

worben, welche in dem Artikel Färberei besprochen werden.

Trennung der Seide. Eine der mit Salzsäure ausgekochten Proben wird bei Seite gelegt, die zwei anderen werden zwei Minuten lang mit einer siedenden Lösung von basischem Chlorzink von 60° B., deren Darstellung oben S. 1936 angegeben ist, behandelt. Da die vollständige Lösung der Seide innerhalb der angegebenen Zeit in einer Chlorzinklösung, welche weniger concentrirt ist, als die beschriebene, nicht erfolgt, und da in einer concentrirteren Flüssigkeit auch Baumwolle aufgelöst wird, so controlirt der Verfasser die Concentration der Chlorzinklösung durch das Thermometer. Eine Lösung, welche unter 115° siedet, löst Seide innerhalb zwei Minuten nicht vollständig auf. Durch eine zwischen 115 und 125° siedende Flüssigkeit erfolgt vollständige Auflösung der Seide, ohne daß Baumwolle angegriffen wird. Wenn der Siedepunkt über 125° steigt, so wird auch Baumwolle gelöst. Man stellt sich deshalb, bevor man die Proben einträgt, durch Eindampfen oder Verdünnen mit Wasser eine Lösung dar, welche bei 120° siedet. Während der kurzen Dauer des Versuches findet nur eine geringe Concentration statt. Die aus der Chlorzinklösung genommenen zwei Proben werden in Wasser geworfen, in welchem der größte Theil des Salzes sich löst, alsdann mit Wasser, welches mit etwas Salpetersäure angesäuert ist, ausgekocht und mit reinem Wasser ausgewaschen, bis Schwefelammonium keine Reaction

in dem Waschwasser hervorruft. Vor dem jedesmaligen Erneuern des Waschwassers drückt man die Proben zwischen einem Leinentuche aus.

Trennung der Wolle. Die eine der beiden Proben aus welchen die Seide entfernt ist, wird bei Seite gelegt und die andere in 60 bis 80 ccm Natronlauge von 1,020 spec. Gew. getaucht; man erhitzt $\frac{1}{4}$ Stunde lang zum gelinden Sieden am aufrechtstehenden Kühler, damit sich die Concentration der Lauge nicht ändert. Das Auswaschen mit Wasser geschieht wie bereits angegeben worden ist. Man muß dabei vermeiden, das Gewebe zu reiben.

Trocknen und Wägen der Proben. Die so erhaltenen drei Proben werden $\frac{1}{4}$ Stunde lang mit destillirtem Wasser zum Sieden erhitzt und mit der von Anfang an zurückgelegten vierten Probe bis zum folgenden Tage in demselben Raume zum Trocknen aufgehängt und gewogen. Die Gewichts-differenz zwischen der ersten und zweiten Probe giebt die Menge der Appretur an, die der zweiten und dritten Probe entspricht der Menge der Seide. Das Gewicht der vierten Probe entspricht annähernd dem der vegetabilischen Faser, welche auch von der Natronlauge etwas angegriffen wird. Bei Baumwolle soll dieser Verlust durch Hinzuzaddiren von 5 Proc. der vierten Probe ausgeglichen werden. Durch Multiplication der Gewichtsmengen mit 50 erhält man den Procentgehalt. v. Cochenhausen.

B o r.

B. Atomgewicht 11. (Nach L. Meyer und Seubert wahrscheinlich richtigste Zahl 10,9.)

Das Bor oder Boron ist ein einfacher Körper, der sich in der Natur nie in freiem Zustande, sondern nur als Oxyd, als Bor säure findet. Diese ist ziemlich verbreitet, findet sich meist aber nur in geringen Mengen, so im Meerwasser (G. Bischof¹⁾, Nöllner²⁾, von dem 1000 Liter, nach Dieulafoy³⁾, das Aequivalent von 0,20 g Bor an Bor säure enthalten; in vielen Quellen kommen Spuren derselben vor; sie ist im Eisenerze vom Lake superior von Egleston⁴⁾ gefunden; von Forchhammer⁵⁾ in der Asche von Fucus vesiculosus; von Wittstein und Apoiger⁶⁾ in der Asche der Samen von Maesa picta. Endlich macht sie einen Bestandtheil mancher Mineralien, so des Turmalins, des Arinits, des Botryoliths, des Datoliths u. a. aus; bor saure Salze finden sich endlich als Boracit,

Stassfurtit, Boronatrocalcit, Borax u. a. in der Natur. Freie Bor säure wird durch die Soffionen Toscanas zu Tage gefördert.

Geschichtliches. Das reine Bor wurde zuerst im Jahre 1808 von Gay-Lussac und Thénard durch Reduction der Bor säure mit Kalium und von Davy durch elektrolytische Zersetzung dargestellt. Berzelius entdeckte 1824 eine bessere Methode, die Behandlung des Borfluorkaliums mit Kalium. Auf diese Weisen erhält man das Bor als amorphes, grünlich braunschwarzes Pulver von wenig charakteristischen Eigenschaften. Erst 1857 gelang es Wöhler und Saint Claire-Deville¹⁾, die ihre Versuche unabhängig von einander begonnen hatten, aber gemeinschaftlich beendeten, die wirklichen Eigenschaften dieses Körpers zu entdecken.

Nach Wöhler und Saint Claire-Deville tritt das Bor in zwei verschiedenen Modificationen auf:

- 1) Lehrb. d. Geologie (Bonn 1868) 2, 277.
- 2) Journ. f. prakt. Chem. 102, 463.
- 3) Ann. Chim. Phys. [5] 12, 318.
- 4) Jahresber. Chem. Technol. 1877, S. 13.
- 5) Philos. Transact. 155, 203.
- 6) Ann. Chem. 103, 362.

1) Ann. Chem. 101, 113, 347; 103, 67; 141, 268.

krystallisiert und durchsichtig, dem Diamant entsprechend und amorph, ähnlich der Kohle.

Sie glaubten bei ihren Untersuchungen noch eine dritte Modification entdeckt zu haben, indem sie ferner undurchsichtige Krystalle erhielten, welche dem Graphit des Kohlenstoffs entsprechen würden. Spätere Beobachtungen haben aber erwiesen, daß diese Form des Bors nicht existirt, daß die Krystalle vielmehr Boraluminium, AlB_2 , seien.

Darstellung. 1. Amorphes Bor wird am leichtesten dargestellt, indem man 100 g geschmolzene und gröblich gepulverte Borsäure mit 60 g zu Stücken geschnittenem Natrium mischt und dieses in einen zum Glühen erhitzten gußeisernen Tiegel bringt, worauf man sofort 40 bis 50 g wasserfreies Kochsalz hinzugiebt und den Tiegel bedeckt. Es tritt dabei eine heftige Reaction ein, die man vorübergehen läßt und dann die flüssige Schmelze, welche das reducirte Bor, borsaures Natrium, Kochsalz und unzersetzte Borsäure enthält, nach kräftigem Umrühren mit einem eisernen Stabe in ein Gefäß gießt, welches mit Salzsäure versetztes Wasser enthält. Die Salze und die überschüssige Borsäure lösen sich leicht auf, während das Bor sich am Boden ablagert. Letzteres wird abfiltrirt, mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen und auf einem porösen Steine bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, wobei man jede Erwärmung vermeidet, weil sonst leicht eine Entzündung eintritt und das Bor verbrennt. Das Bor läßt sich auf diese Weise in beliebig großen Mengen darstellen.

2. Krystallisiertes Bor erhält man entweder durch Reduction der Borsäure mittelst Aluminium oder aus dem amorphen Bor durch Erhitzung mit Aluminium.

Man schmilzt in einem Kohlentiegel 80 g Aluminium in großen Stücken und 100 g geschmolzene und zerkleinerte Borsäure zusammen. Der Kohlentiegel wird unter Ausfüllung der Zwischenräume mit Kohlenstaub in einen Graphittiegel gestellt und das Ganze in einen Windofen gebracht, in welchem man leicht die zum Schmelzen des Nickels nöthige Hitze hervorbringen kann. Man erhitzt fünf Stunden lang so stark wie möglich und entfernt stets die Schlacken, welche den Kofst des Ofens verstopfen könnten. Nach dem Erkalten zerschlägt man den Tiegel. Man findet dann in ihm zwei deutlich getrennte Schichten, deren eine glasig ist und aus Borsäure und Thonerde besteht, während die andere metallartig, bläulich und eisengrau aussieht und mit leicht erkennbaren kleinen Krystallen von Bor besetzt ist. Letztere Schicht besteht aus Aluminium, das seiner ganzen Masse nach von krystallisiertem Bor durchdrungen ist.

Die metallartig aussehende Schicht wird mit siedender Natronlauge von mittlerer Concentration behandelt, welche das Aluminium auflöst, dann zur Beseitigung des Eisens mit kochender Salzsäure und zuletzt mit einer Mischung von Salpetersäure und Flußsäure, um Spuren von Silicium fortzunehmen, welche nach Behandlung des Bors mit Natron dem ersteren noch beigemengt sein könnten.

Das so erhaltene Bor ist noch nicht ganz rein; es enthält Thonerdeblättchen beigemengt, die man mechanisch

auslesen muß, da deren Entfernung durch chemische Mittel nicht gelingt.

Das amorphe Bor läßt sich leicht in krystallisiertes verwandeln. Ein kleiner heftischer Tiegel wird zu dem Zwecke, wie bei der Verfertigung eines Kohlentiegels, mit amorphem Bor vollgefüllt, indem man es lagenweise und so fest wie möglich eindrückt, dann wird bis zu einer gewissen Tiefe ein Loch ausgebohrt und in dieses eine 4 bis 6 g schwere Stange Aluminium gesteckt. Der Tiegel wird, mit einem Deckel verschlossen, in einen größeren gestellt und der Zwischenraum mit frisch ausgeglühtem Kohlenpulver ausgefüllt. Nachdem auch der äußere Tiegel wohl verschlossen und verklebt ist, wird er $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden lang einer Temperatur ausgesetzt, die hinreicht, um Nickel zu schmelzen.

Nach dem Erkalten sind in der Regel schon an der Oberfläche des Aluminiums schöne Borkrystalle zu bemerken. Man löst das Metall in Salzsäure auf, wobei alle eingeschlossnen Krystalle zum Vorschein kommen und ungelöst zurückbleiben. Die so erhaltenen Krystalle sind von bedeutender Schönheit und Größe und vollkommen frei von jeder fremden Beimengung. Die meisten sind dunkelbraun, durchscheinend, viele aber von lichter Hyacinthfarbe. Zugleich bildet sich hierbei auch Boraluminium in dünnen, undurchsichtigen, sechsseitigen Tafeln von blasser Kupferfarbe, die sich von den anderen Krystallen leicht abschlämmen lassen.

Bei der Darstellung des diamantartigen Bors bildet sich stets Boraluminium, die früher für graphitartiges Bor gehaltene Verbindung, wenn ein großer Ueberschuß von Borsäure in localer Berührung mit dem Aluminium ist, und ist daher dem Producte beigemengt. Am schönsten erhält man das Boraluminium, wenn man Aluminium schmilzt und es im flüssigen Zustande längere Zeit der Einwirkung von Chlorbor aussetzt. Beim Lösen des Metalls in Salzsäure bleibt das Boraluminium in schönen, blaß kupferrothen Krystallblättern, die dem hexagonalen Systeme angehören, zurück. Leichter, aber nicht in so wohl ausgebildeten Krystallen, erhält man es, wenn man 8 Th. Borfluorkalium unter Zusatz von 9 Th. Chlorkalium und 7 Th. Kochsalz mit 5 Th. Aluminium etwa eine halbe Stunde lang der Silberschmelzhitze aussetzt. Das Aluminium nimmt dabei das ausgeschiedene Bor auf und bildet damit eine unvollständig geschmolzene Metallmasse, die sich am Boden des Tiegels unter einer wohl geschmolzenen Schlacke findet. Nach Beseitigung der letzteren löst man den Ueberschuß des Aluminiums in Salzsäure und behandelt das Boraluminium mit Flußsäure, um es rein zu erhalten.

Auch erhält man es, indem man 15 Th. wasserfreie Borsäure, 10 Th. Flußspath und 2 Th. Aluminium zusammenschmilzt, wobei ebenfalls das Aluminium das Bor aufnimmt und beim Lösen in Salzsäure die Boraluminiumverbindung zurückläßt.

Eigenschaften. Ebenso wie dem Kohlenstoff kommen dem Bor in seinen verschiedenen Modificationen sehr verschiedene Eigenschaften zu.

Das amorphe Bor ist ein braunschwarzes, fein vertheiltes Pulver, welches leicht an den Fingern haftet und diese beschmutzt wie Kohle; es ist spurenweise in

Wasser löslich und ertheilt diesem seine Farbe, nach dem Verdampfen einer solchen Lösung bleibt es unlöslich zurück.

Das krystallisirte diamantartige Bor hat zur Grundform ein quadratisches Prisma und zeigt je nach den verschiedenen Beimengungen bald granatrothe, bald honiggelbe, fast wasserhelle Farbe. Es besitzt Glanz und Lichtbrechungsvermögen in so hohem Grade, daß die Krystalle in dieser Beziehung nur dem Diamant vergleichbar sind. Krystalle von so großer Dicke, daß sie das Licht nicht mehr hindurchgehen lassen, zeigen in Folge dieses Lichtbrechungsvermögens Metallglanz. Würde man das Bor ganz farblos und in großen Krystallen herstellen können, so würden diese unzweifelhaft ganz das Aussehen des Diamants haben und die diesem eigenthümlichen, durch Reflexion und Refraction bewirkten Lichteffecte zeigen. Eine andere Aehnlichkeit mit dem Diamant hat das Bor durch seine große Härte. Die Krystalle desselben ritzen den Corund und orientalischen Rubin, die dem Diamant in der Härte am nächsten stehen, mit Leichtigkeit; selbst geschliffener Diamant wird beim Zerdrücken der Borkrystalle schwach angegriffen.

Das specifische Gewicht des krystallisirten Bors ist 2,68. Je nach der Darstellung hat diese Form des Bors etwas verschiedene Eigenschaften und man muß danach drei Varietäten desselben unterscheiden.

1. Das Bor bildet metallglänzende Blätter, deren Glanz wenigstens dem des Diamants gleichkommt, es sieht schwarz und undurchsichtig aus, ist jedoch in den dünneren Theilen eines Krystalls durchscheinend. Es hat einen sehr deutlichen Blätterdurchgang und die Krystalle sind in Folge dessen zerbrechlich, seine Härte ist aber sehr bedeutend, es ritzt den Diamant und läßt sich zum Schleifen des Diamants verwenden. Es wirkt jedoch beim Schleifen langsamer als Diamantpulver, wobei auch das Werkzeug, auf welchem das Borpulver aufgetragen ist, sich nach einer gewissen Zeit verschmiert, welches eine geringere Härte andeutet. Diese Form nimmt es jedesmal an, wenn die Borsäure und das Aluminium nicht lange Zeit mit einander in Berührung bleiben und wenn eine verhältnißmäßig nicht hohe Temperatur angewandt wird. Es sind darin enthalten:

Bor	97,6 Proc.
Kohlenstoff	2,4 "

Hampe¹⁾ erhielt bei der Reduction der Borsäure durch Aluminium ebenfalls regelmäßig schwarze Krystalle. Dieselben unterschieden sich aber wesentlich von denen, welche Wöhler und Deville dargestellt hatten. Die Grundform der Hamppe'schen Krystalle ist monoklin, sie enthalten keinen Kohlenstoff, sondern sind Bor-aluminium, AlB_{12} , mit 17,24 Proc. Aluminium und 82,76 Proc. Bor; ihr specifisches Gewicht ist 2,5345.

2. Das Bor zeigt sich in Form vollkommen farblos und durchsichtiger Krystalle, welche als lange ausgezackte Prismen an einander gereiht sind, wie die Zähne einer Säge. Manchmal erhält man sehr kleine Krystalle, welche wirklich prismatisch sind und an ihren Enden nicht Flächen zeigen. Sie sind im höchsten Grade diamantglänzend, aber ihre Härte ist etwas geringer als

die der vorhergehenden Varietät. Diese Krystalle entstehen jedesmal, wenn Borsäure mit einem Ueberschuß von Aluminium im Kohlentiegel lange Zeit, mindestens fünf Stunden bis zur Mittelschmelzhitze erhitzt worden, welches nur wenige Tiegel ertragen.

Die Zusammensetzung dieser Varietät ist sehr schwankend. Die folgende Analyse, mit sehr schönen ausgewählten Krystallen angestellt, wird eine Vorstellung von dem durchschnittlichen Verhältniß seiner Bestandtheile geben:

Bor	89,1 Proc.
Kohlenstoff	4,2 "
Aluminium	6,7 "

Nach Hampe sind die auf gleiche Weise erhaltenen Krystalle durchaus verschieden von den vorigen. Ihre Farbe ist gelb, sie krystallisiren quadratisch, ihr specifisches Gewicht ist 2,615, sie enthalten der Formel $C_2 Al_3 B_{48}$ oder $C_2 B_{12} + 3 Al B_{12}$ entsprechend:

Bor	83,2 Proc.
Kohlenstoff	3,8 "
Aluminium	13,0 "

3. Die härteste Varietät des Bors, welche noch weit härter als die zuerst besprochene ist, wird erhalten, indem man wiederholt überschüssige Borsäure auf Aluminium wirken läßt, bei einer so hohen Temperatur, als erforderlich ist, um die Borsäure rasch zu verflüchtigen. Um 1 bis 2 g dieser Varietät zu gewinnen, muß man in verschlossenen Gefäßen, in Apparaten von dichter Kohle 20 bis 30 g Borsäure unter Zusatz von Aluminium verdampfen und jedesmal zwei bis drei Stunden lang erhitzen. Es bleibt alsdann im Tiegel eine blasige Masse von rother, ins Hell-Chocolade ziehender Farbe, welche der als Borw bezeichneten Varietät des Diamants ganz ähnlich aussieht. Dieselbe ist mit sehr stark glänzenden Borkrystallen überzogen, welche man durch Behandlung mit Natron und Salzsäure von Eisen oder anderen Metallen und Aluminium befreien muß. Das Bor bleibt dabei mit Thonerde verunreinigt und kann von dieser nicht getrennt werden.

Diese Art des Bors zeigt sich unter dem Mikroskope als ganz und gar aus kleinen Krystallen zusammengesetzt; auch mit bloßem Auge lassen sich deutlich kleine Krystalle unterscheiden. Seine Härte ist so groß, daß sie der des Diamants nicht nachsteht, auch nutzt sich das Pulver, wenn es zum Schleifen des Diamants gebraucht wird, nicht ab, sondern behält seine ursprüngliche Feinheit.

Es ist jedenfalls eigenthümlich und höchst interessant, daß das krystallisirte Bor stets Kohlenstoff enthält. Bei der Farblosigkeit oder der geringen Färbung der Krystalle ist es nicht anders möglich, als daß der Kohlenstoff in Form von Diamant darin vorkommt, weil die geringsten Mengen des amorphen Kohlenstoffs ein so hohes Färbungsvermögen haben, daß die Borkrystalle unter allen Umständen, selbst bei einem weit geringeren Gehalte, vollkommen schwarz erscheinen müßten. Dieses Verhalten ist um so wunderbarer, als der Diamant eine ganz andere Krystallform besitzt als das Bor, und man muß dann entweder annehmen, daß unter Umständen der Diamant einen Dimorphismus zeigen kann, oder daß das Bor durch seine Massenvirkung dem nur in

¹⁾ Ann. Chem. 183, 75.

geringer Menge darin enthaltenen Diamant gewissermaßen seine Krystallform aufzwingen kann.

Beim Erhitzen verhalten sich die beiden Modificationen des Bors sehr verschieden. Das amorphe verbrennt in reinem Sauerstoff leicht und unter Funken sprühen zu Bor säure, beim Erhitzen an der Luft entzündet es sich schon bei 300° C. und bildet dabei außer Bor säure auch Borstickstoff, indem sich beide Bestandtheile der Luft damit verbinden. Das diamantartige Bor ist selbst beim stärksten Erhitzen in Sauerstoff nicht verbrennbar. Es bildet sich nur an der Oberfläche eine dünne Schicht Bor säure, die das Uebrige so einhüllt, daß der Sauerstoff nicht mehr Zutreten kann, und den Rest vor der Verbrennung schützt. Erhitzt man das amorphe Bor bis zum schwachen Rothglühen und leitet Wasserdampf darüber, so wird dieser unter Feuererscheinung zersetzt, das Bor zu Bor säure oxydirt und Wasserstoff frei gemacht.

Bei der Behandlung mit den concentrirtesten Säuren und Alkalien verhält sich das diamantartige Bor vollkommen indifferent. Verdünnte Säuren und Alkalien wirken auch nicht auf das amorphe Bor ein, concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure und Königswasser oxydiren es aber zu Bor säure. Schmelzender Salpeter verpufft mit dem amorphen Bor sehr heftig, mit dem krystallisirten kann man ihn aber zum Glühen erhitzen, ohne daß dieses verändert wird.

Das amorphe Bor ist eins der kräftigsten Reducionsmittel. Beim Schmelzen mit kohlen sauren Alkalien zersetzt es die Kohlen säure unter Abscheidung von Kohlenstoff und löst sich zu bor saurem Alkali. Aus Alkalihydrat macht es unter Ausschäumen Wasserstoff frei. Das krystallisirte löst sich nur sehr langsam in glühendem Alkalihydrat oder kohlen sauren Alkalien; es wird nur bei sehr starker Glühhitze von saurem schwefel saurem Kalium oxydirt. Das amorphe Bor zersetzt sogar die Phosphorsäure unter Freiwerden von Phosphor, wenn man beide zusammen erhitzt. Metallorxyde geben leicht ihren Sauerstoff an das amorphe Bor ab. Beim Erhitzen mit den Chlor- oder Schwefelverbindungen der schweren Metalle mit amorphem Bor werden diese zersetzt, indem sich das Metall abscheidet und Chlorbor gasförmig entweicht, oder Schwefelbor gebildet wird.

In beiden Modificationen hat das Bor die größte Verwandtschaft zu dem Chlor. Erhitzt man es nur gelinde in Chlorgas, so verbindet es sich mit diesem zu einem gasförmigen Chlorid, BCl_3 . Dieses Chlorid ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, es läßt sich aber durch Abkühlung zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit verdichten, welche bei + 17° C. siedet. Dasselbe Chlorid wird erhalten, wenn man amorphes Bor in einem Ströme von Chlornwasserstoff erhitzt, wobei Wasserstoff frei wird.

Ein merkwürdiges Verhalten zeigt das amorphe Bor gegen Stickstoff. Aehnlich wie das Titan verbindet es sich mit diesem, es wird, wie oben erwähnt, bei der Verbrennung an der Luft stets gleichzeitig mit Bor säure auch Borstickstoff gebildet. In größter Menge bildet sich der Borstickstoff bei der Verwandlung des amorphen Bors in krystallisirtes, wobei man einen mit amorphem Bor gefüllten Tiegel im Ofen stark erhitzt. Dieses

absorbirt den Stickstoff aus der Feuerluft, welche den Tiegel durchdringt, und es wird die Gesamtmenge des nicht von dem Aluminium aufgenommenen Bors in diese Verbindung verwandelt. Die Affinität beider Körper zu einander ist so groß, daß das Bor den Stickstoff den meisten seiner Verbindungen entzieht. Leitet man durch ein mit amorphem Bor gefülltes Rohr Ammoniak gas und erwärmt gelinde, so erhitzt das Bor sich zum lebhaften Glühen und alles Ammoniak wird unter Freiwerden von Wasserstoff zersetzt, während Stickstoffbor entsteht. Ganz ähnlich verhält es sich zu Sticcorxydgas, es verbrennt darin zu einem Gemenge von Bor säure und Borstickstoff. Sticcorxydulgas wird nicht vom Bor zersetzt. Der Borstickstoff ist eine sehr beständige Verbindung, er widersteht der Einwirkung der Säuren und Alkalien; erhitzt man ihn aber in Berührung mit Wasserdampf zum Rothglühen, so bildet er Bor säure und Ammoniak.

