

Zur Kenntnis der komplexen Borate

Von

Adolf Grün

(Experimentell bearbeitet mit H. Nossowitsch)¹

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1916)

Bekanntlich wirkt die Borsäure nur in Gegenwart mehrwertiger Alkohole wie Glyzerin oder Mannit als einbasische Säure von solcher Stärke, daß sie aus Karbonaten in der Kälte Kohlendioxyd austreibt und mit Phenolphthalein als Indikator titriert werden kann.² Kaum weniger bekannt dürfte die außerordentliche Beeinflussung sein, die das Drehungsvermögen von Mannit durch borsaure Salze erfährt; die an sich sehr schwach linksdrehende Lösung von *d*-Mannit wird z. B. durch Zusatz von Borax stark rechtsdrehend.³ Beide Erscheinungen wurden zwar seltsamerweise nie im Zusammenhang von einem gemeinschaftlichen Standpunkt aus untersucht, doch haben immerhin verschiedene Autoren einerseits die invertierende und drehungssteigernde Wirkung der Borate auf Mannit,⁴ andererseits die Erhöhung der elektrolytischen Dissoziationskonstante der Borsäure durch Mannit⁵ auf die

¹ Vergl. »Untersuchungen über komplexe Borate«, H. Nossowitsch, Inaug. Diss., Zürich, 1912.

² Klein, Compt. rend., 86, 826 (1878); 99, 144 (1884). Thomson, Journ. Soc. Chem. Ind., 12, 433 (1893). Hönig u. Spitz, Z. angew. Chem., 9, 549 (1896).

³ Vignon, Ann. chim. phys. (5) 2, 440 (1874).

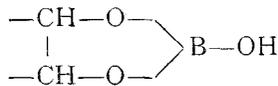
⁴ Bouchardat, Compt. rend., 80, 120.

⁵ Klein, l. c.; Dunstan, Jahresber., 1882, 647; 1883, 853.

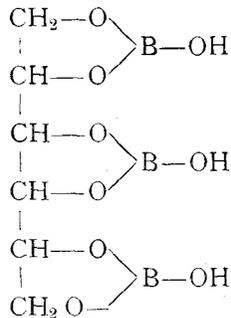
gleiche Ursache, die Bildung von Mannitborsäure-, beziehungsweise Boratverbindungen zurückführen wollen. Es wurden auch zwei Mannitbariumborate beschrieben,¹ deren Zusammensetzung aber als höchst zweifelhaft bezeichnet wird und die auch nicht in die chemische Sammeliteratur Eingang fanden.²

Die sonstigen Angaben über die Zusammensetzung der sogenannten Mannitborsäure und ihrer Alkalisalze beruhen dagegen ausschließlich auf physikalischen Messungen an Mannit und Borsäure, beziehungsweise Borate enthaltenden wässrigen Lösungen. Sie stimmen untereinander nicht überein. Nach den älteren Angaben verbinden sich 3 Moleküle Borsäure mit einem Molekül Mannit, während neuerdings Ageno und Valla fanden, daß die beiden Verbindungen im Molekularverhältnis 1:1 in Reaktion treten.³

Trotzdem die Zusammensetzung der Mannitborate noch nicht einwandfrei festgestellt ist, hat man bereits eine konstitutionelle Deutung dieser Verbindungen versucht, und zwar wurden sie als Ester aufgefaßt, welche die Atomgruppe



enthalten sollen. Der hypothetischen Mannit-tri-Borsäure müßte demnach folgendes Formelbild entsprechen:



¹ Klein, l. c.

² Magnanini, Gazz. chim., 21., II., 134 (1892); Z. phys. Chem., 6, 66 (1892).

³ Gazz. chim., 43., II., 163; Chem. Zentralbl., 1913, II., 1280.

