

man darin eine halbe Stunde lang vierprozentige Essigsäure, gibt etwas Salzsäure zu und leitet Schwefelwasserstoff ein. Über den Bleigehalt der Zinnwaren s. S. 259.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung wird das Blei in Sulfat übergeführt.

Gruppe des Aluminiums.

Bor und Aluminium bilden mit einer Anzahl seltener Elemente die dritte Gruppe des periodischen Systems. Das Bor, als das Glied mit dem niedrigsten Atomgewicht, bildet ein saures Hydroxyd und besitzt einen ausgeprägt metalloiden Charakter, während sich das Aluminium in seinen Eigenschaften den Metallen anschließt.

Bor, B.

Atomgewicht 11.

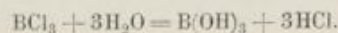
Das Bor zeigt infolge seines metalloiden Charakters und seiner Dreiwertigkeit in seinen Verbindungen eine gewisse Ähnlichkeit mit den Elementen der Stickstoffgruppe. In freiem Zustande kommt es in der Natur nicht vor, sondern nur in Verbindung mit Sauerstoff, entweder als Borsäure, $B(OH)_3$, die in vulkanischen Gegenden zusammen mit Wasserdämpfen dem Erdboden entströmt, oder in Salzen dieser Säure, den Boraten, deren wichtigstes der Borax, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, ist. Von den sonstigen Boraten sind der Boracit, $Mg_3(BO_3)_2 \cdot 3B_2O_3 \cdot MgCl_2$, und der Borocalcit, $CaB_4O_7 \cdot 4H_2O$, zu erwähnen.

In elementarem Zustande erhält man das Bor durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Boroxyd in einem zum Glühen erhitzten Tiegel als braunes, amorphes Pulver, das nicht schmelzbar ist, sondern sich bei der Temperatur des elektrischen Lichtbogens ohne zu schmelzen verflüchtigt. An der Luft erhitzt, verbrennt es bei etwa 700° mit grünem Licht zu Boroxyd, B_2O_3 . Außer dieser amorphen Modifikation des Bors kennt man auch eine kristallinische, die entsteht, wenn amorphes Bor mit Aluminium zusammen auf 1500° erhitzt wird. Das Aluminium schmilzt hierbei und löst das Bor auf, das nach dem Erkalten und dem Lösen des Aluminiums in Säure in Form metallglänzender schwarzer Blättchen zurückbleibt, die sich durch sehr große Härte auszeichnen, aber nicht ganz reines Bor darstellen, sondern noch etwas Aluminium enthalten. Das spezifische Gewicht des Bors beträgt 2,5. Es tritt in allen seinen Verbindungen dreiwertig auf, bildet also die Verbindungen B_2O_3 , $B(OH)_3$, BCl_3 usw.

Mit Wasserstoff verbindet sich das Bor bei der Behandlung von Bormagnesium, Mg_3B_2 , das durch Erhitzen von amorphem Bor mit Magnesiumpulver entsteht, mit Salzsäure. Es bilden sich hierbei zwei gasförmige Verbindungen der Zusammensetzung B_3H_3 und BH_3 , doch sind sie nur wenig untersucht.

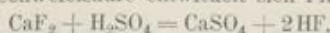
Verbindungen des Bors mit den Halogenen.

Die Halogene vereinigen sich direkt mit amorphem Bor. Gegen Wasser sind die Verbindungen, entsprechend dem metalloiden Charakter des Bors, nicht beständig, sondern unterliegen der Hydrolyse, wobei Borsäure und Halogenwasserstoff entstehen, z. B.:



Borchlorid, BCl_3 , entsteht beim Überleiten von Chlor über amorphes Bor als eine farblose, an der Luft rauchende, bei 18° siedende Flüssigkeit. In analoger Weise entsteht das bei 90° siedende Borbromid, BBr_3 , und das aus farblosen, bei 43° schmelzenden Kristallen bestehende Borjodid, BI_3 .