Gegen Schwefelwasserstoff verhält sich das amorphe Bor ähnlich wie gegen Ammoniak, es zersetzt dieses bei gelindem Erwärmen, ohne dabei jedoch ins Glühen zu kommen, in freiwerdenden Wasserstoff und verbindet sich dabei mit dem Schwefel, wobei ein Theil des Schwefelbors in dem Gasströme sublimirt und sich an dem kälteren Theile des Rohrs verdichtet. In Berührung mit Wasser verwandelt sich das Schwefelbor momentan in Bor säure und Schwefelwasserstoff.

Verbindungen des Bors. In fast allen seinen Verbindungen (nur ganz vereinzelte Ausnahmen kommen vor¹⁾) fungirt das Bor als dreiwertiges Element. Es sättigt je drei Verwandtschaftseinheiten anderer Elemente, oder es sättigt drei freie Verwandtschaftseinheiten von zusammengesetzten Atomgruppen.

Mit dem einwertigen Elemente Chlor bildet es das Borchlorid:

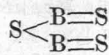
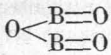


Mit der Atomgruppe OH, Hydroxyl, worin eine Verwandtschaftseinheit des Sauerstoffs durch Wasserstoff gebunden, die andere aber frei ist, bildet es die Bor säure:



Mit zwei zweiwertigen Elementen kann 1 Atom Bor bei seiner Dreiwertigkeit keine gesättigten Verbindungen bilden, ungesättigte Verbindungen mit zweiwertigen Elementen sind nicht bekannt. Wohl aber vereinigen sich 2 Atome Bor mit je 3 Atomen zweiwertiger Elemente und zwar derartig, daß dann je eines der drei zweiwertigen Elemente dazu dient, durch seine zwei Verwandtschaftseinheiten die beiden Boratome im Molekül zusammenzuhalten. Auf diese Weise ist die Sauerstoffverbindung, die geglihte Bor säure, das Dibor säure-Anhydrid, und die Schwefelverbindung, das Schwefelbor, aufzufassen:

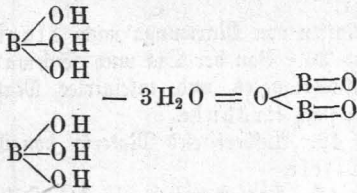
¹⁾ Vergl. C o u n c l e r, Journ. f. prakt. Chem. [2], 18, 371.



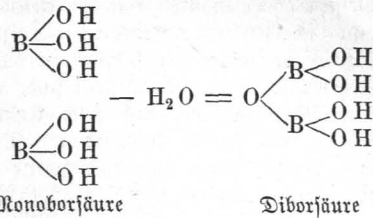
Mit dreiwertigen Elementen verbindet sich das Boratom für Atom, indem die drei Verwandtschaftseinheiten sich dabei geradezu sättigen, z. B. mit dem Stickstoff — wenn man diesen nach Analogie des Ammoniaks als dreiwertig betrachtet — zu Stickstoffbor:



Borsäure, B(OH)₃. Constitution. Die Borsäure ist nach den darin enthaltenen drei Hydroxylgruppen als eine dreibasische Säure zu betrachten. Obgleich aber die Borsäure Salze noch verhältnismäßig wenig erforscht sind, so kennen wir doch eine ganze Reihe von Verbindungen von Borsäure mit Basen, welche nicht der einer dreibasischen Säure zukommenden Sättigungscapazität entsprechen. So enthält z. B. das bekannte Salz, der gewöhnliche Borax, im gegliihten Zustande, die Elemente Bor, Natrium und Sauerstoff im Verhältniß von B₄Na₂O₇; beim Glühen von Borsäure mit Kalihydrat erhält man eine Verbindung von B₂K₄O₅; beim Glühen von Natronhydrat mit Borsäure eine Verbindung BNa₃O₃. Diese und viele andere machen es im höchsten Grade wahrscheinlich, daß eine ganze Reihe von verschiedenen Borsäuren besteht, eine Annahme, die durch die Bildung der gegliihten Borsäure und deren Constitution die größte Bestätigung erhält. Wenn wir die gewöhnliche Borsäure zum Glühen erhizen, so bleibt die Verbindung B₂O₃ zurück. Diese kann nur entstanden sein, indem aus 2 Mol. der gewöhnlichen Säure die sechs Hydroxylgruppen sich zu 3 Mol. Wasser vereint haben, während 3 Atome Sauerstoff mit den beiden Atomen Bor der 2 Mol. Borsäure zu einem neuen Molekül sich vereint haben. Oder:



Die verschiedenen Borsäuren lassen sich auf die gewöhnliche dreibasische Säure zurückführen. Sie gehen zunächst aus dieser dadurch hervor, daß je 2, 3, 4 oder mehrere Moleküle derselben dadurch sich zu Condensationsproducten vereinen, daß aus zwei verschiedenen Molekülen je eine Hydroxylgruppe ausscheidet, indem die beiden Wasserstoffatome derselben sich mit einem Atom Sauerstoff zu Wasser vereinen, während das zweite Sauerstoffatom durch seine beiden Verwandtschaftseinheiten die vorher getrennten Moleküle zu einem neuen verbindet. Je nach der Anzahl von Säuremolekülen, welche zur Entstehung dieser condensirten Säuren Veranlassung gegeben haben, oder was dasselbe ist, je nach der Zahl der Atome Bor, welche sie enthalten, bezeichnet man diese condensirten Säuren als Monobor-, Di-, Tri-, Tetrabor-säure. So geht aus der Mono- die normale Diborsäure folgendermaßen hervor:

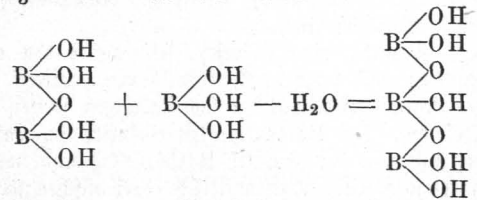


Monoborsäure

Diborsäure

Nach der Zahl der Hydroxylgruppen haben sich daher hier 2 Mol. einer dreibasischen Säure zu 1 Mol. einer vierbasischen Säure vereint.

Die Diborsäure geht in die Triborsäure über, dadurch, daß wieder 1 Mol. Diborsäure mit 1 Mol. Monoborsäure sich vereint, indem aus jeder eine Hydroxylgruppe ausscheidet, während das eine der darin enthaltenen Sauerstoffatome gewissermaßen zur Verkittung des neuen Moleküles dient:



Diborsäure

Monoborsäure

Triborsäure

Auf gleiche Weise leitet sich die Tetrabor-säure von der Triborsäure ab.

Denkt man sich nun ferner, daß in diesen Säuren je zwei benachbarte Hydroxylgruppen ihre beiden Wasserstoffatome und ein Sauerstoffatom zu Wasser zusammenlegen, während das zweite Sauerstoffatom mit seinen beiden Verwandtschaftseinheiten von einem Boratom gebunden wird, so kommen wir zu neuen Säuren, den Anhydriden, von denen jede Säure so viele bilden kann, wie sie je zwei benachbarte Hydroxylgruppen enthält.

Wir erhalten so folgende Reihen von verschiedenen Borsäuren:

	Normale Säuren	Erstes Anhydrid	Zweites Anhydrid
Monoborsäure	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{B} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$	$\text{O}=\text{B}-\text{OH}$	
Diborsäure	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{B} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{B}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{B}-\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{B}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{B}=\text{O} \end{array}$
Triborsäure	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{B} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{B}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{B}-\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{B}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{B}-\text{OH} \end{array}$
Tetrabor-säure	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{B} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{B}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{B}-\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{B}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{B}-\text{OH} \end{array}$

Die meisten dieser Säuren sind im freien Zustande nicht bekannt, scheidet man sie aus ihren Salzen ab, so gehen sie unter Aufnahme von Wasser in die gewöhnliche Monoborsäure über. Dargestellt sind, außer der gewöhnlichen Monoborsäure, das erste Anhydrid der Monoborsäure, das zweite Anhydrid der Diborsäure, die normale Tetraborsäure und das zweite Anhydrid der Tetraborsäure; auch bei diesen genügt Berührung mit Wasser, um sie in die gewöhnliche Monoborsäure zurückzuführen.

Durch die Annahme dieser verschiedenen Säuren wird die Constitution der einzelnen Salze verständlich. Die oben erwähnten Verbindungen sind demnach:

der gewöhnliche Borax, $B_4Na_2O_7$, ist das neutrale Natriumsalz des zweiten Anhydrids der Tetraborsäure; das Kaliumsalz, $B_2K_4O_5$, ist das Kaliumsalz der normalen Diborsäure;

das Natriumsalz, BNa_3O_3 , ist das Natriumsalz der normalen Monoborsäure.

Es ist höchst wahrscheinlich, daß außer den oben angeführten noch viele andere Borsäuren existiren, die in der Natur vorkommenden Verbindungen weisen auf dieselben hin. Der Boronatrocalcit entspricht im wasserfreien Zustande der Formel B_5CaNaO_9 und würde demnach das Calcium-Natriumsalz des dreibasischen zweiten Anhydrides der Penta-Borsäure sein. Die natürliche krystallisirte borsaure Magnesia, der Boracit, hat die Formel $B_3Mg_3O_{15}$ und ist zu betrachten als das Magnesiumsalz des sechsbasischen zweiten Anhydrides der Octo-Borsäure.

Von all den verschiedenen Borsäuren hat nur eine, die normale Monoborsäure, $B(OH)_3$, technische Bedeutung, weil alle übrigen, indem man sie aus ihren Salzen abscheidet, sich in diese zerspalten; von den Anhydriden ist nur das letzte Anhydrid der Diborsäure, B_2O_3 , zu berücksichtigen, es ist das einzige Anhydrid, welches durch Glühen irgend einer Borsäure erhalten wird.

Vorkommen der borsäuren Salze. Von den in der Natur vorkommenden Salzen der Borsäure sind folgende zu erwähnen:

1. Boronatrocalcit, Ulexit, Tiza, Hydroboracit, Gayessin, Borocalcit, Boraxkalk, Tincalcit, afrikanischer Rhodizit. Ein großes Lager dieses Minerals liegt in Chili bei Maricunga, etwas nördlich von Copiapó und ein anderes zu Ascotan, dicht an der jetzigen Grenze von Bolivia. Außerdem treten, aber nicht in abbauwürdigen Mengen, Borate an verschiedenen Punkten Chilis auf. Der Boronatrocalcit bildet dort zu Tage stehende Ablagerungen von sandiger Structur, die reichlich mit Knollen von Haselnuß- bis Wallnußgröße vermischt sind. Die Knollen haben auf dem Bruche ein strahlig-kristallinisches seidglänzendes Gefüge und grauweiße Farbe. Ein anderes Lager findet sich bei Windsor, auf Clifton in Neuschottland und ein drittes an der Westküste von Afrika. Das Mineral ist nie rein, sondern enthält stets Einschlüsse von Kochsalz, schwefelsaurem Natrium, schwefelsaurem Kalk in veränderlicher Menge. Berücksichtigt man diese Einschlüsse, so

läßt sich, wie Kraut¹⁾ aus den vorhandenen Analysen nachgewiesen hat, die Zusammensetzung der sämtlichen von den verschiedenen Fundorten stammenden und mit den oben angeführten Namen belegten Mineralien auf die Formel $2(B_5CaNaO_9) \cdot 15H_2O$ zurückführen. Es ist demnach der Boronatrocalcit das Calcium-Natriumsalz der Pentaborsäure. Dieses zerfällt jedoch durch Einwirkung von Wasser in lösliche und unlösliche borsäure Salze und daher kommt es, daß das im Handel vorkommende Material, je nachdem es der Feuchtigkeit mehr oder weniger ausgesetzt gewesen ist, wechselnde Mengen von Borsäure, Natron und Kalk enthält (Lunge²⁾).

(Tabelle - siehe nebenstehend.)

1. und 2. Tiza vom südlichen Peru, nach Ulex³⁾.
3. Gayessin aus Peru, nach Alan Dick⁴⁾.
4. Boronatrocalcit von Iquique, nach Kammelsberg⁵⁾.
5. und 6. Boronatrocalcit von Windsor, Neuschottland, nach Haw⁶⁾.
7. Boronatrocalcit von Südamerika, nach Helbig⁷⁾.
8. bis 10. Desgleichen von Iquique, nach Salvéat⁸⁾.
11. Rhodizit von Afrika, nach Alezinsky⁹⁾.
12. Boronatrocalcit, nach Kraut¹⁰⁾.
13. Afrikanischer Boronatrocalcit, nach Kraut.
14. bis 16. Von Südamerika, nach Kraut.
17. Nach Lunge¹¹⁾.
- 18 bis 24. Tiza aus Peru, nach J. Walker¹²⁾.
25. und 26. Von Maricunga in Chile, nach Witting¹³⁾.
27. Knollen von Maricunga nach Kerr¹⁴⁾.
- 28 bis 31. Vollständig entwässertes Material von Laguna de Pedernal, nördlich von Maricunga nach Kröhnke.
- 32 und 33. Mehl und Massen von Maricunga nach Kerr.
34. Massen von Maricunga nach Clark.
- 35 und 36. Von der Ola nach Schwarzenberg.
37. Ausgelaugtes und calcinirtes Material von Maricunga nach Kröhnke.
- 38 bis 42. Aufbereitetes Material von Maricunga nach E. Eisele.
- 43 bis 47. Von Ascotan, in den Jahren 1882 bis 1885 nach Deutschland verschifft, nach E. Eisele.
- 48 bis 50. Reinstes Material, von verschiedenen Orten Chilis, nach Raimondi. Entspricht der Zusammensetzung $NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$.

1) Arch. Pharm. 162, 25; Ann. Chem. 139, 252.

2) Ann. Chem. 141, 379.

3) Ann. Chem. 70, 51.

4) Jahresber. d. Chem. 1853, S. 852.

5) Jahresber. d. Chem. 1856, S. 884.

6) Jahresber. d. Chem. 1857, S. 697.

7) Polyt. Journ. 147, 318.

8) Jahresber. d. Chem. 1858, S. 737.

9) Jahresber. d. Chem. 1859, S. 816.

10) Arch. Pharm. 162, 28.

11) Ann. Chem. 138, 51.

12) Jahresber. d. chem. Technol. 1868, S. 304.

13) Jahresber. d. chem. Technol. 1883, S. 452.

14) 27 bis 50 nach Mittheilungen von Darapsky in Santiago de Chili. Chemiker Ztg. 1887, 605, 623, 675.

	Natron	Kalk	Borsäure	Wasser	Kali	Schwefel- säure	Kochsalz	Sand	Schwefel- Kalk	Schwefel- Natron
1.	8,8	15,7	49,5	26,0	—	—	—	—	—	—
2.	8,8	15,9	49,5	25,8	—	—	—	—	—	—
3.	8,22	14,32	45,66	27,32	0,51	1,10	2,65	0,32	—	—
4.	6,67	13,13	43,70	35,67	0,83	1,29	—	— ¹⁾	—	—
5.	3,36	13,95	41,97	34,39	—	—	—	—	—	—
6.	7,21	14,20	44,10	34,49	—	—	—	—	—	—
7.	5,17	14,03	46,46	32,61	—	—	1,89	—	—	—
8.	8,95	16,32	12,11	41,25	—	2,72	4,21	8,00	—	—
9.	7,24	11,00	30,18	45,50	—	0,34	2,86	2,50	—	—
10.	18,33	15,78	34,74	35,00	—	—	8,81	2,90	—	—
11.	0,13	14,02	36,91	37,40	—	0,50	—	—	—	—
12.	7,54	14,05	41,39	34,67	—	—	2,35	—	—	—
13.	7,03	13,45	45,74	33,78 ¹⁾	—	—	—	—	—	—
14.	7,34	13,42	—	—	—	—	—	—	—	—
15.	7,26	13,59	—	—	—	—	—	—	—	—
16.	7,37	12,96	—	—	—	—	—	—	—	—
17.	15,58	12,69	44,38	36,85	—	—	—	—	—	—
18.	1,90	7,40	41,30	37,60	—	—	0,70	0,60	—	0,50
19.	4,50	12,90	41,50	34,80	—	—	0,70	1,50	—	4,10
20.	4,90	11,33	31,42	29,10	—	—	1,40	19,70	—	2,15
21.	—	12,72	24,93	29,50	—	—	0,95	3,80	14,57	11,13
22.	2,64	13,76	39,25	30,20	—	—	3,15	3,70	—	7,30
23.	1,20	2,46	8,42	7,80	—	—	37,10	16,90	—	26,12
24.	5,18	9,90	30,87	26,20	—	—	0,45	26,80	—	0,60
25.	4,78	20,57	26,04	24,06	—	17,67	2,88	3,37	—	—
26.	3,57	21,78	24,17	25,20	—	19,73	2,92	2,58	—	—
27.	1,39	9,69	25,39	51,13	—	—	12,40	—	—	—
28.	7,98	14,02	35,98	—	Mg O	—	14,27	9,10	18,65	—
29.	8,42	15,75	36,66	—	0,91	—	14,03	9,52	14,66	—
30.	5,46	10,36	29,55	—	1,15	—	20,03	9,98	23,47	—
31.	4,03	7,74	24,98	—	1,46	—	12,01	9,96	39,82	—
32.	2,33	17,44	22,55	27,33	—	12,60	7,19	10,69	—	—
33.	?	15,4	19,6	13,8	—	9,4	31,6	10,3	—	—
34.	—	6,77	16,93	37,6	—	—	17,5	2,2	16,7	2,3
35.	3,96	8,38	22,32	40,90	—	1,20	14,20	1,04	—	—
36.	1,63	12,34	47,52	31,50	—	Spur	3,80	0,21	—	—
37.	20,70	11,88	60,52	—	—	—	—	1,03	5,83	—
38.	4,94	20,51	18,57	25,70	0,45	17,98	9,65	2,04	—	—
39.	3,30	19,93	20,32	29,15	0,29	17,94	6,02	2,57	—	—
40.	3,85	18,88	22,62	28,87	Mg Cl ₂	14,88	7,42	2,09	—	—
41.	3,99	18,90	22,77	28,85	0,94	0,95	14,37	7,51	2,34	—
42.	7,81	11,89	36,01	30,85	0,13	0,67	2,78	8,15	—	—
43.	5,85	8,72	28,60	24,42	2,18	—	24,51	3,19	2,53	—
44.	5,92	10,21	32,37	28,64	—	—	16,38	4,29	1,83	—
45.	5,94	10,54	34,33	31,49	—	—	12,43	2,72	1,96	—
46.	7,31	11,47	35,45	20,37	—	—	16,99	6,48	1,51	—
47.	7,10	12,12	37,19	18,99	—	—	16,99	6,70	0,52	—
48.	6,96	13,94	42,98	36,80	—	—	0,16	—	—	0,12
49.	6,92	14,14	43,13	35,75	—	—	Spur	—	—	—
50.	7,05	14,06	43,04	35,85	—	—	Spur	—	—	—

Weitere Analysen sind von Walker²⁾ ausgeführt.
Nach Lecanu³⁾:

Borsäurer Kalk	26,35
Borsäures Natrium	13,44
Schwefelsaures Natrium	5,04
Chlornatrium	9,87
Erdiger Rückstand	10,70
Wasser	34,60

1) Nach Abzug von 3,17 Proc. Chlornatrium, 0,41 Proc. schwefelsaurem Natron und 0,39 Proc. schwefelsaurem Kalk berechnet.

2) Jahresber. d. Chem. Technol. 1868, S. 304.

3) Jahresber. d. Chem. 1853, S. 852.

Analysen desselben Minerals von Reichard²⁾ sind als unrichtig zu betrachten, weil derselbe durch einen Irrthum kein Natron darin gefunden hat.

Der Boronatrocalcit ist insofern von technischer Wichtigkeit, als er Rohmaterial zur fabrikmäßigen Darstellung des Borax ist und zu diesem Zwecke vielfach verwandt wird.

2. Boracit, borsäure Magnesia, 2(B₃Mg₃O₁₅) MgCl₂, mit Chlormagnesium chemisch verbundenes Mag-

1) Nach Abzug von 0,75 Proc. Gips und 2,09 Proc. Kochsalz berechnet.

2) Jahresber. d. Chem. 1858, S. 737.

nefiumsalz der Octoborsäure, kommt zu Lüneburg und zu Seeberg in Holstein vor und bildet schöne Krystalle des tesseralen Systems, die in Gips und Anhydrit eingewachsen sind. Beträchtliche Mengen von Boracit sind bei Sulfurlo, unweit der Stadt Panderma am Marmorasee entdeckt und werden gegenwärtig ausgebeutet¹⁾.

3. Staßfurtit, $2(B_3Mg_3O_{15})MgCl_2$. Gleich zusammengesetzt wie der Boracit, ist als eine in derben, mikrokrySTALLINISCHEN Massen auftretende Varietät desselben zu betrachten. Analysen desselben sind von Precht und Wittgen²⁾ ausgeführt. Er findet sich in den obersten Schichten des Steinsalzlagers der Staßfurter Mulde (Staßfurt, Leopoldshall, Westeregeln), in der sogenannten Carnallitregion und im Kainit in Form von zu kugelförmigen Massen vereinten, mikroskopischen Krystallen. Derselbe ist feinkörnig bis dicht, von ebenem oder splitterigem Bruch, von schneeweißer Farbe, der Kreide ähnlich, leicht in Säuren löslich und hat in der Regel Carnallit, seltener Tachhydrit kugelförmig oder in schaligen Absonderungen in sich aufgenommen (F. Bischof³⁾). Der Staßfurtit des Carnallitlagers hat 2,669 spec. Gew. und ist mitunter durch Eisenchlorür grün gefärbt, während der im Kainit vorkommende 2,570 spec. Gew. hat und mitunter von Eisenoxyd rötlich erscheint (Precht und Wittgen²⁾). Bei Westeregeln findet sich der Staßfurtit in Form von theils kleinen Kugeln, theils größeren ellipsoidischen Knollen von 0,25 m Längsdurchmesser und über 10 kg Gewicht (Dahsenius⁴⁾). Die durchschnittliche jährliche Förderung betrug nach Precht⁵⁾:

1861/1865	2 900 kg
1866/1870	16 000 "
1871/1875	17 000 "
1876/1880	84 000 "
1881	76 650 "
1882	79 500 "
1883	150 696 "

4. Pinnoit, $MgB_2O_4 + 3H_2O$, kommt in den höheren Schichten des Kainits zu Staßfurt, gewöhnlich mit weißem, erdigem Boracit verwachsen, vor. Die Knollen des Pinnoits zeigen beim Zerbrechen einen ziemlich ebenen, schwach schimmernden Bruch und ein oft etwas verstecktes Fasergefüge. Unter der Lupe erscheint er feinkörnig bis dicht. Seine Farbe ist meist schwefel- bis strohgelb, zuweilen pistaziengrün, und mitunter finden sich auch rötliche und graue Farbentöne. An der Oberfläche der Knollen zeigen sich sehr kleine, lebhaft glänzende, nicht tesserale Krystalle. Die Härte des Minerals ist 3 bis 4, sein spec. Gew. 2,27 (Staute⁶⁾).

5. Datholith, eine Verbindung von borsäurem Kalk mit Kalksilicat nach der Formel $B_2CaO_4 + Si_2CaO_5 + H_2O$, krystallisiert rhomboëdrisch und kommt derb und in grob- und feinkörnigen Aggregaten vor. Er findet sich zu Toggiana in Modena, Arendal in Norwegen, auf Ulöe bei Schweden, in Andreasberg am

Harz, in Tyrol und in Nordamerika, zu New-Jersey. Ein Mineral von derselben Zusammensetzung aber doppelt so hohem Wassergehalt ist als Botryolith bezeichnet.

