehr verlangt; das Verhältniß zwischen Kalk und Natron ist etwas verschieden von meiner Probe, und zwar genau wie 3 : 1, so daß seine Formel einfacher werden würde $(\text{NaO}, 2\text{BO}_3 + 3(\text{CaO}, 2\text{BO}_3) + 22 \text{ aq.}$ Bei Stohmann erscheint diese Analyse unverständlich, weil durch einen Druckfehler (ersichtlich aus Richardson u. Watts) 10,66 pC. Schwefelsäure in dieselbe gerückt sind, während Helbig gar keine Schwefelsäure anführt und schon ohnehin auf 100,16 pC. kommt. Lecanu's Analyse giebt keinen Aufschluß, weil er „borsauren Kalk“ und „borsaures Natron“ anführt, ohne zu sagen, was er darunter versteht; übrigens steht durch einen Druckfehler bei Stohmann 54,35 pC. borsaurer Kalk, statt 26,35. Reichardt's Analysen hat Stohmann mit Recht als augenscheinlich unrichtig ausgelassen; er giebt nur eine „Spur“ Natron an, und dafür (jedenfalls durch Verlust berechnet) eine verhältnißmäßig enorme Menge Borsäure. Richardson u. Watts drucken diese Analysen ohne Kritik ab.

Von Kraut's eigenen Analysen geben die drei letzten kein Material für diese Frage ab, weil sie nur Kalk- und

Natronbestimmungen enthalten; von den beiden ersten stimmt die eine ziemlich mit seiner Formel, welche noch 1,86 Borsäure mehr verlangt; die andere dagegen hat 4,49 Borsäure zu viel für seine Formel und 3,96 zu wenig für $\text{RO}, 2\text{BO}_3$.

Von den bei Richardson u. Watts angeführten Analysen stimmen die von Percy ziemlich mit Kraut's Formel, die von Anderson und von Richardson und Browell dagegen ergeben ein bedeutendes Minus an Borsäure.

Ich wiederhole also als meine Schlusfolgerung : Das mit den Namen „Boronatrocalcit“, „Tiza“ u. s. w. belegte Mineral hat, trotz der Aehnlichkeit im Habitus und häufig sogar im Wassergehalt, keine quantitativ constante Zusammensetzung, sondern ist eine Verbindung von Borsäure mit Natron und Kalk in verschiedenen Verhältnissen; jedoch steigt der Gehalt an Borsäure nie über 2 Aequivalente BO_3 auf je 1 Aequivalent der Basen, entsprechend der Formel $\text{RO}, 2\text{BO}_3$.

Modification der v. Liebig'schen Darstellungsweise von Jodwasserstoffsäure und Jodkalium und Gewinnung reiner Phosphorsäure als Nebenproduct;

von *Michael Pettenkofer*.

Man bringe eine halbe Unze gewöhnlichen Phosphor in 12 Unzen auf 60 bis 70° C. erwärmtes destillirtes Wasser, setze von 8 Unzen Jod ungefähr eine Unze unter Umrühren hinzu, giefse dann das bereits Jodwasserstoff enthaltende Wasser zum gröfseren Theile vom entstandenen Jodphosphor