Die Existenz solcher Verbindungen, in denen die Borsäure als dreibasische Säure fungieren würde, ist sehr wenig wahrscheinlich; jedenfalls fehlt es an irgendeiner experimentellen Grundlage für eine derartige Formulierung der Mannitborate. Dem heutigen Stande der Kenntnisse über Verbindungen höherer Ordnung dürfte es eher entsprechen, von vorneherein anzunehmen, daß die Mannitborate weder Ester der Orthoborsäure noch solche der Metaborsäure sind (die den Bor-Weinsäureverbindungen Duve's analog konstituiert wären), sondern Komplexsalze, in denen Mannitmoleküle durch Nebenvalenzen an das Borsäureradikal gebunden, mit diesem ein komplexes Anion bilden.¹

Dadurch wäre auch die bedeutende Verstärkung der sauren Eigenschaften der Borsäure durch Mannit, beziehungsweise andere anlagerungsfähige Zuckeralkohole wenn nicht restlos erklärt, so doch wenigstens in eine Gruppe analoger Erscheinungen, die auf der gleichen Ursache beruhen, eingeordnet. Die Verstärkung des sauren Charakters einer Verbindung durch Komplexbildung ist ja bekanntlich keine einzelne Erscheinung. In gleicher Weise wird auch der basische Charakter vieler Verbindungen durch Komplexbildung, d. h. durch die Absättigung von Restaffinitäten, sogenannten Neben- oder Partialvalenzen, verstärkt. Auf die tieferliegende Ursache dieser Erscheinungen muß an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

Im Anschluß an die vor kurzem beschriebene Darstellung von Komplexverbindungen der Zuckeralkohole² habe ich nun versucht, auch einige komplexe Borate zu isolieren, um festzustellen, ob dieselben Ester oder tatsächlich Additionsverbindungen sind. Es wurden nur Alkaliborate untersucht, weil die Alkalimetalle geringere Tendenz zur koordinativen Anlagerung besitzen und die Bildung komplizierterer Verbindungen mit zwei komplexen Ionen möglichst hintangehalten werden sollte. Es gelang, gut charakterisierte Mannit-

¹ Siehe A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie, Jena. Verlag Fischer.

² Über einige Komplexverbindungen der Zuckeralkohole. Monatshefte, Bd. 37, Heft 4/5, Seite 17.

verbindungen des Lithium- und des Natriummetaborats zu erhalten, dagegen blieben Versuche, auch einheitliche Kaliumverbindungen zu isolieren, ohne Erfolg.

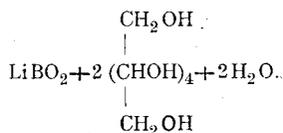
Zur Orientierung über die bei der Darstellung anzuwendenden Mengenverhältnisse titrierte ich zunächst Lösungen, die Borsäure und Mannit in verschiedenen molekularen Verhältnissen enthielten. Richtige Werte für Borsäure erhält man erst dann, wenn alle Borsäure in die Komplexverbindung verwandelt ist, also wahrscheinlich bereits ein Überschuß an Mannit vorhanden ist. Die dazu erforderliche Mannitmenge variiert natürlich mit der Konzentration der Borsäurelösung.

Es wurden drei Versuchsreihen ausgeführt, bei denen je 0·5000 g Borsäure mit wechselnden Mengen Mannit in so viel Wasser gelöst wurden, daß das Gesamtvolumen an Flüssigkeit bei Beendigung der Titration mit halbnormale Natronlauge rund 150, beziehungsweise 100, beziehungsweise 75 cm³ betrug. Die dazu erforderliche Anfangskonzentration der Borsäure-Mannitlösungen mußte natürlich durch Vorversuche ermittelt werden; als Indikator diente Phenolphthalein.

Verhältnis Borsäure : Mannit	Mannit	End- konzentration an Mannit	Gefunden Borsäure
1. Reihe: Endvolumen = 150 cm ³			
1 : 1	1·44 g	0·960%	37·32%
1 : 2	2·88	1·92	58·92
1 : 3	4·32	2·88	83·35
1 : 4	5·76	3·84	94·38
1 : 5	7·20	4·80	99·92
2. Reihe: Endvolumen = 100 cm ³			
1 : 1	1·44 g	1·44%	46·04%
1 : 2	2·88	2·88	66·53
1 : 3	4·32	4·32	93·56
1 : 4	5·76	5·76	99·72
3. Reihe: Endvolumen = 75 cm ³			
1 : 1	1·44 g	1·92%	63·70%
1 : 2	2·88	3·84	78·20
1 : 3	4·32	5·76	99·89