6. Lüneburgit, von Röllner in den Salzlagern von Lüneburg entdeckt, borsäure und phosphorsäure Magnesia nach der Formel $(MgHPO_4)_2 \cdot B_2MgO_3 + 7H_2O$.

7. Tincal, Borax, $B_4Na_2O_7 + 10H_2O$, findet sich in Asien, in der Tartarei, in Thibet, auf Ceylon und bleibt beim Austrocknen von Seen, in deren Wasser er enthalten ist, zurück. Vormals waren diese Fundorte die einzigen, von denen der ganze Bedarf an Borax gedeckt wurde. In neuerer Zeit sind jedoch mächtige Lager von natürlichem Borax in der Sierra Nevada und in Californien entdeckt. Die dortige Production wurde 1878 auf 2 400 000 kg geschätzt. In Californien dehnen sich die Boraxlager südlich von Chon Chilla und Fresno und östlich des Küstenhöhenzuges aus. Die Fundorte in Nevada sind namentlich Mono, Yugo und San Bernardino [Sackville¹⁾, Robottom²⁾, Durand³⁾].

Eine mit dem Namen Pounza bezeichnete Varietät von ostindischem Borax wurde von Wohl⁴⁾ analysirt. Sie enthielt:

Borsäure	36,89 Proc.
Natron	16,48 "
Kieselsäure	0,05 "
Schwefelsäure	0,22 "
Chlor	0,17 "
Eisenoxyd	0,01 "
Thonerde	Spur "
Manganoxydul	Spur "
Kalk	0,24 "
Magnesia	0,19 "
Kali	0,01 "
Kohlensäure	Spur "
Wasser	44,65 "
Sand	0,78 "

Die sämmtlichen natürlich vorkommenden borsäuren Salze sind höchst wahrscheinlich als Verdampfungsrückstände von Meerwasser aufzufassen. Hiergegen spricht scheinbar die Unlöslichkeit der Boracite, Staßfurtite, Boronatrocaltite. Es ist jedoch sehr wohl denkbar, daß diese Verbindungen erst bei hohen Concentrationsgraden der Salzlösungen entstanden sind. So konnte Dieulaufait⁵⁾ das Vorkommen von borsäuren Salzen in der letzten Mutterlauge des in den Salzgärten concentrirten Meerwassers, welche eine fast gesättigte Lösung von Chlormagnesium bildet, nachweisen. Ebenso spricht hierfür das regelmäßige Vorkommen des Boracits und des Staßfurtits in den höchsten Schichten der Kalisalzlager. Eine vulcanische Bildung dieser Salze, welche von F. Bischof für wahrscheinlich gehalten wird, anzunehmen, ist schon aus dem Grunde nicht zulässig, weil die Boracite zc. sich inmitten von gewässerten Salzen, wie Carnallit zc., finden.

Außer in diesen Salzen kommt die Borsäure im freien Zustande vor und zwar theils als Sublimat in

¹⁾ Jahresber. d. chem. Technol. 1876, S. 517.

²⁾ Ber. chem. Ges. 14, 2134.

³⁾ Die Steinsalzwerke bei Staßfurt (Halle 1864), S. 37.

⁴⁾ Die Bildung der Steinsalzlager und ihrer Mutterlauge (Halle 1877), S. 121.

⁵⁾ Jahresber. d. chem. Technol. 1882, S. 309.

⁶⁾ Ber. chem. Ges. 17, 1584.

¹⁾ Jahresber. d. chem. Technol. 1885, S. 344.

²⁾ Jahresber. d. chem. Technol. 1876, S. 517.

³⁾ Jahresber. d. chem. Technol. 1878, S. 418.

⁴⁾ Jahresber. d. chem. Technol. 1871, S. 322.

⁵⁾ Ann. Chim. Phys. [5] 12, 318.

den Kratern einiger Vulcane, in größter Menge jedoch in Dampfausströmungen, die im ehemaligen Großherzogthum Toscana zwischen Volterra und Massa maritima aus dem zerklüfteten Gestein hervorbrechen und Soffioni genannt werden. Ähnliche Soffionen sind in Californien entdeckt. Außerdem findet sich Borsäure in den Fumarolen des Vulcans der Insel Vulcano [Balzer¹⁾, Schiff²⁾]. Sie wird dort technisch genutzt, doch beträgt die jährliche Ausbeute nur 4000 kg. Ein an Borsäure reiches Wasser führt ein See bei Monterotonde.

Darstellung. Man erhält die normale Monoborsäure, oder die krystallisirte Borsäure, in reinem Zustande, wenn man Borax in heißem Wasser löst und zu der siedenden Flüssigkeit so lange Chlorwasserstoffsäure fügt, bis blaues Lackmuspapier die charakteristische zwiebelrothe Färbung zeigt. Nach dem Erkalten schießt die Säure in kleinen schuppenförmigen Krystallen an. Diese werden auf einen Trichter gebracht, um die Mutterlauge, welche Chlornatrium enthält, ablaufen zu lassen, mit kaltem Wasser gewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisirt. Die so gereinigte Säure wird nochmals mit destillirtem Wasser gewaschen und getrocknet. Aus der zweiten Mutterlauge kann man durch Verdampfen noch eine geringe Menge Krystalle erhalten; man thut aber besser, sie zurückzustellen und sie bei der nächsten Operation statt Wasser zum Auflösen des Borax zu gebrauchen. Die Borsäure ist sehr geneigt, eine Spur der zu ihrer Abscheidung angewandten Säure zurückzuhalten. Man kann sie aber von Chlorwasserstoffsäure befreien, wenn man sie bis auf 120° erhitzt; Schwefelsäure läßt sich nur durch Schmelzen bei Rothglühhitze entfernen.

Eigenschaften. Die krystallisirte Säure löst sich in 30 Th. kaltem und ungefähr 3 Th. siedendem Wasser. Die letztere Lösung scheidet sie beim Erkalten in perlglänzenden, schuppenförmigen Krystallen ab. Sie ist in Alkohol löslich und ertheilt der Flamme desselben eine schöne grüne Farbe; desgleichen löslich in verschiedenen Mineralsäuren, namentlich in Schwefelsäure. Sie hat einen schwachen Geschmack, färbt Lackmus kaum roth, ähnlich wie die Kohlensäure, ertheilt dem Curcumapapier aber eine braune Farbe, wie die Alkalien. Ihr specifisches Gewicht ist nach Kirwan 1,48, nach neueren Untersuchungen von Ditte³⁾ ist es bei

0°	1,5463
12°	1,5172
14°	1,5128
60°	1,4165
80°	1,3828

Hiernach sind die Ausdehnungscoefficienten zwischen 12 und 60° und zwischen 12 und 80°:

$$\begin{aligned} \Delta \frac{\rho}{\rho} &= 0,0015429 \\ \Delta \frac{\rho}{\rho} &= 0,0014785 \end{aligned}$$

Die vollkommen reine Säure schießt beim langsamen Erkalten in prismatischen Krystallen an.

In wässerigen Lösungen ist die Borsäure leicht verdampfbar, beim Sieden derselben verflüchtigt sich ein großer Theil der Säure mit den Wasserdämpfen, saure Lösungen können daher bei quantitativen Bestimmungen nicht durch Verdunstung concentrirt werden.

Ein Liter Wasser löst nach Ditte bei

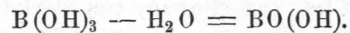
	B(OH) ₃	B ₂ O ₃
0°	19,47 g	11,00 g
12°	29,20 "	16,50 "
20°	39,92 "	22,49 "
40°	69,91 "	39,50 "
62°	114,16 "	64,50 "
80°	168,15 "	95,00 "
102°	291,16 "	164,50 "

Die wässerigen Lösungen der Borsäure zeigen nur schwach saure Eigenschaften, sie neutralisiren die freien Alkalien, zerlegen kohlen-saure Salze unter Bildung verschiedener borsaurer Salze, andere Salze vermögen sie aber nicht zu zerlegen; fast jede andere Säure scheidet dagegen die Borsäure aus ihren Verbindungen ab.

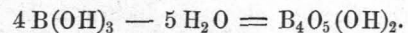
Die krystallisirte Säure entspricht in ihrer Zusammensetzung der Formel B(OH)₃. Danach ergiebt sich folgende procentische Zusammenfassung:

	Atomzahl	Atomgewicht	Procentisch
Bor	1	11	17,74
Wasserstoff	3	3	4,84
Sauerstoff	3	48	77,42
Krystallisirte Borsäure		62	100,00

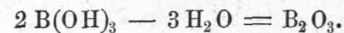
Trocknet man die krystallisirte Säure bei 100°, so findet Anhydridbildung statt, es bleibt dabei das erste Anhydrid der Monoborsäure zurück:



Erhält man die krystallisirte Säure bei einer Temperatur von 140 bis 160°, so geht sie in das zweite Anhydrid der Tetraborsäure über:



Erhitzt man die Säure zum Glühen, so schmilzt sie und verwandelt sich in das Anhydrid der Viborsäure:



In allen seinen Eigenschaften ist dies letzte Anhydrid der Borsäure wesentlich verschieden von der krystallisirten Säure. Es ist bei Rothgluth nicht flüchtig, es verdampft erst bei heftiger Weißgluth. Die geschmolzene Masse erstarrt zu einem durchsichtigen Glase. Das specifische Gewicht der geschmolzenen Säure ist nach Ditte bei

0°	1,8766
12°	1,8476
80°	1,6988

Daher der Ausdehnungscoefficient

$$\Delta \frac{\rho}{\rho} = 0,0013086$$

Die Härte der geschmolzenen Säure ist 4 bis 5. Durch rasches Abkühlen härtet sie sich mit großer Leichtigkeit und verhält sich in diesem Zustande gegen polarisirtes Licht genau wie gehärtetes Glas (B. de Luyne¹⁾). Bei Rothgluth löst das Anhydrid die meisten

¹⁾ Chem. Gef. Ber. 7, 1742.

²⁾ Chem. Gef. Ber. 11, 347.

³⁾ Ann. Chim. Phys. [5] 13, 67.

¹⁾ Chem. Gef. Ber. 8, 1191.

Metalloxyde zu charakteristisch gefärbten Gläsern. Bei Rothgluth zerlegt es fast alle Salze, treibt alle flüchtigen Säuren, meist unter Zerlegung derselben, aus, Chloride werden bei Gegenwart von Wasserdampf in borsaure Salze und entweichende Chlorwasserstoffsäure zerlegt; im trockenen Zustande lassen sie sich jedoch unzerlegt mit wasserfreier Borsäure zusammenschmelzen. Während die krystallisirte Säure, wie oben erwähnt, nur äußerst schwach saure Eigenschaften hat, ist das Anhydrid eine der stärksten Säuren, wodurch die Borsäuren in ihren Eigenschaften mit den Kieselsäuren, mit denen sie überhaupt die größten Analogien zeigen, vollkommen übereinstimmen. Beim Glühen mit Kalium, Natrium, Aluminium wird das Anhydrid zu Bor reducirt, beim Schmelzen mit Kohle findet keine Reduction statt. In Berührung mit Wasser geht das Anhydrid in die gewöhnliche Borsäure über, es absorbiert schon Wasser aus feuchter Luft und verliert dabei seine glasige Beschaffenheit, wird undurchsichtig und krystallinisch.

Vermischt man 1 Th. fein gepulverte, geschmolzene Borsäure mit 2 Th. Wasser, so bläht die Masse sich bedeutend auf und geht in gewöhnliche Borsäure über. Dabei tritt lebhaftere Wärmeentwicklung ein. Die krystallisirte Säure $B(OH)_3$ löst sich in Wasser unter Wärmebindung; die dabei erfolgende Wärmetönung beträgt — 3186,7 Cal.; beim Uebergang von 1 Mol. Anhydrid, B_2O_3 , in 2 Mol. festes Hydrat, $B(OH)_3$, beträgt die Wärmeentwicklung + 12509,4 Cal.¹⁾ (Ditte).

Gewinnung. A. Aus den Soffionen Toscanas. Die Anstalten zur Gewinnung der Borsäure bieten, nach Payen, dem Beobachter vieles Interesse dar. Sie liegen auf einem etwas abhängigen Boden, der fortwährend Ströme von Gasen und Dämpfen ausstößt. Diese brechen aus kleinen Seen hervor, schleudern die Wassermasse strahlenförmig in die Höhe und entweichen als weiße Wolken in die Atmosphäre. Am Fuße der Hügel liegen die Fabriken in geringen Entfernungen von einander. Dort sieht man weder Maschinen, weder Feuer noch Rohmaterialien, und dennoch herrscht die größte Thätigkeit. Millionen Liter Wasser werden verdampft und jährlich mehr als zwei Millionen Kilogramm Borsäure daselbst erzeugt. Die Dampfausströmungen, Soffioni oder Fumarolen genannt, liefern alles zur Fabrication Erforderliche. Man braucht ihnen nur eine bestimmte Richtung vorzuschreiben, um von den einen die rohe Lösung der Borsäure zu erhalten, während andere die Wärme zur Verdampfung derselben geben.

Ein anderer Forscher, Sir John Bowring, sagt:

Die Borsäure-Lagunen Toscanas sind einzig in ihrer Art in Europa, wenn nicht in der ganzen Welt. Ihr Erzeugniß ist für viele Länder von der größten Wichtigkeit geworden. Sie sind über eine Oberfläche von ungefähr 20 km Länge und Breite ausgebreitet und bieten dem Auge des Zuschauers schon aus weiter Ferne Dampfswolken dar, deren Intensität je nach dem Wetter und der Jahreszeit variirt, und die sich weit über die umliegenden Berge verbreiten.

¹⁾ Die hier angeführten Wärmen sind in gewöhnlichen kleinen Calorien ausgedrückt (vergl. S. 717).

Wenn man sich den Lagunen nähert, scheint die Erde Wasser, wie aus Vulcanen verschiedener Größe, auszuwerfen. Der Boden besteht abwechselnd aus Sand, Kreide, Mergel und Kalkstein. In der unmittelbaren Nähe ist die Hitze unerträglich. Man wird von dem Dampfe, welcher der Luft einen eigenthümlichen, schwefelartigen Geruch ertheilt, durchnäßt. Die ganze Gegend scheint in einer gewaltigen Revolution zu sein: der tobende Ausbruch des kochenden Wasserstromes, der zerrissene und zerwühlte Boden, die Dampfswolken, die nasse und riechende Luft, der Fall des Wassers über schwarze und vereinzelte Felsen!

Der Grund, welcher unter den Füßen brennt und zittert, ist mit herrlichen Krystallisationen von Schwefel und anderen Sublimaten und Auswitterungen bedeckt. Der Monte Cerboli besteht aus einem schwarzen Mergel, der mit Kalkstein durchsetzt ist, und erhält dadurch aus der Ferne das Ansehen des gestreiften Marmors. Die Bauern der Gegend betrachteten früher diesen Ort als den Eingang der Hölle: ein Aberglaube, der wahrscheinlich aus sehr alten Zeiten her stammt. Die bedeutendste der Lagunen heißt noch heute Monte Cerboli — Mons Cerberi. — Nur Wenige wagen sich dem Orte zu nähern, ohne den Schutz der Jungfrau anzurufen und ohne an ihren Rosenkränzen ihre Gebete zu zählen.

Genauere geologische Nachrichten über die Gegend der Borsäure-Erhalationen sind von Schmidt¹⁾ in Dorpat mitgetheilt. Derselbe beschreibt sie folgendermaßen:

Die toscanischen Borsäurefumarolen von Monte Cerboli, bei Pomarance beginnend, bezeichnen als geologische Wegweiser eine Reihe von Durchbrüchen des Serpentin (Gabbro in der Landessprache; unter diesem Namen versteht man dort sowohl den Euphotit wie den Serpentin, es ist jedoch letzterer, welcher dort auftritt) durch einen den oberen Kreideschichten angehörenden, häufig stark dolomitischen Alpeninen-Kalk. Bereits zwei Meilen südlich von Pontedera, der Eisenbahnstation zwischen Florenz und Pisa, beginnt im Crathale das Auftreten des Gipses, der, ein Terrain von über 10 Quadratmeilen bedeckend, theils mit dolomitischem Thone, dem des Salzkammerguts ähnlich, wechsellagert, theils in den reinsten Blöcken letzterem eingebettet vorkommt. Mehrere reiche Salzquellen, durch Röhrenleitungen zum Sudhause im Thale der Cecina, auf halbem Wege zwischen Volterra und Pomarance sammengeleitet, bezeugen auch hier den wahrscheinlichen genetischen Causalneus der bekannten halurgischen Trias: Dolomit, Gips und Kochsalz.

Das ganze Terrain, wenige Miglien südlich von Pontedera, bildet ein steriles, welliges, von der Era und der Cecina mit ihren Nebenflüssen vielfach zerrissenes Gipsthonplateau mit höchst spärlicher Vegetation, baumlos und wasserarm, bis kurz vor Volterra der Weg sich rasch in vielen Schneckenwindungen als vortreffliche Kunststraße bergan windet und den reich bebauten fruchtbaren Abhang als Dase inmitten dieser Wüstenei übersehen läßt. Ungefähr 1½ Meilen vor Pomarance tritt ein hellgelber poröser Kalktuff auf, der gleich hinter

¹⁾ Annales Chem. 98, 271; 102, 190.

diesem Orte, zwei Miglien von Monte Cerboli, zuerst von dichtem, leicht verwitterndem Serpentin als Massen-eruption durchbrochen wird.

In der den Lagoni der Pomarance zunächst liegenden Fabrik von Monte Cerboli reiht sich ein Bassin an das andere, Form und Größe sind verschieden, je nachdem die Fumarolen selbst hier oder dort massenhafter hervorbrechen. Ein kleiner hineingeleiteter Bach dient zur Füllung; sie sind in fortwährendem wallendem Sieden, 1 bis 0,5 m hohen Sprudeln, gewaltige Dampfwolken bildend, die indeß nur verhältnißmäßig unbedeutend nach Schwefelwasserstoff riechen. Das ganze Terrain ist durch und durch zerfressen, von Sublimationen und Incrustationen gebildet, hier schöne Schwefelkristalle in lockeren Drusen, dort schneeweißes schwefelsaures Ammonium als Sublimation, hier borsaures Ammonium, Larderellit, dort borsaure Talkerde und Eisenoxyd.

Die Lagunen werden erst seit Anfang dieses Jahrhunderts ausgebeutet, und namentlich erst, seitdem sie Besitzthum des französischen Kaufmanns, später Grafen Lardereel geworden sind. Die Fabrikation bot anfangs viele Schwierigkeiten dar, die hauptsächlich in dem gänzlichen Mangel an Brennmaterialien beruhten. Sie wurde erst lucrativ, als Lardereel die Dampfwärme zur Concentration der Lösungen benutzte.

In neuerer Zeit beschränkt man sich nicht mehr auf die Benutzung der natürlichen Soffionen, sondern sucht durch Bohrlöcher künstlich Dampfströme zu gewinnen. Die Tiefe dieser Bohrlöcher ist sehr verschieden. Oft wird 15 bis 20 m unter Tag schon ein mächtiger Dampfstrahl erhoben; doch die meisten und ergiebigsten Bohrlöcher sind 50 bis 100 m tief. Das tiefste Bohrlöch ist der Foro Pietro auf den Lagoni dell' Eravalo mit 168 m Tiefe; der demselben entströmende Dampf hat eine Temperatur von 145° C. Die Bohrlöcher führen theils trockenen Dampf, theils Dampf und Wasser, von denen letzteres mitunter so reich an Vorsäure ist, daß es unmittelbar zur Verdampfung kommen kann. Der Gehalt der Bohrlöcher-Wasser ist sehr wechselnd, so ergaben vier verschiedene derselben im Liter nach Kurz¹⁾:

	Gesamtrückstand	Vorsäure	Schwefelsaures Ammonium
1	2,880 g	1,526 g	0,078 g
2	6,600 "	5,005 "	0,284 "
3	7,250 "	4,930 "	0,885 "
4	0,936 "	0,230 "	0,020 "

Payen²⁾ hat die Dämpfe einer Untersuchung unterworfen und folgendes Resultat erhalten:

Die nicht verdichtbaren Gase bestehen aus:

Kohlensäure	57,30
Stickstoff	34,81
Sauerstoff	6,57
Schwefelwasserstoff	1,32
	100,00

Die verdichtbaren Theile und die Substanzen, welche mechanisch von den Dampfströmen fortgerissen werden, variiren sehr. Sie enthalten außer Wasser gewöhnlich Thon, Gips, Ammoniak, Thonerde, Eisen, Chlornwasserstoffsäure und organische Substanzen, deren Geruch an

den erinnert, welchen man häufig am Ufer des Meeres wahrnimmt. Sie scheiden Schwefel in allen Spalten und Klüften, die sie durchströmen, ab. Die Temperatur der Gase variirt von 96 bis 100°.

Die Säure läßt sich nach Payen nicht durch Verdichtung der Dämpfe gewinnen. Um sie zu erhalten, ist es unbedingt erforderlich, daß die Mündungen der Soffioni in den Lagunen oder Wasserbehältern befindlich seien. Man hat häufig bemerkt, daß ein Theil des Wassers plötzlich verschluckt und später durch die Dämpfe wieder in die Höhe geschleudert worden. Die Ursache der Gasausströmungen und die hohe Temperatur scheint seit Jahrhunderten unverändert geblieben zu sein, während die Erzeugung oder wenigstens die Zutageförderung der Vorsäure von dem Eintreten des Wassers abhängig zu sein scheint.

Durch Beobachtungen von Schmidt ist manches Irrthümliche in den älteren Angaben Payen's nachgewiesen. Vorsäure ist fertig gebildet in den gasförmigen Ausströmungen enthalten, die sorgfältig verdichteten Wasserdämpfe liefern bedeutende Mengen von Vorsäure, deren Quantität er auf 0,1 Proc. der aus den Gasen und Dämpfen verdichteten Flüssigkeit berechnet. Ferner besteht nach Schmidt das Gasgemenge hauptsächlich aus Kohlensäure neben wenig Schwefelwasserstoff, der Sauerstoff fehlt aber entweder ganz oder ist nur in sehr geringen Mengen vorhanden, ebenso hält Schmidt den von Payen gefundenen Stickstoffgehalt für zu hoch und nimmt an, daß letzterem bei der Sammlung der Gase Luft in den Apparat gedrungen sei.

Das Vorkommen der Vorsäure in den Soffionen ist auf sehr verschiedene Weise zu erklären versucht worden.

Nach Dumas¹⁾ entsteht die Vorsäure, indem er annimmt, daß sich in der Tiefe ein Lager von Schwefelbor befinde. Wenn dieses mit Seewasser in Berührung kommt, so wird eine heftige Reaction entstehen, deren Folge eine außerordentliche Temperaturerhöhung, die Bildung von Vorsäure, Schwefelwasserstoff, Chlornwasserstoffsäure — durch Zersetzung des Kochsalzes durch Vorsäure — und Ammoniak, aus organischen Substanzen, sein würde. Wenn die Zersetzung in der Nähe von Kalkstein stattfände, so würde die Vorsäure, indem sie von Wasser und Dampf fortgerissen würde, auf den kohlen-sauren Kalk wirken, wodurch sich eine Quantität Kohlensäure den übrigen Gasen hinzugesellen würde. In gewissen Entfernungen wird die Vorsäure abgelagert werden; der Strom wird sie mit sich fortführen, sobald Wasser aus den Lagunen bis zu diesem Punkte gelangt, oder sonst immer mehr Säure absetzen. Die im Seewasser enthaltene Luft oxydirt einen Theil des Schwefelwasserstoffs und bildet Schwefelsäure, die sich mit Kalk, Ammoniak, Thonerde und Eisen zu den entsprechenden Salzen vereinigt. Der Kalk wird aus dem Kalkstein, das Ammoniak aus den Dämpfen, die Thonerde und das Eisenoxyd aus dem Thon aufgenommen. Die Entstehung dieser verschiedenen Salze, die fortwährend vom Wasser fortgeführt werden, erklärt die Zerissenheit und die Zerstörung des Bodens. Die Abscheidung des

¹⁾ Polyt. Journ. 212, 493.