Das Borfluorid, BF_3 , ist ein farbloses Gas von stechendem, erstickendem Geruch, das sich bei -110° verflüssigt. Man erhält es durch Erhitzen eines Gemisches von Boroxyd und Flußspat mit konzentrierter Schwefelsäure. Die Reaktion verläuft in zwei Stufen, aus Flußspat und Schwefelsäure entwickelt sich Fluorwasserstoff:

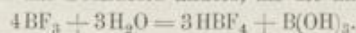


und dieser wirkt auf das Boroxyd unter Entwicklung von Borfluorid:



des Bors, indem es nicht zu Borsäure und Fluorwasserstoffsäure hydrolysiert wird, sondern es entsteht Borfluorwasserstoffsäure, HBF_4 :

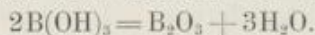
Gegen Wasser verhält sich das Borfluorid anders, als die andern Halogenverbindungen



Diese Säure ist eine komplexe Verbindung, sie stellt eine Vereinigung von Borfluorid und Fluorwasserstoff dar: $\text{BF}_3 + \text{HF} = \text{HBF}_4$. Man kennt sie nur in wässriger Lösung und in Salzen, von denen das Kaliumsalz, KBF_4 , Kaliumborfluorid, das bekannteste ist.

Boroxyd und Borsäure.

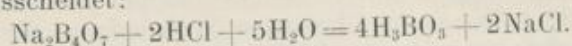
Das Bor bildet mit Sauerstoff nur eine Verbindung, das Boroxyd, B_2O_3 , auch Borsäureanhydrid genannt, das durch Verbrennung des Bors oder beim Glühen von Borsäure entsteht:



Es ist eine spröde, glasartige, hygroskopische Masse, die bei 577° schmilzt, sehr feuerbeständig ist und erst bei etwa 1500° verdampft. In Wasser löst es sich unter Wärmeentwicklung zu Borsäure. Beim Glühen des Boroxys mit Metalloxyden entstehen Salze der Borsäure, Borate. Infolge seiner Glühbeständigkeit vermag es beim Erhitzen flüchtige Säuren, wie Salpetersäure und Schwefelsäure, aus ihren Salzen auszutreiben und an ihre Stelle zu treten (vgl. das gleiche Verhalten der Phosphorsäure S. 197).

Borsäure, H_3BO_3 , Acidum boricum, findet sich sowohl in freiem Zustande, als auch in Form von Boraten in reichlicher Menge in der Natur. Die heute in Europa im Handel befindliche Borsäure stammt fast ausschließlich aus den Lagunen von Toskana. Dort entströmen dem Erdboden auf Gebieten vulkanischer Tätigkeit, die den Namen „Fumarolen“ führen, reichliche Mengen von Wasserdämpfen, die Borsäure mit sich führen, die durch Kondensation der Wasserdämpfe und Abdampfen der Lösung gewonnen wird. Die Möglichkeit, die Borsäure der Fumarolen trotz der geringen Menge, in der sie in den Dämpfen enthalten ist, auf billigem Wege zu gewinnen, beruht darauf, daß die natürlichen heißen Dampfströme als Wärmequelle zum Abdampfen benutzt werden. Man bringt über den Stellen, denen die Dämpfe entströmen, Bassins an, die mit Wasser gefüllt und in die die Dämpfe hineingeleitet werden. Die Konzentration der so erhaltenen Borsäurelösung geschieht in großen Pfannen, unter denen die natürlichen Dämpfe hinströmen. Die allmähliche freiwillige Abscheidung der Borsäure aus den Dämpfen ist namentlich bei Sasso (in der Nähe von Siena) zu beobachten, die natürlich vorkommende Borsäure führt daher auch den Namen Sassolin. Die Borsäure aus den Fumarolen ist durch zahlreiche Beimengungen, Ammoniumsulfat und andere Salze, verunreinigt und wird durch Umkristallisieren gereinigt. Auch aus Boraten, wie aus dem natürlich vorkommenden

Borocalcit, CaB_4O_7 , wird durch Zersetzung mit Säuren Borsäure gewonnen. Um sie im kleinen Maßstabe darzustellen, bedient man sich ihres Natriumsalzes, des Borax, indem man eine heiß gesättigte Lösung davon mit starker Salzsäure im Überschuß versetzt, worauf sich die Borsäure ausscheidet:



Beim Umkristallisieren schießt sie beim Erkalten der Lösung in perlglänzenden, schuppigen, biegsamen Blättchen an, die sich fettig anfühlen. Ihre Löslichkeit in Wasser nimmt mit steigender Temperatur sehr stark zu, bei 0° erfordert sie zur Lösung 50 T., bei 20° 25 T., bei 100° 3 T. Wasser. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sie sich in 15 T. Alkohol und in 4 T. Glycerin, aber sehr wenig in Äther.

Die Borsäure ist eine sehr schwache Säure. Ihre wässrige Lösung wirkt nur schwach auf Lakmusfarbstoff, und im Gegensatz zu allen andern Säuren besitzt sie die Fähigkeit, gelbes Kurkumapapier zu bräunen. Sie ist in wässriger Lösung noch weniger dissoziiert als Schwefelwasserstoff. Während sie sich mit Wasserdämpfen verflüchtigt, wie ihre Gewinnung aus den Fumarolen beweist, ist sie in wasserfreiem Zustande nicht flüchtig. Beim Erhitzen auf 100° verliert sie unter starkem Aufblähen eine Molekel Wasser und geht in Metaborsäure, HBO_2 , über, bei 160° entsteht eine Säure, die sich von vier Borsäuremolekeln durch Austritt von fünf Molekeln Wasser ableitet, die Pyroborsäure oder Tetraborsäure, als eine glasige, geschmolzene, brüchige Masse:



Bei weiterem Erhitzen hinterbleibt schließlich Borsäureanhydrid, B_2O_3 . Während weder von der eigentlichen Borsäure, noch von der Metaborsäure beständige Salze bekannt sind, leiten sich von der Tetraborsäure viele Salze ab, deren wichtigstes der Borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, ist.

Die Erkennung der Borsäure beruht nicht auf charakteristischen Fällungsreaktionen, sondern man erkennt sie daran, daß sie, wie mit Wasserdämpfen, so auch mit Alkoholdämpfen flüchtig ist, und daß die borsäurehaltigen Alkoholdämpfe mit grün gesäumter Flamme brennen. Um ein Salz der Borsäure als solches zu erkennen, mischt man es in einem Schälchen mit etwas Schwefelsäure und Alkohol und entzündet diesen. Es bildet sich hierbei eine leicht flüchtige Verbindung zwischen Alkohol und Borsäure (ein Ester). Auch die Bräunung des Kurkumapapiers ist für die Borsäure charakteristisch. Man versetzt die Lösung der Borsäure oder des Borats mit Salzsäure und tränkt mit ihr einen Streifen Kurkumapapier, der sich beim Trocknen braunrot färbt und, mit Natronlauge benetzt, blau oder blaugrün wird. Von den Alkalien, die ebenfalls Kurkumapapier bräunen, unterscheidet sich die Borsäure dadurch, daß die Reaktion auch bei Gegenwart freier Salzsäure eintritt.

Die Borsäure wirkt antiseptisch und fäulniswidrig, sie ist aber nicht ganz ungiftig. Wenn größere Mengen zur Resorption gelangen, so können gastrische Störungen und Fiebererscheinungen auftreten. Sie wird zur Ausspülung von Wunden, zur Magenspülung bei abnormen Gärungen im Magen, in der Borsalbe bei Hautkrankheiten, ferner zum Einblasen in den Kehlkopf und zu Gurgelwässern benutzt. Ihre Verwendung zur Frischhaltung leicht verderblicher Nahrungs-

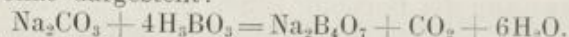
mittel, die früher einen bedeutenden Umfang angenommen hatte, ist in Deutschland heute verboten. In der Technik dient die Borsäure zu Glasuren und zum Tränken der Dochte von Kerzen, die dadurch gesteift werden. Beim Brennen der Kerze schmilzt die Borsäure zu einer Kugel und nimmt die Asche des Dochtes auf. Ferner findet sie bei der Herstellung von Glassorten Verwendung, die gegen Temperaturschwankungen widerstandsfähig sind (Jenaer Glas, S. 326), die Hauptmenge der Borsäure aber wird auf Borax verarbeitet.