Den Ergebnissen dieser Reihen zufolge verbindet sich 1 Molekül Natriummetaborat maximal mit 3 Molekülen Mannit, vielleicht aber mit weniger, nachdem ja auch in der konzentriertesten Lösung ein Gleichgewichtszustand zwischen der Komplexverbindung und ihren Komponenten bestehen, also unverbundener Mannit vorhanden sein könnte. Bei den präparativen Darstellungen wurden dementsprechende Überschüsse an Mannit verwendet, indem auf 1 Molekül Borat zunächst mehr als die doppelte, bei den folgenden Versuchen die dreifache molekulare Menge einwirkte.

Di-Mannit-Lithiummetaborat.



In eine konzentrierte Lösung von 40 g Mannit und 6·2 g Borsäure wurden 3·7 g Lithiumkarbonat in kleinen Anteilen eingetragen, die sich unter lebhafter Kohlendioxydentwicklung lösten. Beim Verrühren der Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol schied sich eine halb feste Substanz ab, die wiederholt mit frischem Alkohol verrührt und, nachdem sie fester, teigig geworden, mit Alkohol, dann mit Äther durchgeknetet wurde. Über Phosphorpentoxyd und Natronkalk evakuiert, gab die Substanz viel eingeschlossenen Alkohol und Äther ab, wurde immer konsistenter und nach fünf Tagen vollkommen fest. Sie bildet dann ein weißes, scheinbar amorphes, sehr hygroskopisches Pulver, löst sich spielend leicht in Wasser, wobei teilweise Spaltung in die Komponenten eintritt. Die Lösung reagiert alkalisch.

Analyse:

Die Bestimmung der Borsäure und des Alkalis erfolgte bei allen Komplexverbindungen in gleicher Weise wie bei einfachen Boraten: Titrieren des Alkalis mit Methylorange als Indikator, Zusatz von viel neutralem Glycerin und etwas Phenolphthalein, titrieren mit Lauge zum zweiten Neutralpunkt.

Die übliche Ausführungsform der Elementaranalyse ergab bei allen Borsäureverbindungen infolge der Bildung von Borcarbiden ganz unbrauchbare, um einige Prozente zu niedrige Werte für Kohlenstoff; die Verbrennung

auf nassem Wege erwies sich auch als ungeeignet, da hierbei vom Kohlendioxyd ein wenig Borsäure mitgerissen wurde. Schließlich konnte aber nach dem Vorgange von Westram¹ die Bildung der Borcarbide durch inniges Mischen der Substanz mit feingepulvertem Kaliummonochromat vermieden und so richtige Elementaranalysen erzielt werden.

0·3558 g Substanz verbrauchten 8·50 cm³ $\frac{1}{10}$ norm. HCl und 7·95 cm³ $\frac{1}{10}$ norm. KOH;

1·4210 g Substanz verbrauchten 33·90 cm³ $\frac{1}{10}$ norm. HCl und 32·05 cm³ $\frac{1}{10}$ norm. KOH;

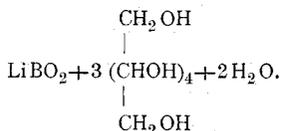
0·2732 g Substanz gaben 0·3192 g CO₂ und 0·1753 g H₂O;

0·2560 g Substanz gaben 0·3014 g CO₂ und 0·1606 g H₂O.

C₁₂H₃₂O₁₆LiB:

	Berechnet	Gefunden	
Li	1·560/0	1·670/0	1·680/0
BO ₂	9·56	9·61	9·70
C	32·00	31·86	32·10
H	7·11	7·18	7·02

Tri-Mannit-Lithiummetaborat.