²⁾ Annal. Chim. Phys. [3] 1, 247 ff.

¹⁾ Pogg. Annal. 57, 604.

Schwefels geschieht durch eine unvollkommene Drydation des Schwefelwasserstoffs.

Das constante Auftreten von großen Mengen von Ammoniak deutet nach Wöhler und Deville¹⁾ auf die Anwesenheit von Borstickstoff, welcher durch die heißen Dämpfe zerlegt wird und Borsäure neben Ammoniak liefert. Die Annahme der Existenz eines solchen Lagers von Borstickstoff hat jedenfalls ebenso viel und ebenso wenig Berechtigung, als die von Anhäufungen von Schwefelbor. Wahrscheinlicher ist es, daß der Ursprung der Borsäure auf das nachgewiesene Vorkommen borsaurer Salze in den von den Dampferuptionen durchbrochenen Gesteinen zurückzuführen ist. So nahm zuerst G. Bischof an, daß borsaurer Kalk oder borsaurer Magnesia durch den Wasserdampf, unter gleichzeitiger Mitwirkung von Kohlensäure und Salmiak, dessen Vorkommen in vulcanischen Eruptionen bekannt ist (Volley²⁾), bewirkt werde. Es wird diese Erklärung um so wahrscheinlicher, als Schmidt in den Serpentin und Kalksteinen der dortigen Gegend Borsäure gefunden hat und da es jetzt bekannt ist, daß in Steinsalzlagern (Staßfurt) nicht unbeträchtliche Mengen borsaurer Salze austreten. Da das Tiefstliegende der dortigen Gegend zweifelsohne Steinsalz ist, so ist es wohl am wahrscheinlichsten, wenn man das Vorkommen der Borsäure in den Soffionen auf die borsaurigen Salze des Steinsalzes zurückführt, da der Borsäuregehalt der dortigen Serpentine und Kalksteine möglicher Weise durch Infiltration in dieselben gelangt sein kann. Schwarzenberg³⁾ hält es für wahrscheinlich, daß die Steinsalzlager von Toscana durch vulcanische Thätigkeit im glühenden Zustande sich befinden, daß Meerwasser in dieselben eindringe, in Dampf verwandelt werde und aus borsaurigen Salzen Borsäure hinwegführe; Ammoniak würde sich aus den organischen Substanzen des Meerwassers, Schwefelwasserstoff durch die Zerlegung schwefelsaurer Salze oder aus Schwefeleisen bilden.

Ähnlicher Ansicht ist Dieulafait⁴⁾. Der Ursprung der Borsäure ist in den an Chlormagnesium reichen Schichten von Steinsalzlagern, welche Boracite eingeschlossen enthalten, zu suchen. Wenn in solche Lager Oberflächen-Wasser, welches durch vulcanische Thätigkeit erhitzt ist, eindringt, so findet Zerlegung des Chlormagnesiums unter Freiwerden von Chlorwasserstoff statt. Die so gebildete Chlorwasserstoffsäure zerlegt die Boracite, deren frei gewordene Borsäure durch den Dampfstrom fortgeführt wird.

Diesen Annahmen widerspricht Bechi⁵⁾. Derselbe hat trotz vielfacher Nachforschung und vieler Bohrversuche nie nur irgendwie erhebliche Mengen von borsaurigen Salzen in den Maremmen auffinden können. Dagegen ist der ophiolitische Serpentin, dessen Kette in Mittelitalien mit der Rängenausdehnung der Soffioni parallel läuft, beständig borsäurehaltig. Diese Säure findet sich darin wahrscheinlich als Magnesiumborosilicat. Außer-

dem enthält das Gestein Schwefelkies, Kalkopyrit und etwa 0,1 pro Mille Stickstoff. Wird das Gestein in einem Kohlensäure enthaltenden Dampfstrom auf 300° erhitzt, so findet sich in den entweichenden Dämpfen Borsäure, Ammoniak, Schwefelwasserstoff. Bechi glaubt daher, daß die Annahme einer sehr langsamen Zerlegung der Serpentine durch Wasserdampf, die zur Erklärung der Phänomene der Borsäure-Soffioni angemessenste Hypothese abgäbe.

Zur Gewinnung der Borsäure legt man über den Spalten, denen die Dämpfe entströmen, wasserdichte Bassins (Lagunen, Lagoni) an und leitet in das am höchsten liegende aus einer benachbarten Quelle Wasser. Fig. 496 wird die Einrichtung verdeutlichen. Nachdem die Flüssigkeit 24 Stunden lang in der Lagune A den Dämpfen ausgesetzt gewesen ist, öffnet man das Rohr O, läßt den Inhalt von A nach B fließen und füllt die erstere mit frischem Wasser. In B nimmt die Lösung während der folgenden 24 Stunden eine neue Menge Säure auf. Von dort gelangt sie nach C und D und, nachdem sie alle vier Lagunen passiert hat, in die Cisterne E. In dieser bleibt sie stehen, um sich zu klären. Der größte Theil der mechanisch mit fortgerissenen Substanzen lagert sich im Laufe von 24 Stunden ab. Um die Lösung aber so rein wie möglich zu erhalten, bringt man sie in ein zweites Klärgefäß F, wo sich der Rest des Thons u. s. w. absetzt. Der Gehalt dieser Flüssigkeit ist auf den einzelnen Werken ein sehr verschiedener, so fand Kurz¹⁾ in einem Liter des möglichst angeereicherten Lagunenwassers;

	Gesamtrückstand	Borsäure	Schwefelsaures Ammonium
Castelnuovo	8,565 g	4,154 g	1,695 g
Larderello	6,720 "	4,032 "	0,760 "
Lagoni di Monterotondo:			
a) der höchst gelegenen Lagune	2,005 "	1,100 "	0,253 "
b) der tiefst gelegenen Lagune	22,575 "	19,300 "	0,587 "

Die sehr geringhaltigen Flüssigkeiten werden durch Verdampfung concentrirt. Hierzu bedient man sich verschiedener Vorrichtungen. Die ältere besteht aus einem System von 16 in zwei Reihen von je 8 Stück terrassenförmig aufgestellter Bleipfannen von 3 m Länge und Breite und 33 cm Tiefe, welche auf hölzernen Trägern so aufgestellt sind, daß ihr Boden die Decke eines sich unter dem ganzen System hinziehenden, in Cement gemauerten Canales bildet. Unter die tiefste Pfanne jedes Systems wird der Dampf einer Soffione geleitet, dieser giebt seine Wärme an den Inhalt der Pfannen ab, der dadurch so weit erhitzt wird, daß die Flüssigkeit in der untersten Pfanne eine Temperatur von 80° erhält, während die der obersten 60° warm wird. Es findet dadurch eine lebhafte Verdunstung statt. Der Betrieb wird so geleitet, daß man die concentrirter werdenden Flüssigkeiten aus den oberen Pfannen mittelst eines Hebbers in die tieferen abläßt und die oberen mit frischer Flüssigkeit füllt, so daß die letzte Pfanne nach Ablauf einer gewissen Zeit krystallisationsfähige Lösung enthält.

¹⁾ Annal. Chem. 105, 71.

²⁾ Annal. Chem. 68, 122.

³⁾ Technologie d. chem. Producte (Braunschweig 1865), S. 38.

⁴⁾ Annal. Chim. Phys. [5] 12, 318.

⁵⁾ Ber. chem. Ges. 11, 1690.

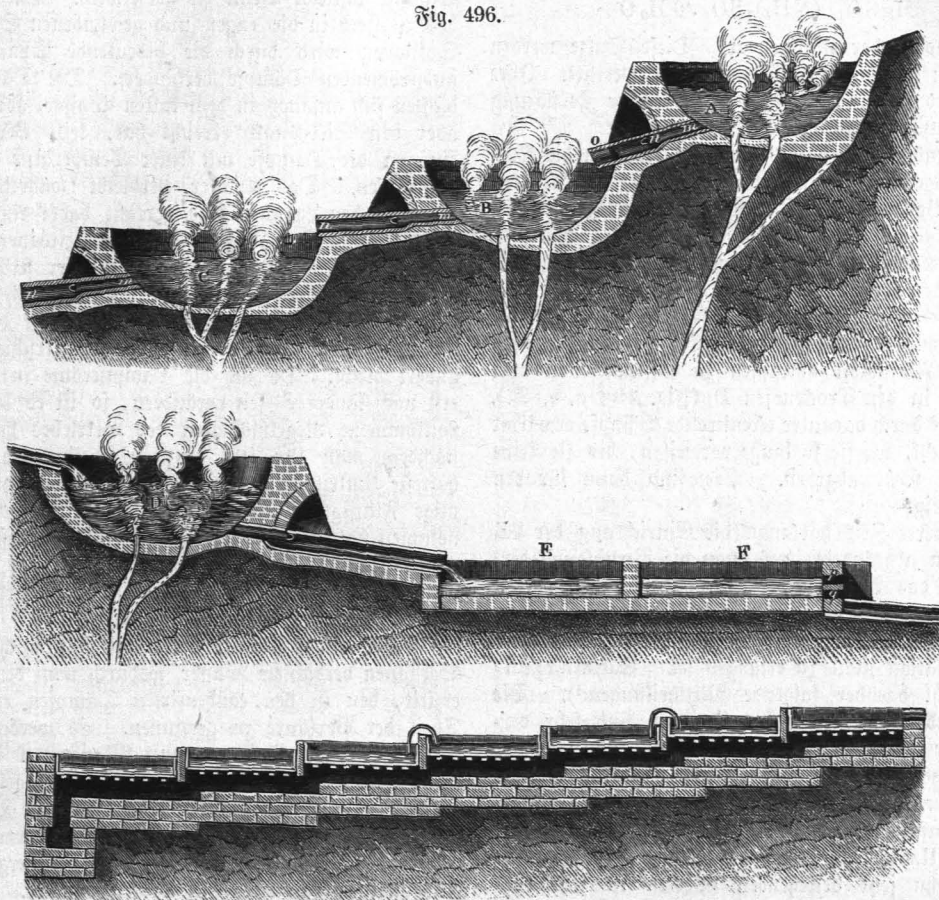
¹⁾ Polyt. Journ. 212, 500.

In diese letzte Pfanne giebt man vor dem letzten Auffüllen die Mutterlauge früherer Krystallisationen, um diese mit aufzuarbeiten. Das in dem Heizcanale verdichtete Wasser dient zum Auffüllen der Lagunen. In

Larderel's Fabriken waren 30 solcher Verdampfsysteme, also 480 Pfannen im Betrieb.

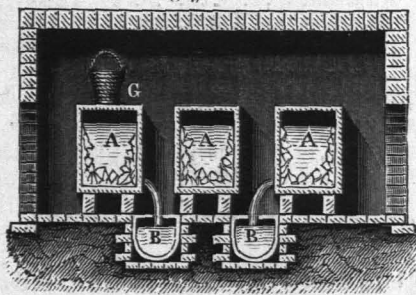
Diese Systeme von kleinen Pfannen werden, nach Schwarzenberg, beseitigt und durch je eine große

Fig. 496.



Pfanne von 125 m Länge, 2 1/2 m Breite und 20 cm Tiefe ersetzt; statt der hölzernen Träger verwendet man eiserne Schienen, wodurch die von dem Dampfe berührte Bodenfläche der Pfanne vergrößert wird, da die

Fig. 497

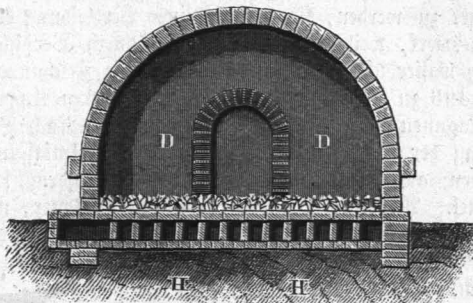


Eisenschienen weniger Raum erfordern, als die Holzträger. Um zu vermeiden, daß die Flüssigkeiten von verschiedener Concentration sich vermischen, sind in den Pfannen in ihren Querschnitten Bleistreifen eingelöthet, wodurch jede große Pfanne in eine entsprechende Anzahl

Mospratt, Chemie, bearb. v. Stohmann u. Kerl. I.

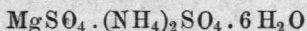
von kleineren, die unter sich durch in den Bleistreifen angebrachte Oeffnungen communiciren, getheilt wird. Dasselbe, unter gleichzeitiger Vergrößerung der Heizfläche, erreicht man dadurch, daß man die Pfannen

Fig. 498.



ganz flach macht, ihrem Boden eine gewellte Form giebt und sie schwach geneigt aufstellt. Die oben ununterbrochen zugelassene Flüssigkeit concentrirt sich in dem Maße, wie sie zum tiefsten Punkte kommt und hat hier

eine Dichte von 1,070 bis 1,080, bei welcher sie kry-
stallisirt. Während der Verdampfung scheidet sich, in dem
Maße wie die Dichte der Flüssigkeit zunimmt, Gips
und schwefelsaures Magnesium-Ammonium



auf dem Boden der Pfannen ab. Diese Salze werden
auf einigen Werken als Düngstoffe verwerthet. Ihre
Ablösung vom Pfannenboden trägt sehr zur Zerstörung
der Verdampfapparate bei.

Die genügend verdampfte Lösung wird in die Kry-
stallisationsgefäße gebracht und setzt darin den größten
Theil der Vorsäure ab. Die Kristallisationsgefäße sind
hölzerne Bottiche von 1 m Höhe und 0,75 m Weite.

Nach beendigter Kristallisation läßt man die Mutter-
lange aus den Kristallisiergefäßen A (Fig. 497 a. v. S.)
in die daneben stehenden Bottiche B ab und bringt die
schuppenförmigen Kristalle in Körbe G, um die noch
anhängende Flüssigkeit abtropfen zu lassen. Von dort
werden sie in den Trockenofen D (Fig. 498 a. v. S.),
der ebenfalls durch darunter circulirende Dämpfe erwärmt
wird, gebracht, wo sie so lange verweilen, bis sie keine
Feuchtigkeit mehr abgeben. Sie sind dann für den
Verkauf fertig.

In neuerer Zeit hat man die Einrichtung der La-
gunen dahin abgeändert, daß man die Verbindung der-
selben und das Ablassen des Wassers aus den oberen
in die unteren ganz aufgegeben hat, da man gefunden
hat, daß eine wesentliche Anreicherung des Wassers durch
diese Circulation nicht zu erlangen sei. Schwarz-
berg macht darüber folgende Mittheilungen¹⁾. Die
Formen und Dimensionen der Lagunen sind sehr ver-
schieden, sie richten sich nach der Zahl und Lage der
Dampfströme, welche in einem Einfang zusammengefaßt
werden können. Die größeren, welche bis zu 15 Dampf-
ströme umfassen, haben etwa 100, die kleineren nur
30 m im Umfange. Auch die Anzahl der Lagunen
auf den zehn jetzt bestehenden Werken ist sehr ver-
schieden und beträgt je 10 bis 35. Bei der Herstellung
der Lagunen bedeckt man zunächst die Mündungen der
einzufassenden Soffionen mit hölzernen Schloten von
gehöriger Weite, durch welche die Dampfströme in die
Höhe geleitet werden, um das Arbeiten in deren Nähe
möglich zu machen. Darauf führt man die nöthigen
Erdarbeiten aus. Die Sohle der Lagunen braucht nur
geeignet zu werden, sie bedarf keiner Bekleidung durch
Mauerwerk, weil das Gebirge bald durch Verschlammung
wasserdicht wird (hiernach wäre die Zeichnung in
Fig. 496 zu berichtigen, welche nach früheren Angaben
die Lagunen ganz ausgemauert darstellt). Nach Voll-
endung der Erdarbeiten errichtet man die Umfassung-
mauern aus Bruchsteinen und gutem hydraulischen
Mörtel. An einer Stelle der Umfassungsmauer, nahe
über dem Boden der Lagune, mauert man ein hölzernes
Rohr ein, um durch dieses die Flüssigkeit ablassen zu
können.

Nach Erhärtung des Mörtels kann der Betrieb be-
ginnen. Die hölzernen Schlotte werden herausgenommen,

die Lagune wird bis zur Höhe von 2 m mit Wasser
gefüllt. Diese Höhe darf nicht überschritten werden,
weil die Soffionen sich leicht einen fremden Ausweg
bahnen, wenn die Wassersäule zu hoch, der auf dem
Dampfe lastende Druck zu groß wird. Das Abfließen
des Wassers in die engen und gewundenen Spalten der
Soffionen wird durch die bedeutende Spannung der
ausströmenden Dämpfe verhindert. Die Dämpfe ver-
dichten sich anfangs in dem kalten Wasser, sobald dieses
aber den Siedepunkt erreicht hat, tritt Verdampfung
ein, da die Dämpfe mit einer Temperatur von 120°
einströmen. Das Wasser verbleibt während einiger
Tage in den Lagunen und erreicht dabei einen Gehalt
von etwa 1/2 Proc. Vorsäure. Die Zeitdauer, während
welcher man die Dämpfe in das Wasser strömen läßt,
ist bei den verschiedenen Lagunen nicht gleich, für jede
einzelne ist sie aber gleichmäßig, so lange die Stärke
der Soffionen und die Höhe der Wasserschicht unver-
ändert bleibt. Da sich die Dampfströme in der Regel
erst nach längerer Zeit verändern, so ist es leicht, eine
vollkommene Regelmäßigkeit des Betriebes herzustellen,
nachdem man für jede einzelne Lagune die vortheil-
hafteste Umtriebszeit ermittelt hat. Sobald die schlammige
Flüssigkeit die nöthige Menge Vorsäure aufge-
nommen hat, wird sie durch das in die Umfassungswand
eingelassene Rohr in ein Klärbassin geleitet, um alle
Trübung abzusetzen. Die Lagune wird sofort nach der
Entleerung mit frischem Wasser gefüllt.

Statt reinen Wassers verwendet man auch das aus
Soffionen verdichtete Wasser, wodurch man den Vortheil
erzielt, den in den condensirten Dämpfen enthaltenen
Theil der Vorsäure zu gewinnen. Es werden zu dem
Behufe einzelne Soffionen mit Mauerwerk überwölbt,
in diese Wölbung wird ein langes Rohr eingesetzt, durch
welches die Dämpfe passiren und durch die Verührung
mit der umgebenden kälteren Luft ihre Wärme abgeben
und condensirt werden. Die dabei niedergeschlagene
Flüssigkeit enthält circa 0,1 Proc. Vorsäure.

Die bei der Kristallisation erhaltene rohe Vorsäure
ist niemals rein. Sie besteht nach einer Analyse von
Wittstein aus:

Kristallisirter Vorsäure . . .	76,494
Wasser	6,557
Schwefelsäure	1,322
Kieselsäure	1,200
Schwefelsaurem Ammonium . . .	8,508
" Manganoxydul . . .	Spuren
" Magnesium . . .	2,632
" Calcium . . .	1,018
" Natrium . . .	0,917
" Kalium . . .	0,369
" Eisenoxyd . . .	0,365
" Thonerde . . .	0,320
Chlorammonium	0,298
Organischen Substanzen . . .	Spuren
	100,000

Boh¹⁾ fand bei der Analyse mehrerer Proben:

Vorsäure	80,09	83,33	85,45	80,15	86,19
Feuchtigkeit	4,50	2,59	1,02	4,50	1,52
Schwefelsäure	9,61	7,91	8,44	9,58	7,82
Kieselsäure	0,81	1,28	0,60	0,21	0,09
Sand	0,30	0,50	0,10	0,77	0,42

¹⁾ Bolley, Handbuch der chem. Technologie, II. Bd.,
1. Gruppe, S. 42.

¹⁾ Polyt. Journ. 182, 173.

Eisenoxyd	0,13	0,16	0,09	0,10	0,04
Thonerde	0,58	0,08	0,05	0,14	0,17
Kalk	0,01	0,31	0,52	Spur	Spur
Magnesia	0,61	Spur	Spur	Spur	Spur
Kali	0,18	0,26	0,52	0,61	0,41
Ammoniat.	2,99	3,52	3,52	3,77	3,09
Chlornatrium	0,10	0,04	0,04	0,17	0,03

Von der Fabrik von Durval soll ein Fabrikat von durchschnittlich 95 bis 98 Proc. Vorsäure in den Handel gebracht werden (Kurz). Dies scheint jedoch nicht allgemein zu geschehen, denn die neuesten Analysen von H. Gilbert¹⁾ (1885) zeigen wesentlich gleichen Gehalt wie die älteren:

	Isocanische Borsäure	Californische Borsäure
Borsäure	82,32	90,11
Feuchtigkeit	6,18	6,05
Unlösliches	0,96	0,22
Ammoniat	1,23	—
Natron und Kali	0,72	1,01
Kalk	0,40	0,47
Magnesia	0,83	0,15
Eisenoxyd und Thonerde	0,28	0,07
Chlor	0,06	0,97
Schwefelsäure	7,04	1,17

Die Mutterlauge, welche bei der Krystallisation der Borsäure zurückbleibt, enthält nach Analysen von Schmidt, zu denen das Material 1. im Jahre 1850, 2. 1855 gesammelt wurde, folgende Bestandtheile:

	1.	2.
Specifisches Gewicht	1,0987	1,1046
Schwefelsaures Ammonium	5,328	9,667
Schwefelsaures Magnesium	4,116	1,843
Schwefelsaures Calcium	0,160	0,102
Schwefelsaures Kalium	1,086	0,419
Schwefelsaures Natrium	0,266	0,515
Chlorammonium	0,178	0,109
Ammoniumoxyd	0,159	0,614
Eisenoxyd und Thonerde	0,019	0,011
Borsäure (B ₂ O ₃)	3,111	5,488
Wasser	84,577	81,233
	100,000	100,000

Die Ausbeute an Borsäure beträgt in Larderel's Fabriken durchschnittlich 2 250 000 kg jährlich.

B. Aus Boronatrocalcit. Die zweckmäßigste Methode zur Verarbeitung des Boronatrocalcits dürfte folgende von Lunge²⁾ angegebene sein:

Das fein gepulverte Mineral wird mit Wasser und Salzsäure übergossen und bei Siedehitze so lange digerirt, bis die Zersetzung erfolgt ist. Die heiße Flüssigkeit läßt man sich klären, wobei unlösliche Bestandtheile des Minerals, Gips x., sich am Boden ablagern, worauf man die geklärte Flüssigkeit noch siedend heiß abzieht und in Krystallisirgefäßen erkalten läßt. Die zur Zersetzung erforderliche Menge von Salzsäure richtet sich nach dem Gehalt des Minerals; bei circa 40 Proc. Borsäure bedarf man auf 100 Th. Mineral etwa 66 Th. künstlicher Salzsäure. Beim Erkalten krystallisirt die Borsäure zum bei weitem größten Theile aus, die Mutterlauge enthält außer einem Ueberschuß von Salzsäure Chlorcalcium und Chlornatrium. Die Krystalle befreit man durch Abtropfen und Waschen mit kaltem Wasser, am

besten in einer Centrifuge von anhaftender Mutterlauge, und kann sie dann unmittelbar auf Borax verarbeiten.

In Nevada wird der Boronatrocalcit mit Schwefelsäure zu einem steifen Brei in einer Weispfanne verdampft. Die beim Erkalten erstarrende Masse kommt in einen stehenden gußeisernen Cylinder und wird hier in einem Strome von überhitztem Wasserdampf zur Rothgluth erhitzt. Dabei sublimirt die Borsäure und setzt sich krystallisirt, als B(OH)₃, in einer mit Blei ausgekleideten Condensationskammer ab (Guzkow¹⁾.