Zum Nachweis der Borsäure in Nahrungsmitteln wird eine zerkleinerte Menge der Substanz (etwa 20 g) mit Wasser gekocht, das Filtrat wird bis zur alkalischen Reaktion mit Soda versetzt und eingedampft, der Rückstand wird in wenig Salzsäure gelöst und wie beschrieben mit Kurkumapapier geprüft.¹

Die Borsäure ist eine so schwache Säure, daß sie sich infolge der starken hydrolytischen Spaltung ihrer Salze nicht auf maÑanalytischem Wege durch Titration mit einer Normallauge bestimmen läßt, da ihre Salze mit Kalium und Natrium stark alkalisch reagieren (S. 199), es gibt aber eine Anzahl organischer Verbindungen, wie Glycerin und Mannit, mit denen sie sich zu erheblich stärkeren Säuren verbindet. Um sie maÑanalytisch zu bestimmen, versetzt man sie daher mit etwa der hundertfachen Menge (säurefreiem) Glycerin und kann sie dann unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator mit Normal-Natronlauge titrieren. Der Farbenumschlag tritt ein, sobald auf eine Molekel Borsäure eine Molekel Natriumhydroxyd verbraucht worden ist, also nach Bildung des Metaborats NaBO_2 . Dieser Methode bedient man sich zur Bestimmung der Borsäure in Verbandstoffen, indem man 5 ccm des zerkleinerten Stoffes in einem 200 ccm fassenden und mit Marke versehenen Kolben mit Wasser auskocht, nach dem Erkalten zur Marke auffüllt, filtriert und 100 ccm des Filtrats nach Zusatz von Glycerin mit $\frac{1}{10}$ Normal-Natronlauge titriert.

Prüfung. Die Prüfung der zum medizinischen Gebrauch dienenden Borsäure wird sich namentlich auf solche Verunreinigungen erstrecken, die in der rohen Borsäure enthalten sind. Man prüft daher auf Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe, auf Eisen, Calcium, Magnesium, Sulfate und Chloride.

Borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Natriumtetraborat, findet sich in der Natur in verschiedenen Gegenden, namentlich in Kalifornien und Tibet, von wo er als Tinkal in den Handel kommt. In großem Maßstabe wird das Salz aus der natürlich vorkommenden Borsäure und Natriumkarbonat dargestellt:



Der Borax kristallisiert mit 10 Molekeln Kristallwasser, die er beim Erhitzen unter starkem Aufblähen abgibt. Er löst sich in 16 T. kaltem und in 0,5 T. siedendem Wasser, sehr leicht auch in Glycerin (in 1,6 T.), aber nicht in Alkohol. Entsprechend der sehr geringen Stärke der Borsäure reagiert die Boraxlösung alkalisch. Da die Hydrolyse sowohl durch Wärme, als durch Verdünnung befördert wird, nimmt auch die alkalische Reaktion der Lösung bei Erwärmung und Verdünnung zu (S. 200), woher es kommt, daß Silbernitrat in konzentrierter Boraxlösung einen weißen Niederschlag von Silberborat hervorruft, der sich beim Erwärmen der Lösung infolge Bildung von Silberoxyd braun färbt, während in verdünnter Lösung sofort ein brauner Niederschlag fällt.

An der Luft verwittert der Borax. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei hoher Temperatur zu einem farblosen Glase und hat in diesem Zustande die Fähigkeit, Metalloxyde unter Bildung charakteristisch gefärbter Doppelborate aufzulösen. Der Borax dient daher in der Analyse zur Darstellung der „Boraxperle“, die ebenso wie die

¹ Über die Benutzung der Flammenreaktion zum Nachweis der Borsäure in Nahrungsmitteln s. Chemiker-Zeitung 1908, S. 314. Über die quantitative Bestimmung der Borsäure in Nahrungsmitteln s. Archiv der Pharmazie 1904, S. 478.