Diese Verbindung bildet sich, wenn bei der Darstellung nach vorstehender Angabe ein wesentlich größerer Mannitüberschuß, etwa 60 g, angewendet wird. Man versetzt die Lösung bei 15 bis 18° in kleinen Anteilen mit etwa zwei Drittel ihres Volumens an Methylalkohol, wodurch sich die Substanz als leichtflüssiges Öl abscheidet, dekantiert die überstehende Flüssigkeit ab, wäscht das Öl mit der Hälfte bis zwei Drittel seines Volumens Methylalkohol, verrührt bis zum Festwerden in Alkohol und trocknet wie oben angegeben. Man erhält so einen weißen, körnigen, kleinkrystallinischen Körper, der begierig Wasser und Kohlendioxyd anzieht, sich

¹ Inauguraldissertation, Berlin, 1907.

in Wasser sehr leicht, in Methyl- und Äthylalkohol schwer, sonst gar nicht löst. Die Analyse zeigt, daß das gewünschte Additionsprodukt mit 3 Molekülen Mannit in hohem Reinheitsgrad vorliegt.

Zur Abscheidung der Verbindung aus ihrer Lösung wurde bei Kontrollversuchen auch Aceton verwendet; die Isolierung ging infolgedessen schwieriger von statten, denn die gefällte Substanz blieb lange zähe und verlor erst nach 20 Tagen im Vakuum die letzten Acetonspuren. In der Zusammensetzung zeigte sie jedoch keine Abweichung.

0·8300 g Substanz verbrauchten $13\cdot15\text{ cm}^3$ $\frac{1}{10}$ norm. H_2SO_4 und $13\cdot00\text{ cm}^3$ $\frac{1}{10}$ norm. KOH;

0·1416 g Substanz gaben 0·1768 CO_2 und 0·0909 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{46}\text{O}_{22}\text{LiB}$:

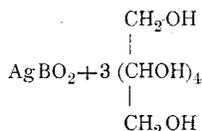
	Li	BO_2	C	H
Berechnet	1·11%	6·80%	34·17%	7·28%
Gefunden	1·11	6·73	34·05	7·19

Im Trockenschrank bei 105° bis zum konstanten Gewicht getrocknete Substanz:

0·5940 g verbrauchten $10\cdot20\text{ cm}^3$ $\frac{1}{10}$ norm. HCl.

Li ber.: 1·18%, gef.: 1·20%.

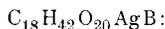
In sehr konzentrierter Lösung ist die Verbindung einigermaßen beständig. Setzt man zu einer etwa 35prozentigen Lösung die berechnete Menge Silbernitrat, in möglichst wenig Wasser gelöst, so erfolgt selbst bei fast einstündigem Stehen in der Kälte keine Abscheidung von Silberborat. (Bei höherer Temperatur oder bei stärkerer Belichtung bildet sich ein Silberspiegel.) Alkohol fällt aus dieser Lösung ein dünnflüssiges Öl, das nach dem Waschen, Trocknen mit Äther und Evakuieren über Phosphorpentoxyd fest wird. Der Körper bildet ein schwachgelb gefärbtes, äußerst lichtempfindliches Pulver, das sich schwer in Wasser, leicht in verdünntem Ammoniak löst. Die Analyse der bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz zeigte, daß ein einheitliches Umsetzungsprodukt vorlag.

Tri-Mannit-Silbermetaborat.

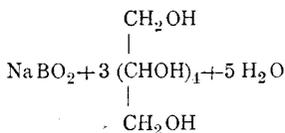
0·2140 g Substanz gaben 0·0437 g AgCl;

0·2084 g Substanz gaben 0·2372 g CO₂ und 0·1142 g H₂O;

0·2450 g Substanz gaben 0·2739 g CO₂ und 0·1347 g H₂O.



	Berechnet	Gefunden	
Ag	15·49 ⁰ / ₁₀	15·36 ⁰ / ₁₀	—
C	30·99	31·05	30·87 ⁰ / ₁₀
H	6·03	6·13	6·15

Tri-Mannit-Natriummetaborat.

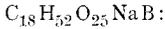
Die Verbindung wird ähnlich wie das Lithiumsalz aus einer konzentrierten Lösung von 20 g Mannit und 1·8 g Borsäure durch Eintragen von 3 g Natriumkarbonat dargestellt und nach dem Abkühlen mittelst Methylalkohol ausgefällt.