Nach Hobson²⁾, Amerik. Pat. Nr. 289 836, wird der Boronatrocalcit mit Wasser gekocht, allmählig die erforderliche Menge von Schwefelsäure zugesetzt und die gebildete Borsäurelösung zur Krystallisation abgezogen.

C. Aus Staßfurtit. Die Verarbeitung des Staßfurtits ist im Wesentlichen dieselbe wie die des Boronatrocalcits. Die Ausschließung erfolgt am zweckmäßigsten durch Salzsäure in hölzernen, mit Blei ausgekleideten Kästen. In denselben wird das fein gemahlene Mineral mit Wasser angerührt, durch einströmenden Dampf zum Sieden erhitzt und nach und nach Salzsäure zugesetzt, wobei die Vorsicht zu beobachten ist, stets eine kleine Menge des Mineralmehls im Ueberschuß zu lassen. Als passendes Verhältniß gilt im Allgemeinen auf 100 kg Mineral 150 kg Salzsäure von 1,175 spec. Gew. und 350 Liter Wasser. Die durch Filtration geklärte Lösung kommt in einem mit Blei ausgeschlagenen Kasten zur Krystallisation. Nach beendigter Krystallisation wird die ausgeschiedene Säure von der nicht weiter zu verwertenden Mutterlauge getrennt, mit Wasser gewaschen und, wenn erforderlich, durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser gereinigt, wobei die Krystalle, wenn für langsame Abkühlung der Flüssigkeit gesorgt wird, von überraschender Größe und Schönheit erhalten werden. 100 Th. Staßfurtit liefern durchschnittlich 82 bis 83 Th. verkäuflicher Borsäure (Filsinger³⁾, Krause⁴⁾.

Anwendung. Der größte Theil der Borsäure findet zur Fabrikation des Borax Verwendung. In neuerer Zeit benutzt man die Borsäure auch vielfach wegen ihrer antiseptischen Wirkung zum Conserviren von Nahrungsmitteln, Fleisch u. dergl. Gahn in Upsala verwendet zur Erhaltung von Milch und Fleisch ein Gemisch von 2 Th. Borsäure und 1 Th. Kalialaun unter dem Namen Aseptin. Doppeltes Aseptin besteht aus gleichen Theilen Borsäure und Alaun. Glacialin, zum gleichen Zwecke dienend, ist eine Lösung von Borsäure, Borax, Glycerin und Zucker in Wasser⁵⁾. Conserveresalz der Chemischen Fabrik Eisenbüttel bei Braunschweig, D. R. P. Nr. 13 545, wird erhalten durch Schmelzen von 4 Mol. Borsäure mit 1 Mol. phosphorsauerm Natrium bei 120°, worauf Salpeter und Kochsalz zugesetzt und auf 130° erhitzt wird. Boro-

¹⁾ Jahresber. d. chem. Technol. 1874, S. 457.

²⁾ Jahresber. d. chem. Technol. 1884, S. 422.

³⁾ Jahresber. d. chem. Technol. 1879, S. 351.

⁴⁾ Jahresber. d. chem. Technol. 1876, S. 516.

⁵⁾ Reichardt, Desinfection und desinficirende Mittel (Sena 1881), S. 117.

¹⁾ Polyt. Journ. 259, 383.

²⁾ Dingl. Journ. 181, 370.

glycerin von Barff, D. R. P. Nr. 18 108, wird erhalten, indem 92 Th. Glycerin und 62 Th. Bor säure auf 200° erhitzt werden.

Borax, krystallisirtes tetrabor saures Natron. Syn. zweifach borsäures Natron, $B_4Na_2O_7 \cdot 10H_2O$. Der Name Borax stammt aus der arabischen Sprache und ist von Baurach, welches dem Nitram der Griechen und Römer entspricht, abzuleiten.

Eigenschaften. Der reine Borax krystallisirt in schiefen gestohlenen Prismen, löst sich in ungefähr 12 Th. kalten und 2 Th. heißen Wassers. Beim Erhitzen verliert er sein Krystallwasser, schwillt auf und bildet eine poröse undurchsichtige Masse — calcinirter Borax — die bei Rothglühhitze zu einem zähflüssigen Glase schmilzt. Der wasserfreie Borax absorbirt Feuchtigkeit und verliert dann durch eine theilweise Krystallisation seine Durchsichtigkeit.

Man kann sich den wasserfreien Borax bestehend denken aus 1 Mol. Natron und 2 Mol. wasserfreier Bor säure, $Na_2O \cdot 2B_2O_3$, entsprechend folgender Zusammensetzung:

			Procentisch
Natron	Na_2O	62	30,69
Bor säureanhydrid	$2B_2O_3$	140	69,31
		202	100,00

Oder in krystallisirtem Zustande:

			Procentisch
Natron	Na_2O	62	16,23
Bor säureanhydrid	$2B_2O_3$	140	36,64
Krystallwasser	$10H_2O$	180	47,13
		382	100,00

Außerdem giebt es noch einen anderen Borax, der nur halb so viel Wasser enthält wie dieser. Er krystallisirt in Octaedern und hat nach Payen folgende procentische Zusammensetzung:

		Procentgehalt
1 Mol. wasserfreier Borax	202	69,18
5 „ Wasser	90	30,82
1 Mol. octaedrischer Borax	292	100,00

Der Borax wird von den meisten Säuren zerlegt. Er schmeckt und reagirt schwach alkalisch. Trotz seiner alkalischen Reaction ist er aber als das normale, neutrale Salz der Tetrabor säure zu betrachten. Die Bezeichnung zweifach borsäures Natron gehört einer Zeit an, in welcher die Constitution der verschiedenen Bor säuren noch nicht erkannt war.

Anwendung. Seine Anwendungen sind: zum Löthen, zu Glasflüssen, zu Emails, in der Thonwaarenfabrikation zur Erzeugung von Glasuren. Im Laboratorium gebraucht man ihn als Fluxmittel, ferner als Reagens zur Erkennung der Metalle mittelst des Löthrohrs; er giebt mit Kupferoxyd grüne, mit Kobalt blaue, mit Chromoxyd grüne, mit Mangan amethystfarbige Perlen. Der Borax findet weitere Verwendung als Waschmittel für feine Gewebe, er macht das Wasser

weich und erspart dadurch an Seife, ferner zur Bereitung mancher Cosmetica, zum Waschen der Haare, als Zahnpulver, in Verbindung mit saurem kohlensaurem Natrium und Weinsäure zur Bereitung eines moussirenden Getränkes, endlich in der Pharmacie.

Vorkommen. Borax findet sich in manchen Mineralwässern, z. B. in dem von San Restituta, in Seen in Thibet und Persien, im Borax lake, Clear lake, Kaysa in Californien und an manchen anderen Orten. Natürlicher krystallisirter Borax kommt von Indien, China und Californien nach Europa; er ist niemals rein, sondern muß vor dem Gebrauch raffinirt werden. Der indische Borax bildet gewöhnlich kleine Krystalle von grünlich-blauer bis gelber Farbe, die mit einer fettigen Substanz überzogen sind, und wird in diesem Zustande Tinkal genannt. Früher wurde der Tinkal nur in Venedig raffinirt und erhielt dann den Namen venetianischer Borax. Später wurde dieser Industriezweig nach Holland verpflanzt und gelangte von dort nach Frankreich und anderen Ländern.

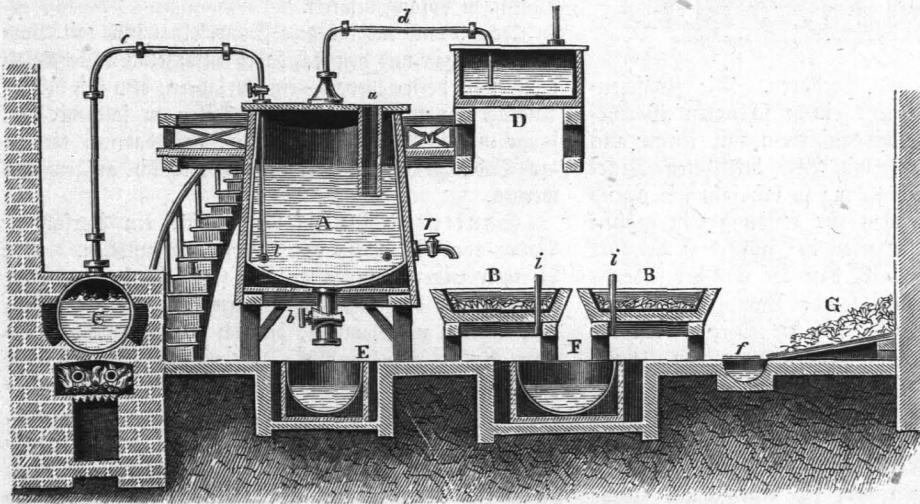
Die erste Operation der Raffinerie besteht in der Entfernung der fettigen Substanz, die eine Art Seife zu sein scheint. Dieses wird entweder dadurch bewirkt, daß man die Krystalle mit Kalkmilch behandelt, wodurch die Fette unlöslich werden, oder indem man sie mit verdünnter Natronlauge wäscht, um die Seife in Lösung zu bringen, die dann leicht durch Abspülen mit Wasser zu entfernen ist. Die Krystalle werden in siedendem Wasser gelöst und mit 12 Proc. ihres Gewichts krystallirter Soda vermischt. Die Flüssigkeit bringt man auf ein spezifisches Gewicht von 1,200 (25° B.), filtrirt vom Niederschlage ab und läßt sie in conischen, mit Blei ausgegeschlagenen Bottichen krystallisiren. Der aus dem Tinkal dargestellte Borax hat vor dem gewöhnlichen einen Vortheil, der beim Löthen sehr zu berücksichtigen ist. Dieser besteht darin, daß er fester ist und beim Erhitzen ruhig schmilzt, während der andere leicht zerbröckelt und bei der Berührung mit dem heißen Metall umherspritzt. Diese Eigenschaft scheint ihm von einem kleinen Gehalt der fettigen Substanz her zu ver Paiden; denn wenn man dem künstlichen Borax bei der Krystallisation etwas Tinkal zusetzt und sehr langsam erkalten läßt, so liefert er ein Product, welches dem natürlichen in keiner Weise nachsteht. Der Borax hat sehr große Anziehungskraft für die organische Substanz, es gelingt kaum, selbst bei wiederholten Krystallisationen, ihre letzten Spuren zu entfernen.

Dem indischen Borax ist durch die Auffindung eines reichen Vorkommens in Californien starke Concurrrenz erwachsen. Der Borax lake liegt etwa 40 englische Meilen vom Stillen Ocean, 60 englische Meilen von Luisum Bai in einer wild vulcanischen Gegend. Seine Dimensionen variiren durch theilweises Austrocknen sehr, in trockenen Zeiten verdunstet er vollständig, während er zu anderen Zeiten durch Zufluß von Quellen eine Wasserfläche von 1200 m Länge und 600 m Breite darstellt. Sein Boden ist mit Krystallen bedeckt, die vom mikroskopisch kleinen bis zu 10 cm Länge variiren. Die Ausbeutung, welche von der californischen Borax-Gesellschaft betrieben wird, ergiebt durchschnittlich täglich

einen Ertrag von 1500 kg eines fast chemisch reinen Salzes.

Darstellung von rohem Borax. Der bei weitem größere Theil des Borax wird künstlich dargestellt, wozu die toscanische oder aus Boronatrocalcit dargestellte Bor säure das Rohmaterial liefert. Die fabrikmäßige Bearbeitung derselben wurde in Frankreich zuerst von Cartier und Payen eingeführt. Sie besteht in der Neutralisation der in heißem Wasser gelösten Säure mit kohlensaurem Natrium und Krystallisation des Borax. So einfach diese Operation zu sein scheint, so hatte man doch anfangs mit vielen Schwierigkeiten zu kämpfen, da es sehr schwer war, Krystalle von der nöthigen Festigkeit und Größe zu erhalten. Durch Anwendung von großen Mengen von Flüssigkeit und sehr allmähliche Abkühlung, also langsame Krystallisation, wurden diese Schwierigkeiten jedoch überwunden. Bald zeigte sich aber ein anderes Hinderniß, welches man nicht vermuthet hatte, und auf welches wir absichtlich hinweisen, da es zeigt, wie das richtige Urtheil häufig von

Fig. 499.



eingewurzelter falscher Meinung irre geleitet wird. Im Handel war man daran gewöhnt, den holländischen Borax in kleinen Krystallen mit abgerundeten Ecken zu erhalten, und verwarf die schönen scharfkantigen Krystalle der neuen Fabrik. Man sah sich daher genöthigt, den Borax vor der Versendung in Fässer zu bringen, durch die eine Welle ging, um welche das Faß gedreht wurde, um die Krystalle zu zertrümmern, und die holländische Verpackung auf das Genaueste nachzuahmen. Diese Vorsichtsmaßregeln sind heute unnöthig geworden, Fabrikanten anderer Gegenstände haben aber noch täglich gegen ähnliche Vorurtheile zu kämpfen.

In einem großen, hölzernen Gefäß, welches mit Blei ausgeschlagen ist und durch einströmenden Dampf erwärmt werden kann, löst man 1300 kg krystallisirte Soda in 1500 Liter Wasser und erwärmt allmählich zum Sieden. Die zur Neutralisation dienenden Bottiche und übrigen Apparate sind in Fig. 499 dargestellt, die Lösung wird in A bereitet. Der Dampf kommt von

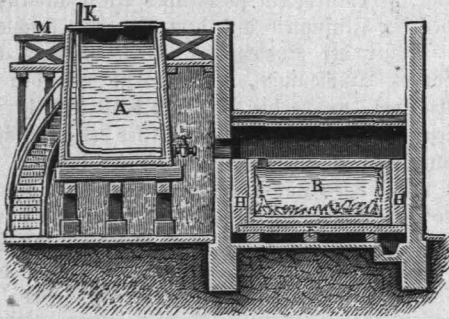
dem Kessel C und geht durch die Röhre c, die am Boden in einem mit Löchern durchbohrten Ringe endet. Zwei Hähne r und b dienen dazu, um A zu entleeren. Durch die Röhre a werden die Materialien eingeführt; ihre obere Oeffnung kann durch einen Deckel verschlossen werden. Um an den oberen Theil des Bottichs gelangen zu können, sind die Treppen L und Gallerien M angebracht. Sobald alle Soda gelöst ist, fügt man Bor säure in Quantitäten von nicht mehr als 4 bis 5 kg hinzu. Das kohlensaure Natrium wird dann sogleich zerlegt, Kohlensäure unter Aufbrausen entwickelt und Borax gebildet. Wenn man zu viel Säure auf einmal hinzufügt, so entsteht ein so heftiges Aufschäumen, daß ein Theil der Flüssigkeit aus dem Apparate geschleudert wird. Außer der Kohlensäure entweicht stets etwas kohlensaures Ammonium, dessen Basis von den Ammoniumsalzen, welche die Bor säure begleiten, herrührt. Um dieses zu gewinnen, ist am Deckel des Bottichs ein Ableitungrohr d angebracht, durch welches die Gase in ein mit Schwefelsäure gefülltes Gefäß D gelangen, wo jede Spur Ammoniak als schwefelsaures Salz zurückbleibt. Zur Sättigung der obigen Menge Soda sind ungefähr 1200 kg rohe Bor säure erforderlich; die Lauge muß bei Siedehitze 21 bis 22° B. zeigen.

Sobald diese Concentration erreicht ist, sperrt man den Dampf ab und überläßt die Flüssigkeit 12 Stunden lang der Ruhe, um den Unreinigkeiten Zeit zum Absetzen zu geben. Die klare Lauge wird dann durch den Hahn r in die Krystallirschiffe B und der Bodensatz durch b in den Bottich E abgelassen. Nach dem Erkalten öffnet man die bleiernen Zapfen i, die Mutterlauge wird in dem gemeinschaftlichen Bassin F aufgefangen und die Krystalle werden auf die schiefe Ebene G gebracht, um den Rest der Mutterlauge, die in dem Canal f gesammelt wird, abzuziehen zu lassen. Auf diese Weise erhält man den Borax in kleinen brüchigen Prismen, die noch einmal wieder aufgelöst und unkrystallisirt werden müssen.

Reinigung des rohen Borax. Zum Auflösen dient der Bottich A (Fig. 500 a. f. S.), dessen Inhalt durch Wasserdämpfe mittelst des Rohres K erhitzt werden kann. Diesen füllt man zu $\frac{3}{4}$ mit Wasser, macht dieses siedend heiß und hängt dann den Borax in einem Korbe von durchlöcherter Eisenblech eben unter die Oberfläche der Flüssigkeit. Man bringt, sobald die Krystalle gelöst sind, eine neue Quantität hinein, wobei man aber stets auf je 100 Th. Borax 5 Th. krystalli-

firte Soda hinzusetzt, bis die Lauge 22° B. zeigt. Dann stellt man den Dampf ab und läßt die Flüssigkeit sich klären, um sie nach einiger Zeit durch den Hahn C und eine Rinne in das Krystallirgefäß B abfließen zu lassen. Um jeden Verlust durch Verschüttung zu vermeiden, ist unter B ein wasserdichtes, geneigtes Pflaster angebracht, von dem die Lösung in den Canal F abfließt. Die Krystallisationsgefäße sind große hölzerne Behälter, mit Blei ausgeschlagen, von 1,5 bis 2 m Tiefe und 2,5 m Durchmesser. Ihre Dimensionen werden so gewählt, daß ihre Seitenwände fast die Wände des Raumes, in

Fig. 500.



welchem sie aufgestellt sind, berühren. Die Zwischenräume H werden mit irgend einem schlechten Wärmeleiter ausgefüllt; sie werden außerdem mit einem aus Dielen angefertigten und mit Blei bekleideten Deckel verschlossen, damit die Abkühlung so langsam wie irgend möglich vor sich gehe, was zur Bildung von großen Krystallen unbedingt erforderlich ist; außerdem gewährt diese Bedeckung den Vortheil, daß der aus der siedend-heißen Flüssigkeit sich entwickelnde Dampf daran verdichtet wird und als Wasser auf die obere Schicht der Lösung zurückfließt, wodurch die Bildung von kleinen Krystallen an der Oberfläche vermieden und die Ausbildung großer Krystalle am Boden und an den Wänden befördert wird, indem die kleinen sonst an der Oberfläche anschießenden Krystalle auf die am Boden befindlichen Krystalle herabfallen und dort die Ausbildung gleichmäßig großer Krystallindividuen hindern.

Die Krystallisation erfordert nach Payen je nach der Temperatur 16 bis 28 Tage. Sie wird unterbrochen, so bald die Wärme der Flüssigkeit auf 27 bis 28° herabgesunken ist. Die Mutterlauge wird dann rasch mit einem Heber abgezogen, die Krystalle werden mit einem Schwamme abgewischt, um den Rest der Flüssigkeit zu entfernen, und dann der Deckel wieder aufgelegt, damit die Krystalle ganz allmählich erkalten, da sie sonst spröde werden würden. Nach einiger Zeit bricht man sie heraus, worauf sie nach dem Trocknen für den Markt fertig sind.

Der von Payen zuerst dargestellte octaedrische Borax hat den Vortheil, daß er nur halb so viel Wasser, wie der gewöhnliche Borax enthält. Er krystallisirt aus einer concentrirten Lösung bei einer höheren Temperatur. Man kann daher bei der Darstellung ganz auf die oben angeführte Weise operiren, nur mit dem Unterschiede, daß man die Lösung beim Umkrystallisiren so weit sättigt, daß sie ein specifisches Gewicht von

1,260 oder 30° B. zeigt. Man bringt sie dann in die Krystallirgefäße und zieht die Mutterlauge ab, sobald die Flüssigkeit bis auf 60° abgekühlt ist. Würde man sie länger mit den Krystallen in Berührung lassen, so würde sich gewöhnlicher Borax absetzen.

Die einzelnen Krystalle haften sehr fest an einander, so daß sie harte klingende Platten bilden, sie haben eine große Neigung, sich in das gewöhnliche Salz zu verwandeln, sie nehmen in feuchter Luft, unter Verwitterung 5 Mol. Wasser auf. Im Uebrigen haben beide gleiche Eigenschaften.

Nach Vernez¹⁾ entsteht octaedrischer Borax stets, wenn übersättigte Lösungen des gewöhnlichen Borax, 1,5 Th. Salz auf 2 Th. Wasser, langsam erkalten. Die Bildung erfolgt bei jeder Temperatur während der Abkühlung. Sobald aber der kleinste Krystall von prismatischem Borax in die Flüssigkeit gelangt, so krystallisirt nur gewöhnlicher Borax.

Koehnke hat ein Patent für die Boraxfabrikation genommen, welches sich darauf gründet, daß er zur Neutralisation der Borssäure, statt des kohlensauren kausischen Natron anwendet und die Krystallisation aus einer stark alkalischen Lösung bewirkt.

Sean will das billigere Schwefelnatrium mit Borssäure zerlegen und den sich dabei entwickelnden Schwefelwasserstoff verwerthen, — ein Verfahren, dem sich bei der Ausföhrung technische Schwierigkeiten in solchem Umfange in den Weg stellen werden, daß dadurch die an der Soda gemachten Ersparnisse reichlich aufgewogen werden.

Sautter erhielt ein Patent für ein Verfahren, Borax ohne Mithilfe von Wasser darzustellen. Der Vortheil seiner Methode gründet sich darauf, eine Verbindung von denselben Eigenschaften, wie der gewöhnliche Borax, zu gewinnen, die sich aber mit weit geringeren Kosten erzielen läßt. Er wendet 38 Th. reine krystallisirte Borssäure in seinem Pulver an und vermischt sie innig mit 45 Th. kohlensaurem Natrium. Das Gemenge der beiden Pulver wird 24 bis 27 Stunden einer Temperatur von 30 bis 45° ausgesetzt, wodurch die Borssäure die Kohlensäure der Soda verdrängen und borsaures Natrium bilden soll. Man erhält eine körnige Masse, die alle Eigenschaften des Borax besitzt. Für manche Zwecke, bei denen es nicht darauf ankommt, ein vollkommen reines Product zu erhalten, kann man die rohe Borssäure anwenden. Man erhält dann aber einen Borax, der alle Verunreinigungen des Rohmaterials enthält.

Dieses Verfahren scheint in der Technik nicht Eingang gefunden zu haben. Nach Lunge²⁾ wird in manchen englischen Fabriken der Borax zwar auf trockenem Wege, aber durch Zusammenschmelzen von je 1 Gew.-Th. krystallisirter Säure mit $\frac{1}{2}$ Gew.-Th. calcinirter Soda gebildet. Die Erhitzung geschieht im Muffelofen; die Masse tritt dabei zunächst zusammen und geräth dann in schaumigen Fluß, wobei sie fortwährend mit Rührkrücken bearbeitet wird. Die aus dem Ofen kommende erkaltete Masse wird in siedendem

1) Chem. Centralbl. 1874, S. 228.

2) Polyt. Journ. 181, 370.

Wasser gelöst. Die Lösung wird durch Abfegen von Erübem befreit und kommt dann zur Krystallisation. Als Verunreinigung findet sich in der Lauge eine geringe Menge von Eisenoxyd, welches sich ungemein schwer absetzt und schließlich in die Krystalle, diese roth färbend, eingeht. Zur Beseitigung des Eisenoxyds setzt man eine geringe Menge Schwefelcalcium — Rückstand der Sodafabrikation — zu. Dieses verwandelt das Eisenoxyd in Schwefeleisen, gleichzeitig entsteht eine entsprechende Menge von borsaurem Kalk, der das Schwefeleisen umhüllt und es mit zu Boden zieht, so daß man auf diese Weise eine eisenfreie Flüssigkeit erhält.