Phosphorsalzperle, zur Erkennung mancher Metalle benutzt wird. Auf derselben Eigenschaft des Borax beruht auch seine Verwendung zum Löten schwer schmelzbarer Metalle. Das Lot, ein leicht schmelzbares Metall, wird mit Borax vermischt zwischen die zu verbindenden Metallstücke gebracht und zum Schmelzen erhitzt. Damit die Metalle fest zusammenkitten, muß ihre Oberfläche an der Berührungsstelle mit dem Lot frei von Oxyden sein, was dadurch bewirkt wird, daß der Borax die Oxyde auflöst. Da er die Fähigkeit besitzt, mit Basen Gläser zu bilden, dient er auch zur Herstellung mancher Glassorten, von Glasuren und Email. Zum Steifen der Wäsche dient er wegen seiner Eigenschaft, in seinem Kristallwasser zu schmelzen und beim Erkalten der Wäsche Glanz und Steifheit zu verleihen. In der Medizin wird er als gelinde wirkendes Antiseptikum und als säuretilgendes Mittel benutzt.

Ein Boraxpentahydrat, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, der sogenannte oktaedrische Borax, scheidet sich oberhalb 60° aus der gesättigten Lösung ab.

Prüfung. Es ist Rücksicht zu nehmen auf eine Verunreinigung durch Calcium- und Magnesiumverbindungen, Soda, Sulfate, Chloride, Eisen und Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe.

Perborsäure. Eine Anzahl von Salzen leiten sich von der in freiem Zustande nicht bekannten Perborsäure oder Überborsäure, HBO_3 , ab, die als ein Superoxyd der Metaborsäure, HBO_2 , zu beachten ist. Diese Salze, von denen das Natriumperborat, $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, das bekannteste ist, entstehen durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd oder Natriumperoxyd auf Borate. Sie sind starke Oxydationsmittel, in der Wärme oder durch Säuren werden sie unter Sauerstoffabgabe zersetzt, ihre Lösungen haben dieselben chemischen Eigenschaften, wie die des Wasserstoffperoxyds.

Auch eine Verbindung des Bors mit Schwefel, das Borsulfid, B_2S_3 , ist bekannt, das beim Überleiten von Schwefeldampf über zum Glühen erhitztes Bor als eine weiße glasartige Masse entsteht.

Beim Erhitzen von amorphem Bor in Stickstoff entsteht Borstickstoff, BN, ein weißes, talkartiges, chemisch ziemlich indifferentes Pulver.

Aluminium, Al.

Atomgewicht 27,1.

Das Aluminium kommt in sehr großer Menge, aber nur in Form seiner Verbindungen in der Natur vor. Es ist das verbreitetste aller Metalle und wird nur vom Sauerstoff und Silicium in bezug auf die Menge des Vorkommens übertroffen. Als Oxyd, Al_2O_3 , bildet es in kristallisiertem Zustande den Korund, dessen durchsichtige und schön gefärbte Exemplare als Rubin und Saphir bekannt sind. Eine körnige, oft verunreinigte Abart des Korunds ist der Schmirgel. Wasserhaltige Aluminiumoxyde sind der Diaspor, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, und der technisch wichtige Bauxit, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Auch der aus Natriumaluminiumfluorid bestehende Kryolith, Na_3AlF_6 , ist von technischer Bedeutung. Am weitesten verbreitet sind die Doppelsilikate des Aluminiums, von denen der Kalifeldspat oder Orthoklas, KAlSi_3O_8 , und der Natronfeldspat oder Albit, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, die bekanntesten sind. Der Feldspat bildet den Hauptbestandteil des Granits, des Gneises und vieler anderer Gesteine, ein Aluminiummagnesiumsilikat ist der Glimmer. Durch Verwitterung des Feldspats gehen die Alkalimetalle allmählich in Lösung und es hinterbleibt der Kaolin oder Porzellanton, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Durch diesen Prozeß entstehen aus den feldspatführenden Gesteinen die verschiedenen Arten des Tons, die je nach ihrem Reinheitsgrad eine ver-