Bei dieser Darstellung — wie übrigens auch bei der Darstellung der anderen Hexitborate — ist besonders auf Folgendes zu achten: Das zur Lösung der Reagentien verwendete Wasser soll kohlenstofffrei (ausgekocht) sein; die Fällungsmittel: Alkohole, Äther, Aceton usw. sollen vorsichtig, bei niedriger Temperatur, in kleinen Anteilen und namentlich in nicht zu großen Überschüssen verwendet werden; die ausgefällte Substanz soll nicht lange mit der Mutterlauge in Berührung bleiben, schnell getrocknet und vor Zutritt von Kohlendioxyd geschützt werden.

Das mit Alkohol ausgefällte Komplexsalz erhärtet beim Behandeln mit frischen Mengen Alkohol und Äther und wird nach zweitägigem Trocknen im Vakuum vollkommen fest; es gleicht in allen wesentlichen Eigenschaften dem Lithiumsalz.

0·3130 g Substanz verbrauchten 4·25 cm³ ¹/₁₀ norm. HCl und 4·55 cm³ ¹/₁₀ norm. KOH;

0·2716 g Substanz verbrauchten $3\cdot75\text{ cm}^3$ $\frac{1}{10}$ norm. HCl und $3\cdot85\text{ cm}^3$ $\frac{1}{10}$ norm. KOH;
 0·1088 g Substanz gaben $0\cdot1218\text{ g CO}_2$ und $0\cdot0715\text{ g H}_2\text{O}$;
 0·0944 g Substanz gaben $0\cdot1074\text{ g CO}_2$.



	Berechnet	Gefunden	
Na	$3\cdot27\frac{0}{10}$	$3\cdot12\frac{0}{10}$	$3\cdot17\frac{0}{10}$
BO ₂	6·12	6·25	6·09
C	30·76	31·04	30·53
H	7·40	7·35	—

Tri-Dulcit-Natriummetaborat.

Zur Gewinnung des Dulcits wurde Milchzucker nach Fudakowsky¹ gespalten und die Galaktose nach den Angaben von E. Fischer² mit Natriumamalgam reduziert. Es wurde auch versucht, die aus dem Milchzucker erhaltene Glukose-Galaktosemischung direkt zu reduzieren und statt der Hexosen dhs Gemisch der Hexite zu fraktionieren. Diese Reduktion ging mit metallischem Calcium nach Neuberg und Marx³ ganz glatt von statten, die Isolierung ergab aber keine bessere Ausbeute an Dulcit und nur sehr wenig Sorbit. Die Hauptmenge des Dulcits konnte durch bloße Krystallisation in glänzenden, farblosen, bei 188 bis 189° schmelzenden Nadeln rein erhalten werden, ein Teil bedurfte aber der Reinigung über die Dibenzalverbindung.

Nach der Methode von E. Fischer wird der Dulcit mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure 1·19 oder Chlorwasserstoffgas bei 0° kondensiert.⁴ Es wurde nun die in präparativer Beziehung nicht uninteressante Beobachtung gemacht, daß die Reaktion in einfachster Weise ohne Kondensationsmittel durchgeführt werden kann. Ein ziemlich unreines Präparat von Dulcit wurde mit der doppelten Menge Benzaldehyd verrieben und das Gemenge auf dem Wasserbad erwärmt, wobei in 5 Minuten der größte Teil des Dulcits in Lösung ging. Die abgegossene Lösung erstarrte sofort zu einem Brei von schneeweißen, glänzenden Krystallen, die

¹ Berichte, 8, 593 (1875); 9, 42 (1876); 11, 1069 (1878).

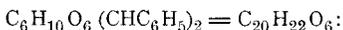
² Berichte, 25, 1247 (1892).

³ Zeitschr. Biochem., 3, 539 (1907); Zentralbl., 1907, I, 1321.

⁴ Berichte, 27, 1534 (1894).

nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen auf Ton bei 216° schmolzen. (Dibenzaldulcit schmilzt nach Fischer bei 215/220°.)

0·1570 g Substanz gaben 0·3850 g CO₂ und 0·0858 g H₂O.



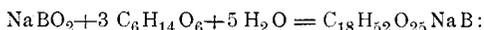
	C	H
Berechnet.....	67·04%	6·14%
Gefunden.....	66·89	6·07

Die Überführung des Dibenzaldulcits in freien Dulcit erfolgte in üblicher Weise.