Zu Columbus in Nevada wird der dort vorkommende natürliche Borax, welcher mit Kochsalz, schwefelsaurem Natrium und borsaurem Kalk gemengt ist, nach Durand¹⁾ raffiniert, indem man ihn in hölzernen Bottichen von 16 ecm Inhalt, die mit siedendem Wasser gefüllt sind, unter Dampfeinströmung löst, bis die Flüssigkeit eine Dichte von 23° B. hat. Ist diese Dichte erreicht, so überläßt man die Lösung der Ruhe, wobei ein Theil der Unreinigkeiten an die Oberfläche steigt und abgeschöpft wird. Die Flüssigkeit wird durch Kautschukschläuche in Krystallisationsgefäße, Kästen von 3 m Länge, 2 m Höhe und 1 m Breite geleitet. Nach 10 Tagen ist die Temperatur der Lösung auf 25° C. gesunken. Hierauf öffnet man einen Zapfen am unteren Theile des Kastens und entfernt die Mutterlauge, den Schlamm und die großen Boraxkrystalle, welche sich durch Anheftung kleiner Krystalle gebildet haben. Diese Krystalle wäscht man mit der Mutterlauge in ein anderes Gefäß, indem man sie in einem langen, mit Wasser gefüllten Troge mit einem Rührer durcharbeitet, und krystallisiert sie später um. Auf dem Boden des Krystallisationsgefäßes findet sich eine Boraxschicht von circa 15 mm Dicke, welche mit der Haue losgebroschen wird. Die an der Luft getrockneten Krystalle sind Handelswaare, sie enthalten nach Kobotom²⁾ 99,75 Proc. reinen Borax.

Bell und Sholefields erhielten Patente auf die Gewinnung des Borax aus dem Boronatrocalcit. Sie zersetzen den darin enthaltenen borsauren Kalk entweder durch Behandlung mit Schwefelsäure, wobei die Borsäure frei wird, und neutralisieren diese, nachdem sie vom Gips getrennt ist, mit kohlensaurem Natrium; oder sie behandeln das in siedendem Wasser vertheilte Mineral unmittelbar mit kohlensaurem Natrium, wobei borsaures Natrium und kohlensaurer Kalk gebildet wird. Zur Zersetzung mit Schwefelsäure sind auf 500 kg des Boronatrocalcits 145 kg concentrirte Säure, zur Zersetzung mit kohlensaurem Natrium 500 kg krystallisirte Soda erforderlich.

Die Verarbeitung des Boronatrocalcits hat viele Schwierigkeiten gemacht. Nach Lunge wird bei der Behandlung mit Schwefelsäure ein Theil des unzersetzten Minerals so dicht von dem gebildeten Gips umhüllt, daß dieses sich der Aufschließung entzieht; beim Kochen wie beim Schmelzen mit kohlensaurem Natrium soll die Zersetzung ebenfalls nicht vollständig erfolgen, es zieht

Lunge daher die oben S. 1989 beschriebene Behandlung mit Salzsäure vor. Versuche, den Borax in Chili, durch Zersetzung des dort massenhaft vorkommenden Boronatrocalcits darzustellen, sind neuerdings wieder aufgegeben.

Prüfung des Borax. Die Werthbestimmung des Borax ist für den Techniker häufig von Interesse, da man gefunden hat, daß er, wenn auch nicht oft, mit anderen Substanzen verfälscht auf den Markt gebracht wird. Diese sind entweder Kochsalz, Alaun oder Soda. Ersteres kann leicht daran erkannt werden, daß salpetersaures Silber in der mit Salpetersäure versetzten Lösung einen weißen flockigen Niederschlag von Chlorsilber hervorbringt. Den Alaun entdeckt man durch Zusatz von Ammoniak. Wenn dieses eine weiße, gelatinöse Fällung, die durch Kali leicht wieder gelöst wird, erzeugt, so ist Thonerde zugegen. Der reine Borax hat eine schwach alkalische, der Alaun ein schwach saure Reaction. Auch hierdurch kann man einen Fingerzeig erhalten. Man prüfe daher die Lösung mit rothem und blauem Lackmuspapier. Ein Gehalt an Soda giebt sich durch Aufbrausen der Lösung nach Zusatz von Salzsäure in Folge entweichender Kohlensäure zu erkennen. Den wirklichen Gehalt an Borax kann man auch auf alkalimetrischem Wege bestimmen, sobald er keine kohlensauren oder freien Alkalien enthält. Wenn man zu einer Boraxauflösung gerade so viel Schwefelsäure hinzusetzt, als erforderlich ist, die Borsäure frei zu machen, so ertheilt die Lösung der Lackmüstinctur eine weinrothe Farbe, die sich aber in Zwiebelroth umändert, sobald die Schwefelsäure im geringsten Ueberschuß vorhanden ist. 1 Mol. Borax 383 erfordert 1 Mol. Schwefelsäure 98 zur Zersetzung. Man stellt sich zuerst eine titrirte Säure dar, indem man 98 g reine Schwefelsäure mit so viel Wasser vermischt, daß das Volum der Flüssigkeit gerade 1 Liter ausmacht. 100 ccm enthalten dann also 9,8 g Schwefelsäure und werden hinreichen, 38,2 g chemisch reinen Borax zu neutralisieren, oder jeder Cubikcentimeter wird einem Procente Borax entsprechen. Zuerst wägt man sich genau 38,2 g des Salzes ab, wenn man gewöhnlichen Borax hat; von dem octaedrischen nimmt man aber nur 29,2 g, löst in ungefahr 150 ccm kochenden Wassers in einer Digerirflasche auf und fügt so viel Lackmüstinctur hinzu, bis die Flüssigkeit deutlich blau erscheint. Zu gleicher Zeit bringt man dieselbe Menge Wasser und Lackmüstinctur in eine ähnliche Flasche und fügt einige Tropfen der Säure hinzu, um später die Farbe genauer beurtheilen zu können. Dann füllt man eine Bürette bis zum Nullpunkte mit der Probensäure und läßt so viel davon in die Boraxlösung fließen, bis die weinrothe Farbe verschwunden ist und die charakteristisch zwiebelrothe Färbung des Lackmus eintritt. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter giebt unmittelbar den Procentgehalt an.

Erkennung und Bestimmung der Borsäure. Zur Erkennung der Borsäure dienen Reactionen, welche sie von allen übrigen Säuren unterscheiden. Zunächst ihr Verhalten zu dem Curcumafarbstoff. Die Lösung der Säure verwandelt die gelbe Farbe desselben in

¹⁾ Polyt. Journ. 227, 561.

²⁾ Jahresber. d. chem. Technol. 1876, S. 517.

Röthlichbraun, welches namentlich hervortritt, wenn man die Lösung der reinen Säure, oder eines ihrer Salze nach Zusatz von Salzsäure auf Curcumapapier eintrocknen läßt. Es tritt dann eine röthlichbraune Färbung ein, die sehr verschieden von der durch freie Alkalien bewirkten ebenfalls braunen Färbung ist. Das zweite charakteristische Verhalten zeigt sich beim Anzünden einer weingeistigen Lösung der Säure, oder einer mit Alkohol vermischten Lösung der Salze, in welcher die Vorsäure durch Schwefelsäure frei gemacht ist. Die Flamme des verbrennenden Alkohols wird dabei deutlich grün gefärbt, und zwar ist die Färbung bei kleinen Mengen der Säure vorzugsweise an den Rändern der Flamme, beim Umrühren der Flüssigkeit und nach dem Ausblasen im ersten Moment der Wiederentzündung bemerkbar. Die grüne Färbung der Flamme tritt aber nur auf, wenn die Lösung freie Vorsäure enthält; aus diesem Grunde müssen die Salze derselben zuvor mit Schwefelsäure zerlegt sein, und besser noch mit einem Ueberschuß dieser Säure vorher erhitzt werden, um Chlormetalle zu zerlegen, deren frei werdende Salzsäure mit dem Alkohol Chloräthyl bildet, welches eine ähnliche Färbung der Flamme bewirkt. Freie Phosphorsäure und Weinsäure verhindern die Färbung, dieselbe tritt bei Gegenwart dieser Säuren aber auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure hervor. Die grüne Färbung der Flamme wird außer durch Vorsäure auch durch Kupfersalze bewirkt; ehe man daher auf Vorsäure untersucht, muß man sich von der Abwesenheit des Kupfers überzeugen und dieses eventuell durch Schwefelwasserstoff entfernen.

Mitteltst des Spectralapparates erkennt man die Vorsäure an dem Auftreten von drei charakteristischen grünen und einer schwach bläulich gefärbten Linie.

Zum Nachweis von minimalsten Mengen von Vorsäure, wie sie sich in dem Verdampfungsrückstande von Mineralwässern, Meerwasser u. dergl. finden, verfährt man nach Dieulafait¹⁾ folgendermaßen.

An dem Ende eines Platindrahtes läßt man einen Tropfen einer gesättigten Lösung von Chlormagnesium in der Flamme eines Gasbrenners verdampfen und wiederholt dies so oft, bis sich eine 4 mm starke schwammige Masse von Magnesia gebildet hat. Diese Masse befeuchtet man mit einem Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit und sieht alsdann, wenn derselbe nicht weniger als 0,000025 g Bor enthält, im Spectralapparate die drei Borlinien deutlich erscheinen.

Noch empfindlicher ist folgende Reaction: Die zu prüfende Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure angesäuert und ein Tropfen davon an einem dicken Platindraht in den äußersten, unsichtbaren Flammenfaum eines mit Wasserstoff oder auch mit Leuchtgas gespeisten Bunsenbrenners gebracht. Bei nicht zu geringen Mengen von Vorsäure entsteht eine charakteristisch grüne Flamme, wenn die Entfernung des äußeren sichtbaren Theiles der Flamme ungefähr 4 mm beträgt; ist die Menge der Vorsäure sehr gering, so muß die Substanz dem sichtbaren Theile der Flamme etwas mehr, aber niemals auf weniger als 2 mm Abstand genähert werden. Bringt man das Salzgemisch dem inneren Theile der

Flamme zu nahe, so tritt die gelbe Natriumflamme auf und verdeckt die Farbe der Vorsäure. Es läßt sich durch diese Reaction noch 0,000001 g Bor deutlich erkennen (Dieulafait).

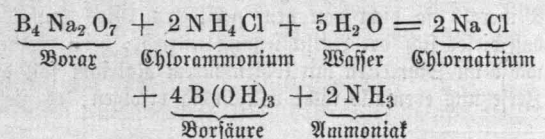
Um bei Anwesenheit von Kupfer Vorsäure durch die Flammenreaction nachzuweisen, bringt man nach Rosenbladt¹⁾ die Substanz in ein Reagensglas, übergießt mit concentrirter Schwefelsäure und fügt nach dem Erkalten Methylalkohol hinzu. Wird dann ein Strom von Wasserstoff oder Leuchtgas durch die Flüssigkeit geleitet, so dunstet der sich bildende, sehr flüchtige Vorsäure-Methyläther in dem Gase ab und ertheilt der Flamme denselben, wenn es beim Ausströmen entzündet wird, die charakteristisch grüne Farbe.

Zur Nachweisung der Vorsäure in Silicaten hat man dieselben durch Schmelzen mit kohlensaurem Natrium-Kalium aufzuschließen, die in Wasser gelöste Schmelze vom Unlöslichen zu filtriren und in der Lösung die Prüfung nach Uebersättigung mit Säure vorzunehmen. Handelt es sich um die Erkennung von Spuren von Vorsäure in Mineralwässern, so concentrirt man dieselben — bei vermutheter Anwesenheit von freier Vorsäure unter Zusatz von kohlensaurem Natrium — bis zum Verbleiben eines ganz geringen Rückstandes und prüft diesen auf Flammenfärbung.

Die quantitative Bestimmung der Vorsäure bietet viele Schwierigkeiten, indem sie keine Salze bildet, die in Wasser unlöslich genug sind, oder eine hinreichend constante Zusammensetzung haben, um hierauf eine Trennungsmethode begründen zu können. Man ist daher in den meisten Fällen gezwungen, sie indirect oder aus dem Verluste zu bestimmen, nachdem alle übrigen Stoffe nachgewiesen sind.

Hat man in einer Lösung nur freie Vorsäure, so läßt sich der Gehalt bestimmen, indem man dieselbe mit einer genau gewogenen Menge von kohlensaurem Natrium mischt, zur Trockne verdampft und den Rückstand glüht. Das Gewicht desselben bezeichnet die Menge des zugefügten kohlen-sauren Natrons + des vorhandenen Vorsäureanhydrids — der durch die Vorsäure ausgetriebenen Kohlsäure an. Man bestimmt daher darin die Menge der noch vorhandenen Kohlsäure, berechnet wie viel Natron in dem angewandten kohlen-sauren Natrium enthalten ist, addirt zu diesem die Menge der direct bestimmten Kohlsäure und zieht die Summe von dem Gewichte des Rückstandes ab; die Differenz giebt die Menge der Vorsäure.

Die borsauren Salze zerlegen sich, wie Krant nachgewiesen hat, beim Kochen mit Salmiak geradezu in freie Vorsäure, Chlormetall und Ammoniak, wobei für jedes Atom mit der Vorsäure verbundenen Metalls eine ihm äquivalente Menge Ammoniak frei wird, nach der Formel:



¹⁾ Ann. Chim. Phys. [5] 12, 323.

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 26, 19.

Man kann dieses benutzen, um die Menge der Vorsäure indirect zu bestimmen. Die Substanz wird mit einer Lösung von Salmiak in dem zur Bestimmung des Ammoniaks dienenden S. 902 beschriebenen Apparate zum Kochen erhitzt und die Dämpfe in titrirter Schwefelsäure aufgefangen. Nach dem vollständigen Austreiben des Ammoniaks titrirt man die Menge der nicht gebundenen Schwefelsäure und findet so das durch die borsauren Salze frei gemachte Ammoniak, und hiernach berechnet man die Menge der mit der Vorsäure verbundenen Basen.

Als Beispiel für die Analyse sämmtlicher Borate mag die des Boronatrocalcits angeführt werden. Er kann betrachtet werden als eine Verbindung von borsaurem Natrium mit borsaurem Kalk und Wasser, gemengt mit Chlornatrium und schwefelsaurem Kalk. Durch Glühen einer bestimmten Quantität bestimmt man den Wassergehalt. Eine zweite Probe, in Salpetersäure gelöst, wird mit salpeterfaurem Silber versetzt, um das Chlor als Chlor Silber abzuscheiden, nach dessen Gewicht der Kochsalzgehalt berechnet wird. Eine dritte Probe, in Salzsäure gelöst, dient zur Bestimmung der Schwefelsäure, die durch Chlorbaryum gefällt und als schwefelsaurer Baryt gewogen wird, um danach den schwefelsauren Kalk zu berechnen. Eine vierte Probe wird mit Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure zur Trockne verdampft und bis zum Verdampfen der Schwefelsäure erhitzt, wobei die Gesamtmenge der Vorsäure als Fluorbor entweicht; der Rückstand besteht aus schwefelsaurem Natrium und schwefelsaurem Kalk. Dieser wird unter Zusatz von Salzsäure in Wasser gelöst, mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt, dann mit Essigsäure angeäuert, zum Sieden erhitzt und der Kalk mit oxalsaurem Ammonium gefällt. Der oxalsaure Kalk wird nach dem Auswaschen und Trocknen entweder durch Glühen in kohlenfauren Kalk, oder besser durch Erhitzen mit Schwefelsäure in schwefelsauren Kalk verwandelt und danach die Gesamtmenge des Kalks berechnet, von der man den mit der Schwefelsäure verbundenen, als schwefelsauren Kalk im Boronatrocalcit vorkommenden abzieht, um die Menge des mit der Vorsäure verbundenen Kalks zu finden. Endlich wird noch eine Probe, wie oben beschrieben, mit Salmiak zerlegt. Die Menge des Ammoniaks ist der Menge des Kalks und des Natrons äquivalent, zieht man daher für 1 Mol. des als borsaure Kalk vorhandenen Kalks 2 Mol. Ammoniak ab, so ist das übrige Ammoniak dem vorhandenen Natron äquivalent und hiernach läßt sich der Natrongehalt der borsauren Salze berechnen. Addirt man dann die gefundene Menge des Wassers, des Chlornatriums, des schwefelsauren Kalks, des Kalks und des Natrons, so giebt die Summe dieser Gewichte, abgezogen von der angewandten Menge der Substanz, durch die Differenz die Menge der vorhandenen Vorsäure.

Bei der Analyse borsaurer Salze muß man behufs der Bestimmung der Basen immer zuerst die Vorsäure entfernen, ehe man zur Abscheidung schreitet, wie oben bei der Bestimmung des Kalks erwähnt wurde. Die

leichteste und sicherste Methode besteht darin, daß man die Substanz mit Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure bis zum Verdampfen der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure erhitzt, wobei alle Vorsäure als Fluorbor verflüchtigt wird.

Für die technische Analyse des Boronatrocalcits kann man nach Lunge¹⁾ die lästige Behandlung mit Flußsäure umgehen. Man fällt aus salzsaurer Lösung den Kalk, nach Uebersättigung mit Ammoniak und Ansäuern mit Essigsäure, durch oxalsaures Ammonium. Eine weitere Probe wird in einem bestimmten Volum titrirter Chlorwasserstoffsäure gelöst und der Ueberschuß derselben mit Alkali von bekanntem Gehalte zurücktitrirt. Die Menge der verbrauchten Salzsäure ist ein Äquivalent für die vorhandenen Basen, welche mit Vorsäure verbunden waren.

Zur directen Bestimmung der Vorsäure, die namentlich bei Gegenwart von Kieselsäure schwierig wird, empfiehlt Rosenbladt²⁾, sie in Vorsäure-Methyläther zu verwandeln, diesen durch Destillation abzuscheiden, und durch Zerlegung des Aethers die Vorsäure in wägbarer Form zu erhalten. Der dazu dienende Apparat besteht in einem Kochkölbchen, welches durch einen doppelt durchbohrten Stöpsel mit einem Kühlapparate verbunden ist, während durch die zweite Bohrung ein Hahntrichter bis nahe auf den Boden des Kölbchens reicht. Das untere Ende des Kühlrohres ist luftdicht mit einer Vorlage verbunden und von dieser führt ein Glasrohr in ein weiteres, mit einer wässerigen Lösung von kohlenfaurem Ammonium gefülltes Glas. Die zu untersuchende, fein gepulverte Substanz wird in das Kochkölbchen geschüttet und mit Methylalkohol besetzt. Darauf kommt etwa die doppelte Menge der angewandten Substanz concentrirte Schwefelsäure in das Trichterrohr. Der Inhalt des Kochkölbchens wird gut abgekühlt und dann die Schwefelsäure tropfenweise zugefügt, worauf man durch denselben Trichter langsam noch 10 cem Methylalkohol nachfließen läßt. Nun destillirt man ab, läßt wieder 5 cem Methylalkohol nachfließen, destillirt von Neuem und wiederholt dasselbe, bis auf je 0,3 g vorhandener Vorsäure etwa 40 bis 50 cem Methylalkohol verbraucht sind. Zu dem in der Vorlage befindlichen Destillate fügt man das in der zweiten Flasche enthaltene kohlenfaure Ammonium und verdampft die ganze, mit einem Ueberschuß von kohlenfaurem Ammonium versetzte Flüssigkeit mit einer gewogenen Menge von gebrannter, unmitttelbar vor dem Wägen frisch geglühter Magnesia zur Trockne. Die Gewichtszunahme der Magnesia ergiebt die Menge der vorhandenen Vorsäure. In Säuren unlösliche Verbindungen, wie Silicate, werden vor der Destillation mit kohlenfaurem Natrium-Kalium aufgeschlossen, worauf die Schmelze wie oben behandelt wird. Die mitgetheilten Beleganalysen ergeben sehr günstige Resultate.

Stohmann.

¹⁾ Polyt. Journ. 181, 375.

²⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 26, 20.

Brom.

Br. Atomgewicht 80.

(Atomgewicht nach L. Meyer und Seubert 79,76.)

Brom ist einer von den Körpern, die in der Natur verbreitet, aber stets nur in geringer Menge vorkommen. Es wurde 1826 zuerst von Balard in der Mutterlauge des Meerwassers entdeckt und von ihm als ein einfacher Körper beschrieben. Er nannte es Muride, sein Name wurde aber bald in Brom, von $\beta\rho\omega\mu\omicron\varsigma$, der Gestank, wegen seines charakteristischen Geruches verwandelt. In allen seinen Eigenschaften und seinem Verhalten hat es die größte Ähnlichkeit mit dem Jod und Chlor. Es kommt in der Natur nie allein, sondern stets in Begleitung wenigstens eines dieser beiden Elemente vor. So findet sich Brom im Mineralreich neben Chlor mit Silber verbunden, als Hornsilber in Erzen von Mexico und Chili, sowie von Hoelgoeth in der Bretagne, ferner ist es in Schlessischen Zinkerzen und in Steinkohlen, sowie in den aus letzteren erhaltenen Gaswassern, neben Jod nachgewiesen. Im Chilisalpeter kommt Brom neben Chlor und Jod vor, und werden aus dessen Mutterlaugen, nach Abscheidung des Jodes, sogar kleine Mengen von einigen Salpeterfabriken in derselben Art gewonnen, wie dies bei den aus der Jodgewinnung restirenden Laugen der Kelpaschen in Schottland und in Frankreich geschieht.

Die für die Technik wichtigsten Hauptvorkommen des Broms, bieten jedoch die Mutterlaugen verschiedener Soolquellen, und das Meerwasser nach seiner Concentration für die Seesalzgewinnung, sowie die als Product einer von der Natur bewirkten Mutterlauge- und Mutterlaugefalsbildung anzusehenden Wasser des todtten Meeres, und die Kalisalzlager von Staßfurt.

So lange das Brom nur für wissenschaftliche Zwecke gebraucht wurde, genügten die kleinen Mengen, welche man als Nebenproduct der Jodgewinnung aus Kelp, sowie aus den an Brom besonders reichen Mutterlaugen von Schönebeck, Neusalzwerk und Kreuznach darstellte, als jedoch der Bedarf für Anwendung in der Theerfarbenindustrie, wie für medicinischen Gebrauch stieg, war man genöthigt billigere und ausgiebigere Bezugsquellen aufzusuchen. Man faßte hierfür Anfangs der 60er Jahre, neben den nach Balard's Vorschlägen verarbeiteten Mutterlaugen der Seesalzgewinnung, auch die Wasser des todtten Meeres ins Auge, welche letztere bis 0,4 Proc. Brom enthalten. Letzterer Plan gelangte aber nicht zur Ausführung, da, ganz abgesehen von den Schwierigkeiten, welche sich einem technischen Betriebe an diesem Punkte entgegenstellten, die im Jahre 1861 durch Frank begründete industrielle Verwerthung der Staßfurter Kalisalze, und die 1864 von demselben

begonnene Darstellung des Broms aus den Mutterlaugen der Chloralkaliumfabrikation, allen Anforderungen des Bedarfs vollkommen genügte, und auch ein rasches Sinken der damals sehr hohen Preise dieses Körpers herbeiführte.

Die von Frank für Massengewinnung des Broms erprobte Methode wurde dann nach wenigen Jahren auch in den Vereinigten Staaten für Verarbeitung der sehr bromreichen Mutterlaugen eingeführt, welche die bedeutenden Salinenbetriebe in den Staaten New-York, Pennsylvanien, im südlichen Ohio und in Westvirginien lieferten. Als Hauptproductionsstätten des amerikanischen Broms sind zu nennen die Salinen bei Tarentum, Saginaw und Saratoga.

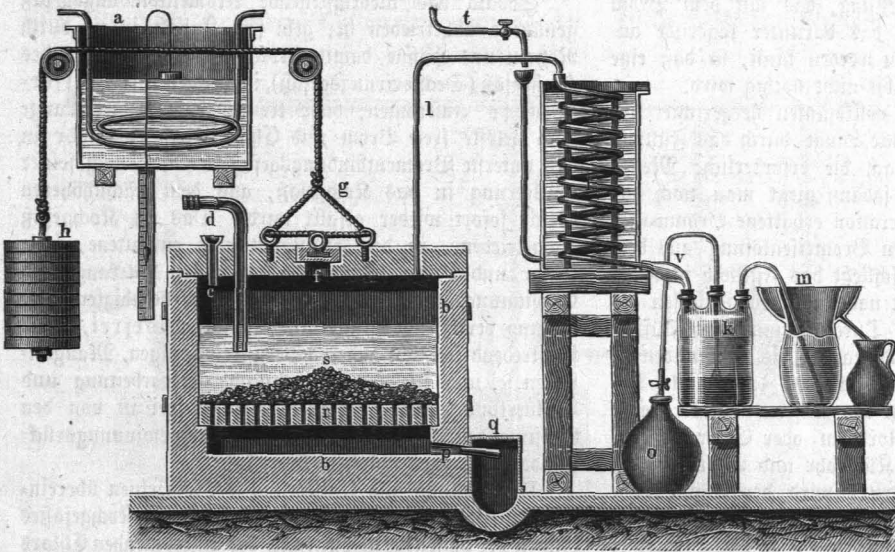
Die Gesamtmenge des jetzt producirten Broms beträgt etwa 400 000 kg, davon kommen auf Staßfurt circa 260 000 kg, auf amerikanische Fabriken etwa 120 000, während sich der Rest auf die aus anderen Salinen, wie aus Salpeter- und Kelpmutterlaugen gewonnenen Mengen vertheilt. Der Preis des Broms, welcher bei Beginn der Staßfurter Fabrikation 50 bis 60 Mark pro Kilogramm betrug, ist in Folge der vermehrten Gewinnung und Concurrenz auf 3 bis 4 Mark pro Kilogramm herabgegangen.

Darstellung. Der chemische Proceß bei der Gewinnung des Broms beruht einfach darauf, daß die Bromverbindungen durch Chlor unter Abscheidung von freiem Brom zerlegt werden. Bei der früher in kleinem Maßstabe betriebenen Darstellung des Broms wurde in den Salinenmutterlaugen durch Eindampfen und Auskrystallisiren der anderen Bestandtheile — Kalium und Magnesiumsalze — eine möglichsste Concentration des darin meist in Verbindung mit Magnesium und Natrium enthaltenen Broms bewirkt, und die so angereicherte Mutterlauge in bleiernen Destillationsgefäßen mit Braunstein und Salzsäure erwärmt. Durch das entwickelte Chlor wird das Brom in Freiheit gesetzt und sein Dampf in einer bleiernen, durch Wasser gekühlten Schlange verdichtet. Mit dem Kühlrohre ist ein tubulirter Glaskolben verbunden, welcher das flüssige Brom aufnimmt, während das nicht condensirte Brom und Chlorbrom durch eine, im Tubulus des Kolbens einlutrte, zweimal rechtwinklig gebogene Glasröhre in eine mit Natronlauge gefüllte offene Flasche behufs Absorption geleitet wird. Nachdem alles Brom abdestillirt ist, wird der Helm der Blase abgenommen, durch einen am Boden der letzteren befindlichen Hahn die erschöpfte

Flüssigkeit abgelassen und die Operation dann mit neuen Mengen wiederholt. Die Vorlage, welche das condensirte Brom aufnimmt, wird erst nach einer Reihe von Destillationen, wenn sie ziemlich gefüllt ist, gewechselt. Die anzuwendende Menge von Braunstein und Salzsäure richtet sich nach dem Bromgehalte der Mutterlaugen, man findet dafür nach einigen Versuchen die richtigen Verhältnisse und giebt, um kein Brom mit den abgetriebenen Lauge zu verlieren, lieber einen kleinen Ueberschuß der zur Chlorerzeugung dienenden Materialien.

Die bei der Bromdestillation in der zweiten Vorlage erhaltene Lösung von Bromnatrium und bromsaurem Natrium kann man nicht gut zur Gewinnung dieser beiden Salze benutzen, da sich daneben stets nicht unbedeutende Mengen von Chlorverbindungen vorfinden, man dampft

Fig. 501.



die Flüssigkeit deshalb zur Trockne ein, gliht den Rückstand behufs Zerstörung des bromsauren Natriums mit etwas Holzkohle, löst dann wieder auf und zerlegt ihn entweder in einer besonderen Operation unter Zusatz von Braunstein und Säure, oder fügt ihn successiv bei der Laugendestillation ebenso zu, wie man dies mit dem in der ersten Vorlage über dem Brom stehenden Bromwasser thut.

Leislter ließ sich in England ein Verfahren patentiren, die Chlorentwickelung in der bromhaltigen Lauge durch Zusatz von saurem chromsauren Kalium und Salzsäure zu bewirken; ein Vortheil dieser Methode gegenüber der vorhergesprochenen billigeren mit Braunstein ist kaum zu erkennen. Nach einem anderen Verfahren scheidet man das Brom ab, indem man Chlorgas in die Flüssigkeit leitet und diese erwärmt, um das Brom überzutreiben, doch ist hierbei die Ausbeute wegen schwieriger Regulirung des Chlorstromes eine wenig sichere.

Sämmtliche bisher erläuterten Darstellungsweisen sind, wie leicht ersichtlich, für den Großbetrieb, bei dem man mit Massen geringhaltiger Lauge operiren muß, nicht geeignet, denn ganz abgesehen davon, daß

bleierne Destillationsgefäße und Kühlschlangen durch die Bromdämpfe sehr rasch zerstört werden, sind auch die Verluste an Braunstein und Salzsäure zu bedeutend. Die in Staffurt als Rohmaterial für die Bromgewinnung dienenden letzten Lauge von der Carnallit- und Kainitverarbeitung haben nur einen Gehalt von 0,18 bis 0,25 Proc. Brommagnesium neben 30 bis 34 Proc. Chlormagnesium, eine weitere Concentration durch Verdampfen ist also nicht allein schwierig und kostspielig, sondern man läuft dabei auch noch Gefahr bedeutende Bromverluste zu haben, da Chlormagnesium sich bei stärkerer Hitze zerlegt und die frei werdende Chlorwasserstoffsäure die schwächere Bromwasserstoffsäure austreibt. In Berücksichtigung dieser Verhältnisse verwendete man daher in Staffurt von Anfang an große steinerne Destillationsgefäße von etwa 3 ehm Inhalt¹⁾. Als Material für diese nach Art der Chlorentwickler construirten, in der ersten Zeit aus einem Stück ausgearbeiteten Gefäße diente entweder in Theer ausgekochter gewöhnlicher Sandstein, oder Blöcke von Kohlen-sandstein oder Granit, die auch ohne Theerung der Säure widerstehen; später sind auch aus einzelnen Platten zusammengefügte Steinkufen verwendet, die mit einem geeigneten Kitt gedichtet und durch eiserne Schienen und Anker zusammengehalten werden. In den Steinkufen b (Fig. 501)²⁾ befindet sich in geringer Ent-

fernung vom Boden ein auf steinernen Unterlagen ruhender falscher Boden r, der aus durchlöchernten Platten von gleichem Steinmaterial besteht, und auf welchem eine große für eine längere Reihe von Operationen genügende Menge von Braunstein in nußgroßen Stücken vertheilt wird. Der Verschluß der Destillationsgefäße wird durch eine einzige, in ausgehauenen Falz ruhende und mit Thonkitt abgedichtete schwere Steinplatte bewirkt; diese Platte hat in der Mitte ein Loch von etwa 250 mm im Quadrat, durch welches ein bis zum Boden reichendes Steinrohr dicht eingestügt ist. Dieses zur Einföhrung des Dampfes dienende Rohr d hat unter seitliche Oeffnungen, damit der Dampf unterhalb des falschen Bodens austreten und sich vertheilen kann. In dem oberen Steindeckel befindet sich außerdem ein Mannloch f, ferner ein zum Einlassen von Lauge und Säure dienendes, kleines, durch Stöpsel und Gewichte verschlossenes Füllloch a, und endlich eine etwas größere runde Oeff-

¹⁾ Hofmann's Bericht über die Entwickelung der chem. Industrie, S. 127 bis 136.

²⁾ Nach Pfeiffer, Kali-Industrie.

nung, durch welche mittelst eines aufgesetzten Helmrohres *l* die entwickelten Bromdämpfe nach den Kühlern geleitet werden. Die aus glasirtem Thon hergestellten Kühltaschen *i* wurden früher aus England — Lambeth-Potteries — bezogen, jetzt werden dieselben in Deutschland von mehreren Firmen in einer die englischen weit über-treffenden Dualität und Dauerhaftigkeit angefertigt. Das untere Ende der Kühltasche ist durch einen gläsernen Vorstoß *v* mit dem mittleren Tubus einer großen dreihalsigen Woulff'schen Flasche verbunden, aus deren zweiten Tubus ein Bleirohr in einen Glaszylinder geht, der in einem mit Eisendrehspähnen und Wasser gefüllten eisernen Topfe *m* steht. Diese Füllung mit Eisendrehspähnen genügt zur Absorption aller Dämpfe, welche die erste Vorlage uncondensirt passieren. In dem dritten Tubus der Woulff'schen Flasche ist mittelst eines Gummistopfens ein heberförmiges Rohr *k* befestigt, durch welches, je nach seiner Stellung, das mit dem Brom übergehende Wasser, oder das darunter lagernde angesammelte Brom abgezogen werden kann, so daß eine Entfernung der Vorlage selbst nicht nöthig wird.

Nachdem der Apparat vollkommen hergerichtet ist, wird die bereits vorgewärmte Lauge durch das Füllloch eingelassen und gleich danach die erforderliche Menge Schwefelsäure nachgefüllt, sodann gießt man noch das von der vorhergehenden Operation erhaltene Bromwasser zusammen mit der unreinen Bromeisensäure aus dem Absorptionsgefäß ein, und schließt das Füllloch schnell.

Die Destillation beginnt nach mäßigem Zulassen des Dampfes, welcher auch die Durchmischung der Flüssigkeiten bewirkt, sehr bald und nach 2 bis 3 Stunden ist die Füllung abgetrieben; als sicheres Zeichen für Beendigung der Operation gilt das Anstretzen lichter, oder grünlicher Dämpfe von Chlorbrom oder Chlor in dem gläsernen Vorstoß zwischen Kühlrohr und Woulff'scher Flasche. Sobald dies eintritt, wird der Dampf abgestellt und der Inhalt des Destillationsgefäßes durch eine nahe am Boden befindliche, mit Hahn oder Stöpsel verschlossene Oeffnung abgelassen, um danach gleich wieder mit Lauge und Säure beschickt zu werden.

Die für Darstellung des Broms auf diesem Wege benutzten Apparate sind zwar einfach, erfordern aber zur richtigen Ausnutzung der Materialien sorgfältige Controle, namentlich ist bei ihnen der Verbrauch an Bräunstein und Säure oft sehr groß, und die weitere Verwerthung der ablaufenden mit Mangansalzen verunreinigten Laugen eine schwierige.

Um auch diesen Mängeln abzuhelfen, hat Frank 1877 einen Apparat für kontinuierliche Darstellung des Broms aus Laugen konstruirt, über welchen er in der Patentbeschreibung D. R. P. Nr. 2251 folgendes mittheilt:

Anstatt der bisher üblichen, mit bromhaltiger Lauge und den Chlor entwickelnden Substanzen beschickten einzelnen Destillationsblasen wird eine Reihe terrassenförmig oder senkrecht übereinander stehender Destillationsgefäße angewendet, welche durch Röhren und Hähne verbunden sind. In das oberste dieser Gefäße tritt die zur Bromgewinnung dienende Flüssigkeit: bromhaltige Lauge, in das unterste dagegen ein Strom von Chlorgas und Wasserdampf.

Die in das unterste Entbindungsgefäß direct eintretenden Ströme von Chlor und Wasserdampf machen das Brom aus seinen Verbindungen frei und treiben dasselbe theils als reines Brom, theils als Chlorbrom und gemischt mit etwa noch freiem Chlor in das nächst höherstehende, mit frischerer Lauge angefüllte Destillations-Entbindungsgefäß und so durch die ganze Colonne fort. Dabei dienen sowohl das freie Chlor, wie das Chlor im Chlorbrom, soweit sie vorhanden, zur Zerlegung der in den Flüssigkeiten enthaltenen Bromverbindungen, und schließlich entweichen nach dem Durchströmen der sämtlichen Gefäße der Destillationscolonne fast reine Bromdämpfe und Wasserdampf nach der Condensationsvorrichtung. Die Anzahl der in Colonne aufzustellenden Destillations- bzw. Entbindungsgefäße hängt von der Größe derselben bzw. von Menge und Bromgehalt der zu verarbeitenden Lauge ab.

Sobald das niedrigstehende Bromentbindungsgefäß genügend abgetrieben ist, geht sein Inhalt in ein durch Röhren und Hähne damit verbundenes, tiefer stehendes Kochgefäß (Dechlorirungsgefäß), in welches nur Wasserdämpfe einströmen; diese treiben das in der Lauge noch gelöste freie Brom und Chlor durch ein Rohr in das unterste Bromentbindungsgefäß, welches, nach seiner Entleerung in das Kochgefäß, aus dem nächsthöheren Gefäß sofort wieder gefüllt wird. Das im Kochgefäß angetriebene, in der Flüssigkeit noch enthaltene, freie Chlor und Brom kommen so zur vollen Wirkung und Gewinnung, und die das Kochgefäß nach beendigter Auskochung verlassende Mutterlauge ist fast chlorfrei, sowie selbstredend frei von anderen Verunreinigungen, Mangansalzen etc. und zu weiterer technischer Verarbeitung und Verwerthung ebenso geeignet, wie sie frei ist von den belästigenden Eigenschaften der Bromgewinnungsrückstände des bisher üblichen Processes.

Die Füllung und Entleerung der einzelnen übereinander stehenden Bromentbindungs-, sowie des Kochgefäßes können bei passender Regulirung des zuströmenden Chlors und Wasserdampfes auch continuirlich, sonst aber derart intermittirend erfolgen, daß stets der Inhalt eines Gefäßes in das zunächst darunter stehende eingelassen wird. Die Entbindung und Destillation des Broms läßt sich in beiden Fällen continuirlich führen.

Der Apparat ist in Fig. 502 in schematischer Zeichnung dargestellt. Davin sind *BBB* Bromentbindungsgefäße, *C* das Kochgefäß, doch können Aufstellung und Einrichtung des Apparates nach localen Verhältnissen abgeändert werden.

Nach dem in vorstehenden beschriebenen System sind später noch einige Apparate zur Patentirung gelangt, welche sich von dem Frank'schen nur durch unwesentliche Abänderungen bei der Vertheilung der Lauge unterscheiden.

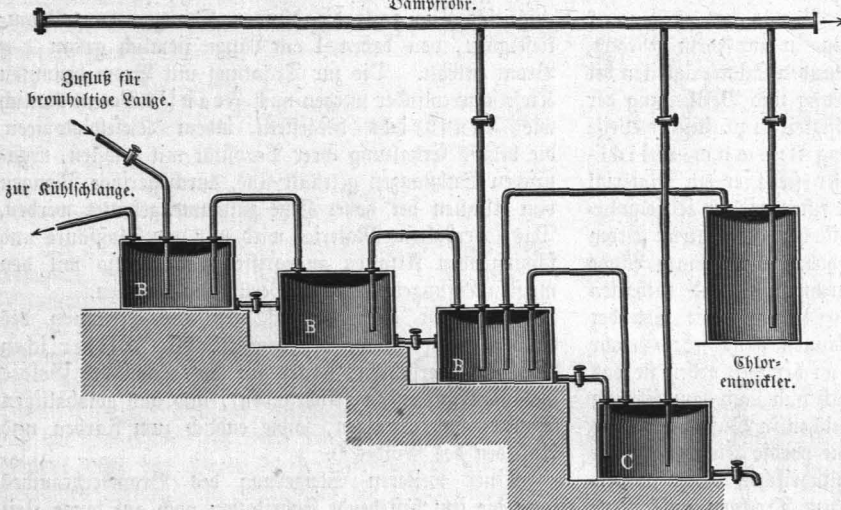
Zur Zeit wird in Staffurt, sowohl nach dem seit 1864 eingeführten als nach dem neueren continuirlichen System gearbeitet.

Das auf die eine oder andere Weise gewonnene rohe Brom ist stets noch mit etwas Chlor sowie mit flüchtigen organischen Substanzen und anderen Stoffen, die es aus den Röhren, Bleitugen etc. aufgenommen hat, verunreinigt, und muß deshalb noch rectificirt werden. Diese

zweite Destillation geschieht aus großen Glasretorten, welche jede für sich in dem Sandbade einer mit Dampf geheizten, eisernen Capelle liegen und mit ihren langen Hälften in stark gekühlte Glascolben hineinreichen. Behufs Ausscheidung des Chlors wird das Rohbrom mit etwas Bromnatrium oder Eisenbromid gewaschen, oder es wird der bei der Rectification zuerst übergehende Theil, welcher das flüchtigere Chlorbrom enthält, beseitigt, und dann das reine Brom gewonnen. In den Retorten bleibt ein schmieriger Rückstand, welcher von der Einwirkung des Broms auf die organischen Bestandtheile der Laugen, wie der Stöpsel, Gummiverbindungen zc. herrührt. Wird diese Masse gesammelt und das daraus bei höherer Temperatur gewonnene Destillat, zur Entfernung des noch darin enthaltenen freien Broms mit Natronlauge gewaschen, so verbleibt eine wasserhelle, angenehm riechende Flüssigkeit, welche man für Bromoform oder Bromkohlenstoff angesprochen, aber noch nicht genau charakterisirt hat; nach Hermann's Untersuchungen ist die

Fig. 502.

Dampfrohr.



Flüssigkeit ein Gemenge verschiedener Verbindungen, deren Siedepunkt von 80° bis 125° beträgt.

Die Qualität des im Handel vorkommenden Broms ist eine verschiedene, das aus Rückständen der Jodfabrikation dargestellte ist immer etwas jodhaltig, das amerikanische enthält oft bedeutende Mengen Chlor, am reinsten ist das von Staßfurt gelieferte und einzelne der dortigen Marken sind nahezu chemisch rein. Die sehr verschiedenen Angaben, welche sich namentlich in älteren Lehrbüchern über den Siedepunkt und das spezifische Gewicht des Broms vorfinden, beruhen wahrscheinlich auf einem mehr oder minder hohen Gehalt an Chlor und Jod in dem zur Untersuchung benutzten Material.

Eigenschaften. Das Brom ist bei gewöhnlicher Temperatur ein flüssiger Körper, der bei auffallendem Lichte eine braunrothe Farbe zeigt, bei durchfallendem Lichte ist seine Farbe in dünnen Schichten hyacinthroth. Es ist sehr flüchtig, verdampft bei gewöhnlicher Temperatur und bildet ein der salpetrigen Säure ähnliches Gas.

Es erstarrt bei $-7,3^{\circ}$ zu einer bleigrauen bis gelbbraunen, brüchigen, krystallinischen Masse. Sein spezifisches Gewicht ist bei $0^{\circ} = 3,187$, es siedet bei 63° und giebt ein Gas von 5,3933 spec. Gewicht. Es ist löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform. Das gesättigte Bromwasser hat 1,02367 spec. Gewicht und enthält in 1000 Theilen 31 Th. Brom. Ein Gemisch von Wasser mit überschüssigem Brom erstarrt in dem wässerigen Theile bei 4° zu einer Masse von hyacinthrothen, regelmäßigen Octaedern, deren Zusammensetzung durch die Formel, $\text{Br}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$, ausgedrückt wird. Beim Erwärmen auf 15° schmelzen die Krystalle und zerfallen in Bromwasser und abgeschiedenes Brom. Die wässerige Lösung des Broms läßt bei geringster Erwärmung, oder bei Berührung mit der Luft Brom entweichen; unter Einwirkung des Sonnenlichtes bildet sie Bromwasserstoffsäure. In concentrirter Salzsäure ist Brom leicht löslich. Nach Berthelot nehmen 100 ccm Chlorwasserstoffsäure von 1,153 spec. Gewicht 40,1 g Brom auf. Aus dieser Lösung wird es durch eingeleitete Luft leicht verdrängt. Lösungen von Chlorbaryum und Chlorstrontium nehmen gleichfalls reichliche Mengen von Brom auf.

Das Brom hat die meisten Eigenschaften des Chlors. Es zerstört organische Farben, wirkt als kräftig desinfectirendes Mittel, hat denselben schädlichen Einfluß auf die Lebensorgane wie jenes Element. Es färbt die Haut gelbbraun, heller als Jod und wirkt stärker ägend auf das Hautgewebe, die Farbe verschwindet aber bald wieder. Stärkemehl wird durch Brom bräunlichgelb gefärbt. Es hat große Affinität zu den Metallen, und verbindet sich mit den meisten derselben zu in Wasser leicht löslichen Salzen; Eisen, Arsen, Antimon u. s. w. verbrennen in seinem Gase. Es geht außerdem Verbindungen mit Wasserstoff und den meisten Metalloiden ein.

Anwendung. Im freien Zustande findet das Brom, in der Theerfarbenindustrie, namentlich zur Darstellung von Eosin (s. S. 992) eine ziemlich ausgedehnte Verwendung; der von Frank auf Grund der Arbeiten von A. W. Hofmann angeregte Versuch, auch das in der Anilinfabrikation vielfach benutzte Jodmethyl durch das nahezu bei gleicher Temperatur siedende Bromäthyl zu ersetzen, hatte nicht den erhofften Erfolg, da die Bromide gegenüber den Jodiden geringere Reactionsfähigkeit, und die mit ihnen gewonnenen Farben weniger Glanz zeigen. Immerhin wird der, mit Rücksicht auf sein niedrigeres Atomgewicht im Vergleich zum Jod, relativ wie absolut billigere Preis des Broms den

Farbenchemikern stets Anlaß geben, seine Anwendung möglichst zu erweitern. Eine ständig wachsende Zunahme zeigt der Verbrauch von Bromverbindungen: Bromkalium, Bromnatrium, Bromammonium zc. in der Medicin und in der Photographie für Herstellung von Trockenplatten (Bromsilbergelatine).

Zur Darstellung dieser Bromide wird an Stelle des bei der Versendung und Verarbeitung unbequemen flüssigen Broms jetzt fast allgemein das von den Stäfsfurter Fabriken gelieferte Eisenbromidbromid benutzt. Dieses Brom Eisen, welches eingedampft in Form einer harten, trocknen Masse in Holzfässern verschickt wird, hat einen durch die Analyse leicht controlirbaren Bromgehalt von 65 bis 70 Proc.; durch einfaches Aufkochen seiner Lösung mit Alkalkalien oder Alkalicarbonaten wird es in das betreffende Alkalibromid, und in dichtes leicht auswaschbares Eisenoxyduloxyd umgesetzt.