Je 5 g Dulcit wurden mit 0·5 g Borsäure in 40 cm³ Wasser gelöst, 0·83 g Natriumcarbonat in kleinen Anteilen eingetragen, nach Beendigung der Reaktion kurz zum Sieden erhitzt, heiß filtriert und nach dem Abkühlen mit 96prozentigem Alkohol gefällt. Die in üblicher Weise gereinigte und getrocknete Substanz stimmte in allen Eigenschaften mit der Mannitverbindung überein und gab bei der Analyse auf ein Tri-Dulcit-Natriummetaborat-Pentahydrat stimmende Werte:

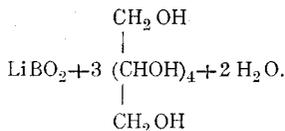
0·2122 g Substanz verbrauchten 3·10 cm³ $\frac{1}{10}$ norm. HCl und 3·00 cm³ $\frac{1}{10}$ norm. KOH;

0·1572 g Substanz gaben 0·1764 g CO₂ und 0·1035 g H₂O.



	Na	BO ₂	C	H
Berechnet....	3·27%	6·12%	30·76%	7·40%
Gefunden....	3·36	6·07	30·60	7·37

Tri-Sorbit-Lithium-Metaborat.



Der Sorbit wurde nach den Angaben von Fischer¹ dargestellt und nach Meunier² über den Dibenzalsorbit gereinigt. Die Komplexverbindung

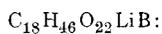
¹ Berichte, 23, 3684 (1890).

² Compt. rend., 108, 148 (1899); 110, 577 (1900).

bildete sich schon in der relativ verdünnten Lösung von 4 g Sorbit, 0.45 g Borsäure und 0.27 g Lithiumkarbonat in 75 cm³ Wasser und fiel auf Zusatz von 100 cm³ Methylalkohol als lockere rahmartige Masse aus, die sich beim Behandeln mit frischen Mengen Alkohol in ein mikrokristallines, leicht trocknendes Pulver umwandelte. Die Eigenschaften der Sorbitverbindung entsprechen denen der isomeren Mannit- und Dulcitzkomplexsalze, nur scheint sie weniger hygroskopisch zu sein.

0.2186 g Substanz verbrauchten 3.40 cm³ $\frac{1}{10}$ norm. HCl und 3.44 cm³ $\frac{1}{10}$ norm. KOH;

0.1924 g Substanz gaben 0.2405 g CO₂ und 0.1230 g H₂O.



	Li	BO ₂	C	H
Berechnet....	1.11%	6.80%	34.17%	7.28%
Gefunden....	1.09	6.75	34.08	7.15

Die isolierten Hexitborate sind unzweifelhaft einheitliche chemische Individuen, und zwar liegen, der Voraussetzung entsprechend, Additionsverbindungen vor. Sie zeigen in ihrer Zusammensetzung vollständige Übereinstimmung; demnach ist das Verhältnis, nach welchem Metaborat und Hexit zusammentreten, anscheinend von der Natur des Metalles nicht abhängig, wie auch andererseits die Konfiguration des Zuckeralkohols, ob Mannit, Sorbit oder Dulcitz; keinen Einfluß auszuüben scheint.

Die Titrationsreihen hatten ergeben, daß Borsäure in wässriger Lösung mit Alkali quantitativ reagiert, wenn mindestens 3 Moleküle Mannit auf 1 Molekül Borsäure zugegen sind. Derartige Ergebnisse sind, wie bereits an der betreffenden Stelle bemerkt wurde, im Hinblick auf die Möglichkeit eines Gleichgewichtszustandes zwischen der Komplexverbindung und ihren Komponenten nur mit Vorsicht auszuwerten; dementsprechend wurde auch betont, daß man auf Grund jener Resultate nicht gerade ein Zusammentreten von 3 Molekülen Mannit mit einem Molekül Borsäure, beziehungsweise Borat annehmen müsse. Nun stimmt aber mit dem titrimetrisch gefundenen Verhältnis von 1 Borat:3 Mannit die Zusammensetzung der isolierten Verbindungen überein: Lösungen von sehr verschiedener Konzentration scheiden, wenn sie neben Borat nur einen genügenden Überschuß an

Mannit, Dulcitol oder Sorbit enthalten, ohne Ausnahme Tri-Hexit-Metaborate ab. Diese Übereinstimmung kann kaum zufällig sein; sie weist darauf hin, daß das auf zwei verschiedenen Wegen experimentell gefundene Verhältnis durch die Koordinationswerte der sich vereinigenden Zuckeralkohole bestimmt wird und nicht nur von den Reaktionsbedingungen abhängt.

Was die Konstitution der Hexitborate anbelangt, so läßt sich einstweilen folgendes angeben: Es gibt eine Reihe komplexer Hexitmetallverbindungen, in denen ohne Zweifel alle Mannitmoleküle koordinativ an die Metallatome gebunden sind; diese Verbindungen enthalten aber als Zentralatome Erdalkalimetalle, deren Additionsfähigkeit bekanntlich viel größer ist als die der Alkalimetalle. Man kann daher nicht etwa aus Analogiegründen schließen, daß im Trihexitmetaborat wenigstens ein Teil der Hexitmoleküle mit dem Metall ein komplexes Kation bildet. Die Tatsache, daß man aus dem Tri-Mannit-Lithiummetaborat-Dihydrat durch doppelten Umsatz mit Silbernitrat anhydriertes Tri-Mannit-Silbermetaborat erhält, spricht eher dafür, daß in diesen Verbindungen 3 Moleküle Mannit mit dem Borsäureradikal ein komplexes Anion bilden, während die beiden Wassermoleküle des Lithiumsalzes an das Metallatom gebunden sind. Daß die Wassermoleküle beim Umsatz abgespalten werden, erklärt sich aus der geringen Tendenz der Silbersalze zur Hydratbildung. Auch die Übereinstimmung im Wassergehalt aller drei Lithiumsalze und beider Natriumsalze weist darauf hin, daß nicht die komplexen Anionen, sondern die Metallkationen hydratisiert sind.

Nach der Isolierung der Hexitborate wurde versucht, auch die diesen Salzen entsprechenden freien Säuren zu isolieren. Es gelang aber nicht, sie aus Borsäure und Hexit enthaltenden Lösungen abzuscheiden, es wurden keine einheitlichen Produkte erhalten. Daß Hexitborsäureverbindungen wenigstens in Lösung bestehen, ist schon nach den älteren Literaturangaben außer Zweifel; diesen zufolge wären sie allerdings nicht die Stammsubstanzen der Tri-Hexitborate, sondern hexitärere Verbindungen, wahrscheinlich Mono-

hexit-Borsäuren (die demnach bei der Neutralisierung noch 2 Moleküle Hexit anlagern würden). In Erwägung, daß das spezifische Drehungsvermögen eine eminent konstitutive Eigenschaft ist und die betreffenden Werte verschiedener optisch-aktiver Säuren und ihrer Salze innerhalb der Größenordnung übereinstimmen, wurde schließlich die Beeinflussung des Drehungsvermögens von Mannitlösungen durch Zusätze äquimolekularer Mengen von Borsäure einerseits und Natriummetaborat andererseits bestimmt. Dabei wurde nun keine quantitative Übereinstimmung in der Wirkung von Borsäure und Natriummetaborat gefunden. Die Zahlenwerte sind aber in anderer Richtung nicht ohne Interesse, so daß sie im Folgenden wenigstens auszugsweise angegeben werden mögen:

Spezifische Drehungen von Mannit-Borsäurelösungen, I.

(Bestimmt im Landolt-Lippich'schen Halbschattenapparat, im 200 mm-Rohr, bei Natriumlicht, 15 bis 16° Tagestemperatur.)

In 100 cm ³ Lösung Gramm		Verhältnis Borsäure : Mannit	α	$[\alpha]_D^{17}$
Borsäure	Mannit			
1·212	3·555	1 : 1	+ 0·160°	+ 2·25°
0·606	3·555	1 : 2	+ 0·144	+ 2·03
0·404	3·555	1 : 3	+ 0·130	+ 1·83

Spezifische Drehungen von Mannit-Natriummetaborat- lösungen.

(Zur Bereitung der Lösungen wurden je 3·555 g Mannit und die berechnete Menge Borsäure, beide durch Umkrystallisieren gereinigt, in Wasser gelöst, die äquimolekulare Menge normaler Natronlauge zugesetzt und auf 100 cm³ aufgefüllt.)

Verhältnis NaBO ₂ : Mannit	α	$[\alpha]_D^{17}$
1 : 1	+ 2·804°	+ 19·75°
1 : 2	+ 1·413	+ 10·03
1 : 3	+ 0·735°	+ 5·17

¹ Berechnet auf Mannit.

Demnach stimmen die Drehungswerte der Lösungen, welche bei gleicher Mannitkonzentration Borsäure und Mannit in den Verhältnissen 1:1, beziehungsweise 1:2 und 1:3 enthalten, in der Größenordnung überein, während die Drehungsvermögen der entsprechenden Metaboratlösungen Vielfache voneinander sind. Daraus läßt sich schließen, daß die drei untersuchten Mannit-Borsäurelösungen trotz der Verschiedenheit ihrer Mischungsverhältnisse eine und dieselbe Komplexverbindung enthalten, während in den drei Mannit-Metaboratlösungen wahrscheinlich drei verschiedene Manitborate enthalten sein dürften, deren Zusammensetzung den Molekularverhältnissen der Komponenten entsprechen könnte. Diese Schlußfolgerung wurde einigermaßen durch die polarimetrische Untersuchung von Lösungen bestätigt, welche (bei stets gleichbleibender Mannitkonzentration) Mannit in wachsenden Verhältnissen zu Borsäure, beziehungsweise Metaborat enthielten:

Borsäure : Mannit	$[\alpha]_D^{1}$	NaBO ₂ : Mannit	$[\alpha]_D^{1}$
1 : 4	+ 1·69°	1 : 4	+ 4·17°
1 : 5	+ 0·22	1 : 5	+ 3·44
1 : 6	- 0·73	1 : 6	+ 2·55

Die Drehungswerte der Lösungen, welche Borsäure und Mannit in den Verhältnissen 1:1 bis 1:4 enthalten, können mit den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessung, nach welchen die beiden Verbindungen im Verhältnis 1:1 zusammentreten, in Übereinstimmung gebracht werden. Je mehr freien, linksdrehenden Mannit eine solche Lösung enthält, desto geringer muß ihr Drehungsvermögen sein; daher steigt die Drehung mit dem Borsäuregehalt der Lösungen. Die Polarisation von noch borsäurereicheren Lösungen ergab aber immer höher steigende Drehungswerte.

¹ Berechnet auf Mannit.

Spezifische Drehungen von Mannit-Borsäurelösungen, II.

In 100 cm^3 Lösung Gramm		Verhältnis Borsäure : Mannit	α	$[\alpha]_D^{1}$
Borsäure	Mannit			
1·211	3·555	1 : 1	+ 0·160°	+ 2·25°
2·422	3·555	2 : 1	+ 0·268	+ 3·77
3·633	3·555	3 : 1	+ 0·396	+ 5·57
4·844	3·555	4 : 1	+ 0·480	+ 6·76

Die höheren Borsäurekonzentrationen bedingen ohne Zweifel schon dadurch eine gewisse Erhöhung des Drehungsvermögens, weil sie das Gleichgewicht zwischen der Komplexsäure und ihren Komponenten zugunsten der ersteren verschieben. Dieser indirekte Einfluß der Borsäure (richtiger: der über das äquimolekulare Verhältnis hinausgehenden Borsäuremenge) wird aber kaum die beträchtlichen Drehungssteigerungen zur Gänze verursachen; es ist durchaus nicht ausgeschlossen, daß die größeren Borsäurezusätze auch direkt wirken, indem sich in den betreffenden Lösungen 2 oder 3 Moleküle Borsäure mit 1 Molekül Mannit zu stärker drehenden Komplexsäuren vereinigen.

¹ Berechnet auf Mannit.