Wie schon oben bemerkt, steht das Brom in vielen seiner Wirkungen dem Chlor so nahe, daß man es gewissermaßen als flüssiges Chlor bezeichnen kann. Mit Rücksicht hierauf, wie auf den jetzt und wohl für die Dauer niedrigen Preis des Broms hat es Frank deshalb für die directe Verwendung in eine Form gebracht, welche auch die bisher noch bestehenden Schwierigkeiten bei dem Transport, der Aufbewahrung und Vertheilung der sehr flüchtigen und ätzenden Flüssigkeit in praktischer Weise beseitigt. Unter der Bezeichnung Bromum solidificatum, Bromkieselguhr stellt er ein Material her, welches aus Cylindern von fester poröser Kieselguhrmasse besteht, die mit ihrem dreifachen Gewicht an Brom getränkt sind. Die Cylinder haben bei 50 mm Länge entweder 15 oder 8 mm Durchmesser, und enthalten erstere 15 g, letztere 5 g reines Brom. Die Cylinder sind vollkommen trocken und können ohne jede Gefahr angefaßt und vertheilt werden; an der Luft geben sie das von ihnen aufgefogene Brom nach und nach dampfförmig ab. Beim Einwerfen der Stängelchen in Wasser wird das Brom sofort herausgedrängt, die poröse Kieselguhrmasse bleibt in der ursprünglichen cylindrischen Form unverändert zurück, und kann nach dem Trocknen aufs Neue mit Brom imprägnirt werden. Während also die Entwicklung von Chlorgas zur Desinfection wie für andere Zwecke stets complicirte Vorbereitungen erfordert, und schwer zu reguliren ist, kann man beim festen Brom die nöthigen Quantitäten mühelos abtheilen und hat, nachdem die Stangen abgedunstet sind, die Sicherheit, daß das angewandte Material auch voll zur Wirkung gelangte. Im Vergleich zu Chlorgas hat Bromdampf ein beinahe doppelt so hohes specifisches Gewicht, es gewährt dies den Vortheil, daß man letzteres wie eine Flüssigkeit in Räume hinableiten kann, welche sonst schwer zugänglich sind, wie z. B. Silschächte und tiefe Gruben, Kielräume der Schiffe zc. Auch die constante Entwicklung sehr geringer Mengen von Bromdampf für Reinigung der Luft in Leichen- und Krankenhäusern, schlecht ventilirten Arbeitsräumen ist mit Hilfe des Broms in dieser Form leicht ausführbar, da Ammoniak, Schwefelwasserstoff und die übelriechenden Kohlenwasserstoffe, animalischen Ausdünstungen, schon bei Gegenwart des geringsten Ueberschusses von Brom, gebunden oder zersezt werden. Ueber die ebenfalls von Frank für die

Desinfection mit Brom construirten Apparate verweisen wir auf den Artikel Desinfection.

Bezüglich der Einwirkung des Broms auf Stoffe, Tapeten u. s. w. hat Frank gefunden, daß durch Besprengen derselben mit Petroleum oder Ligroin oder auch durch nachträgliche Entwicklung von Petroleumdämpfen in mit Brom desinfectirten Räumen Geruch und Nachwirkung des Broms rasch beseitigt werden können, auch bei den manchmal sehr schmerzhaften und schwer heilenden Verbrennungen der Haut mit flüssigem Brom wird reichliches Betupfen der geätzten Stelle mit Petroleum als ein wirksames Hülfsmittel in den Bromfabriken benutzt.

Bei vielen analytischen Arbeiten kann das Brom als bequemer und stets bereiter Ersatz für Chlor Verwendung finden, so z. B. an Stelle des stets unzuverlässigen Chlorgases, sowie auch anstatt des Chlorgases für oxydirende Operationen, bei Untersuchung von Schwefelkieseln, Glenden, Fahlerzen¹⁾ zc. zc. Auch zur Darstellung der Bromnatronlauge für das Knop'sche Azotometer (s. S. 913) und das Lunge'sche Nitrometer empfiehlt Lunge²⁾ die dünnen Stangen von Bromkieselguhr, von denen 1 cm Länge ziemlich genau 1 g Brom enthält. Die zur Tränkung mit Brom benutzten Kiesel säurecylinder werden nach Frank's Patent ähnlich wie Dinabrick's hergestellt indem Kiesel diatomeen, die behufs Erhaltung ihrer Porosität mit gelösten, organischen Substanzen getränkt sind, durch geringe Mengen von Alkalien bei hoher Hitze zusammengefrüht werden. Das so erhaltene Material wird nur von Flußsäure und schmelzenden Alkalien angegriffen, kann also mit den meisten Lösungen direct in Berührung kommen.

Brom ist auch vorgeschlagen zur Trennung des Silbers vom Golde bei dem T. W. Miller'schen Affinationsverfahren, ferner zur Extraction des Goldes aus Röstrückständen (Abbränden), und aus goldhaltigen Sanden und Quarzen, sowie endlich zum Färben und Anfieden des Goldes³⁾.

Einer weiteren Steigerung des Bromverbrauches kann die jetzt bestehende Fabrikation noch auf lange Zeit hinaus genügen.

Verbindungen des Broms. Das Brom ist ein einwerthiges Element, es sättigt in seinen Verbindungen je eine Verwandtschaftseinheit eines anderen Elementes. Die bei weitem meisten seiner Verbindungen erklären sich leicht und einfach unter dieser Annahme. Einige Schwierigkeiten in dieser Erklärung haben die Chemiker, welche eine Polyvalenz der Atome annehmen, veranlaßt, das Brom bald als ein-, bald als drei- oder fünfwerthiges Element aufzufassen.

Als einwerthiges Element vereint sich das Brom mit anderen einwerthigen Elementen folgendermaßen:

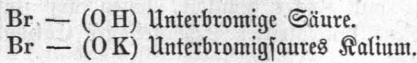
H — Br Bromwasserstoffsäure.
K — Br Bromkalium.
Na — Br Bromnatrium.
Ag — Br Bromsilber.

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 26, 222.

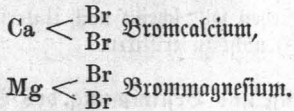
²⁾ Chemische Industrie 1885, Heft 6.

³⁾ Jahresber. d. chem. Technol. 1876, S. 160 u. f.

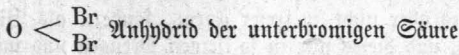
Ebenso geht Brom mit einwerthigen Atomgruppen Verbindungen ein:



Mit zweiverthigen Elementen entstehen folgende Verbindungen:

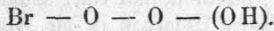


Die gesättigte Sauerstoffverbindung

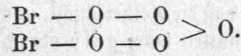


existirt im freien Zustande nicht.

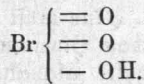
Eine andere Sauerstoffverbindung, die Bromsäure, BrO_3H , ist aufzufassen als eine Verbindung von 1 At. Brom mit einer Gruppe von 2 Atomen Sauerstoff, die gegenseitig eine Affinität zur Bindung des anderen Sauerstoffatoms verwandt haben, und an welche dann einerseits 1 At. Brom, andererseits die einwerthige Hydroxylgruppe angelagert ist. Also:



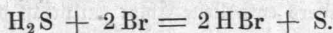
Das nicht bekannte Anhydrid dieser Säure würde sein:



Die Verbindungen dieser Säure sind ungemein leicht zersetzbar, das bromsaure Kalium, $\text{BrO}_2 \cdot \text{OK}$, giebt die Gesamtmenge des Sauerstoffs bei gelindem Glühen ab und hinterläßt Bromkalium. Mit leicht oxydirbaren Körpern, Schwefel, Kohle zc. gemischt, zersetzt es sich schon bei bloßem Stoß oder Reibung unter Explosion, Bromkalium zurücklassend, jedenfalls ein Beweis dafür, daß der Sauerstoff sehr locker darin gebunden ist. Betrachtet man das Brom in der Bromsäure als fünfwerthiges Element, so erklärt sich die Constitution der Bromsäure durch die Formel:

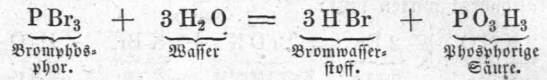


Bromwasserstoffsäure, HBr. Die Bromwasserstoffsäure bildet sich auf verschiedene Weisen: In Bromwasser leitet man Schwefelwasserstoff bis zum Verschwinden der braunen Farbe, sättigt von neuem mit Brom, leitet wieder Schwefelwasserstoff ein und wiederholt diese abwechselnde Lösung von Brom und Behandlung mit Schwefelwasserstoff bis zur genügenden Concentration. Das Endresultat der Zersetzung kann man durch folgende Gleichung ausdrücken:



Die gebildete Bromwasserstoffsäure trennt man von dem ausgeschiedenen Schwefel durch Filtration. Theils wegen der lästigen Verwendung des Schwefelwasserstoffs, theils weil sich dabei secundäre Producte bilden, welche der Bromwasserstoffsäure beigemischt bleiben, ist diese

Darstellungsmethode wenig zu empfehlen. Leicht rein erhält man die Bromwasserstoffsäure durch Zersetzung von Bromphosphor mit Wasser nach folgender Gleichung:



In einem, mit einem zweimal durchbohrten Kork verschlossenen Kolben übergießt man 1 Th. amorphen Phosphor mit 2 Th. Wasser. Der Kork trägt ein unten zu einer feinen Spitze ausgezogenes Glasrohr, an welches oben eine, mittelst eines Glashahnes absperrbare Kugel angeblasen ist. In letztere werden 10 Th. Brom eingefüllt. Oeffnet man dann vorsichtig den Glashahn, so daß einzelne Tropfen Brom in den mit Phosphor und Wasser beschickten Kolben fallen, so findet sofort Bildung von Bromphosphor und Zersetzung desselben statt. Die dabei entstehende gasförmige Bromwasserstoffsäure kann entweder durch ein Gasleitungsrohr abgeführt und über Quecksilber aufgefangen, oder durch ein zweimal gebogenes Rohr in Wasser geleitet werden, worin sie mit Leichtigkeit löslich ist.

Die Bromwasserstoffsäure ist ein farbloses Gas, von höchst saurem Geruch und Geschmack, die Athmungsorgane wie Chlorwasserstoffsäure reizend, röthet Lackmus. Spec. Gewicht = 2,799. Löst sich leicht in Wasser, absorhirt mit Begierde Feuchtigkeit aus der Luft und bildet Nebel.

Durch anhaltendes Einleiten von Bromwasserstoffsäure in kaltes Wasser erhält man eine farblose wässrige Säure von 1,78 spec. Gewicht und einem Gehalt von 82 Proc. Bromwasserstoff. Erwärmt man diese gesättigte Säure, so giebt sie beständig Bromwasserstoffgas ab, bis eine Säure zurückbleibt, welche bei 125° unverändert destillirt und 48,17 Procent HBr enthält. Eine Säure von demselben Gehalte erhält man, wenn man eine schwächere Säure langsam verdampft, diese giebt Wasser ab, bis sie zu obiger Concentration gekommen ist. Die gesättigte wässrige Säure entspricht in ihrer Zusammensetzung der Formel $\text{HBr} + \text{H}_2\text{O}$, die bei 125° destillirende der Formel $\text{HBr} + 5 \text{H}_2\text{O}$. Die wässrigen Säuren zeigen bei wechselndem Gehalt folgende specifischen Gewichte, nach Toppöe¹⁾:

Spec. Gew.	Gehalt an HBr.	Spec. Gew.	Gehalt an HBr.	Spec. Gew.	Gehalt an HBr.
1,055	7,67	1,200	24,35	1,419	43,12
1,075	10,19	1,232	27,62	1,431	43,99
1,089	11,94	1,253	29,68	1,438	44,62
1,097	12,96	1,302	33,84	1,451	45,45
1,118	15,37	1,335	36,67	1,460	46,09
1,131	16,92	1,349	37,86	1,485	47,87
1,164	20,25	1,368	39,13	1,490	48,17

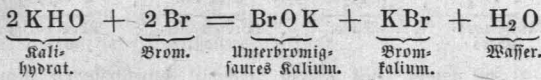
Von C. K. A. Wright²⁾ sind nachstehende Zahlen für die specifischen Gewichte der wässrigen Bromwasserstoffsäure von verschiedenem Gehalt ermittelt:

Proc. H Br.	Spec. Gew. bei 15° C.
10,4	1,080
23,5	1,190
30,0	1,248
40,8	1,385
48,5	1,475
49,8	1,515

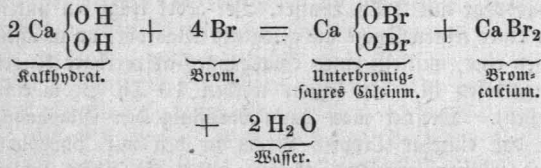
¹⁾ Chem. Gej. Ver. 3, 404.

²⁾ Jahresber. d. Chem. 1871, 223.

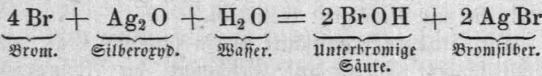
Unterbromige Säure, $\text{Br}(\text{OH})$, entsteht als unterbromigsaures Salz, neben Bromsalz, wenn man Brom auf kalte verdünnte Lösungen von Kalihydrat oder auf Kalkhydrat wirken läßt:



Oder:

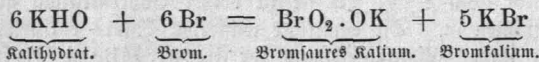


Durch Zersetzung mit anderen Säuren läßt sich die unterbromige Säure aus ihren Salzen nicht abscheiden, sie zerfällt dabei sofort. Man erhält sie im freien Zustande durch Einwirkung verdünnter Lösungen von Brom auf überschüssiges Silberoxyd:

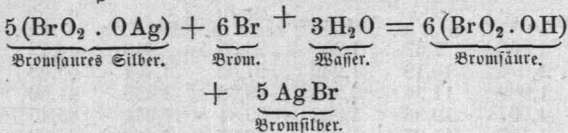


Die Säure ist ungemein leicht zersezbar, die wässrige Lösung auf 60° erwärmt, zerfällt in freies Brom und Bromsäure. Gegen organische Stoffe verhalten sich die unterbromige Säure und ihre Salze wie die entsprechenden Chlorverbindungen; Farbstoffe werden von ihnen gebleicht. Ammoniak wird in Wasser und Stickstoff übergeführt, worauf sich die azotometrische Bestimmungsmethode des Ammoniaks gründet (s. S. 913).

Bromsäure, $\text{BrO}_2(\text{OH})$, bildet sich als bromsaures Salz neben Bromsalz, wenn Brom mit concentrirten warmen Lösungen von Alkalihydrat zusammenkommt:



Im freien Zustande erhält man sie, wenn man auf bromsaures Silber in verdünnter Lösung Brom einwirken läßt:



Die bromsauren Salze sind meist leicht krystallisirbar und schwerer löslich als die entsprechenden Brommetalle, so daß man also das bromsaure Kalium durch Krystallisation von Bromkalium trennen kann. Die freie Säure läßt sich durch Erwärmen nicht weiter als bis zu einem Gehalt von etwa 4 Proc. concentriren, sie zersetzt sich dann in Brom, Sauerstoff und Wasser; beim Verdunsten im luftleeren Raume bei gewöhnlicher Temperatur kann man sie bis auf einen Gehalt von 50 Proc. bringen, aber auch hier beginnt dann Zersetzung. Die freie Säure, wie die bromsauren Salze werden durch Jod unter Abscheidung von Brom und Bildung jodsaurer Salze zersetzt; Chlor wirkt nicht auf die Bromsäure und

deren Salze. Bromsaure Salze mit Kohle, Schwefel oder organischer Materie erhitzt, explodiren. Bromsaure Salze mit Zucker gemischt, lassen auf Zusatz eines Tropfens concentrirter Schwefelsäure Entzündung eintreten.

Eine Ueberbromsäure, $\text{BrO}_3(\text{OH})$, welche nach K ä m m e r e r¹⁾ durch Einwirkung von Brom auf Ueberchlorssäure entstehen soll, scheint nach Untersuchungen von M a c D o r²⁾ nicht zu existiren.

Erkennung und Bestimmung des Broms. Das Brom als solches ist nicht leicht mit irgend einem anderen Körper zu verwechseln. In den meisten Fällen hat man es aber nicht in freier Form, sondern als Brommetall, und dieses nur in so kleinen Mengen und mit so vielen anderen Salzen vermischt, daß seine Auffindung nicht ganz einfach ist. Man thut dann am besten, die Lösung, die Soole, Seewasser, oder in welcher Form es zur Untersuchung vorliegt, so weit einzudampfen, daß der größte Theil der Salze beim Erkalten oder schon in der Siedhize abgetrieben wird. Man trennt die Krystalle von der Mutterlauge und theilt diese in zwei Hälften. Die eine Hälfte bringt man in eine Proberöhre oder einen Cylinder, bedeckt sie mit einer Schicht Aether und leitet einige Blasen Chlorgas in die Flüssigkeit. Der Aether nimmt das freierwende Brom sehr leicht auf und entzieht es dem Wasser, in welchem es gelöst ist. Man erkennt es daran, daß die Aetherschicht, nachdem die Flüssigkeit heftig umgeschüttelt war, gelb oder braun erscheint. Sollte man auf diese Weise keine bestimmte Andeutung erhalten, so zersetzt man die in der zweiten Hälfte der Mutterlauge enthaltenen Bromide und Chloride des Calciums, Magnesiums u. s. w. durch Zusatz von kohlen-saurem Natrium, filtrirt von den ausgeschiedenen kohlen-sauren Erden u. s. w. und verdampft zur Trockne. Den Rückstand behandelt man mit starkem Alkohol, wodurch die Bromverbindungen gelöst werden, während die meisten übrigen Salze unlöslich zurückbleiben. Die alkoholische Flüssigkeit wird von den festen Salzen abfiltrirt, mit etwas Wasser vermischt, und auf ein sehr kleines Volum verdampft, jedenfalls aber so weit, daß kein Alkohol mehr vorhanden ist. Dann prüft man mit Chlor und nimmt das freigewordene Brom mit Aether auf. Die geringsten Mengen dieses Elementes können bei dieser Behandlung nicht der Entdeckung entgehen.

Behufs einer raschen, freilich nicht sehr genauen quantitativen Bestimmung des Bromgehaltes von jodfreien Laugen, bringt man eine abgemessene Menge derselben in einen Cylinder, fügt etwas Chloroform hinzu, und versetzt die Flüssigkeit so lange mit einem Chlorwasser von bestimmtem Gehalt; bis die durch Abscheidung von Brom entstandene dunkle Färbung des Chloroforms in Folge der Bildung von Chlorbrom wieder verschwindet. Das in der Hälfte des zugemessenen Chlorwassers enthaltene Chlor entspricht dem Bromgehalt der untersuchten Lauge.

Bei der quantitativen Bestimmung hat man das Brom meistens vom Chlor zu trennen.

¹⁾ Jahresber. d. Chem. 1863, 154.

²⁾ Chem. News 55, 203.

Die einzige Verbindung, welche sich zur Bestimmung des Broms eignet, ist das Bromsilber. Das Chlor giebt aber eine ganz analoge Verbindung, die sich zu den Reagentien fast ebenso wie Bromsilber verhält. Es löst sich mit Leichtigkeit in Ammoniak, Bromsilber ist ebenfalls darin löslich; ist unlöslich in Salpetersäure, worin Bromsilber sich nur sehr schwer auflöst. Die Trennung ist daher nicht auf diese Weise auszuführen. Sie kann nur geschehen, indem man Chlor und Brom in die Silberverbindung überführt, das Gewicht des gemischten Niederschlages bestimmt, das Brom- und Chlor-Silber völlig in Chlor Silber verwandelt und dann aus der Differenz des Gewichtes den Gehalt an Brom berechnet.

Die Verwandlung in Chlor Silber wird auf die Weise ausgeführt, daß man einen Theil des gewogenen Niederschlages in eine Kugelröhre bringt, deren Gewicht genau bekannt ist. Dann wägt man wieder, um so die Menge der Silberverbindung zu erfahren. Das Gemenge von Chlor- und Bromsilber wird geschmolzen und ein langsamer Strom von getrocknetem Chlorgas darüber geleitet. Das Brom entweicht dabei sehr allmähig. Es ist erforderlich, die Behandlung einige Stunden lang fortzusetzen. Alsdann läßt man die Kugel erkalten, verdrängt das Chlorgas, welches noch in der Röhre befindlich ist, durch atmosphärische Luft und bestimmt das Gewicht. Um sich zu überzeugen, ob die Zerlegung vollständig sei, fügt man die Röhre noch einmal an den Chlorentwickelungsapparat, erhitzt die Silberverbindung wieder zum Schmelzen und behandelt sie noch eine Stunde mit Chlorgas. Ist das Gewicht nach dem Erkalten dasselbe wie nach dem ersten Versuch geblieben, so ist die Analyse vollendet.

Es ist schwierig, sehr genaue Resultate nach dieser Methode zu erhalten, da die Zerlegung der letzten Spuren Bromsilber bei einem so großen Ueberschuß von Chlor Silber nur langsam von Statten geht. Es war daher eine wesentliche Verbesserung, als Fehling¹⁾ nachwies, daß die ganze Menge des Bromsilbers gefällt werde, ehe eine bedeutende Menge Chlor Silber niederschlagen wird. Man kann daher das Brom völlig entfernen, den Niederschlag abfiltriren, wie oben mit Chlor behandeln, und dann im Filtrat den Rest des Chlors mit salpetersaurem Silber bestimmen. Bei der großen Menge des Broms, welche im ersten Niederschlage enthalten ist, muß die Gewichts-Differenz nach der Behandlung mit Chlorgas weit bedeutender sein, als wenn man die kleine Menge Brom in einer so großen Quantität Chlor Silber vertheilt hätte.

Die Berechnung des Resultates ist höchst einfach. Das Moleculargewicht des Chlor Silbers ist 143,6, das des Bromsilbers 188,1, die Differenz beträgt daher 44,5. Der Gewichtsunterschied der Silberverbindung vor und nach der Behandlung mit Chlor verhält sich zu x wie 44,5 zu 80, dem Atomgewicht des Broms. Wir wollen annehmen, das ursprüngliche Gewicht des Chlor- und Bromsilbers sei 4,721 g gewesen, das des Chlor Silbers 4,304 g, die Differenz beträgt daher 0,417 g; hieraus ergibt sich folgende Proportion:

$$44,5 : 80 = 0,417 : x = 0,749 \text{ g.}$$

Der Gehalt an Brom beträgt 0,749 g; dasselbe Resultat erhält man, wenn man die Differenz mit 1,798 multiplicirt.

Eine weit einfachere und bequemere Methode ist von Mohr eingeführt. Sie unterscheidet sich dadurch, daß man die Menge des Silbers, welches man zur Fällung anwendet, bestimmt. Man kann dann leicht berechnen, wie viel Chlor Silber diesem entspricht, und aus dem Gewicht des Brom- und Chlor Silbers die Menge des Broms ableiten. Mohr beschreibt sein Verfahren folgendermaßen: Nachdem man das Silber in derjenigen Menge abgewogen hat, daß es in jedem Falle hinreicht, den ganzen Bromgehalt und noch etwas vom Chlorgehalt zu fällen, bringt man es in eine Kochflasche, löst es in verdünnter Salpetersäure auf und fügt die bromhaltige Flüssigkeit hinzu. Man läßt das Ganze 24 Stunden unter öfterem Umrütteln stehen und bestimmt dann das Gewicht des Niederschlages. Man kann dieses ohne Filtration thun. Da die Silberniederschläge sich leicht und vollständig absetzen, so decantirt man die Flüssigkeit oder zieht sie mit einem Heber ab. Vom Silberniederschlage schwimmen kleine Theilchen auf der Oberfläche. Die Masse liegt fest am Boden. Man hat also mit dem Heber nur die Mittelschicht herauszuziehen. Nach wenigen Operationen ist das abfließende Wasser ganz rein. Man trocknet nun den Niederschlag in der vorher gewogenen Flasche, indem man Luftwechsel durch Ausaugen oder durch einen kleinen Handblasbalg macht. Man erfährt das Gewicht des trocknen halbschmolzenen Niederschlages und kennt vorher das des darin enthaltenen Silbers. Aus beiden Daten berechnet man das Brom.

20 g der Mutterlauge der Saline Münster vom Stein bei Kreuznach wurden mit einer frisch bereiteten Lösung von 3 g reinem Silber vermischt. Der ganze Niederschlag wog 4,057 g. Hätte derselbe aus reinem Chlor Silber bestanden, so hätte er nur 3,9849 g wiegen können. Der Unterschied des gemischten Niederschlages gegen das reine Chlor Silber beträgt 0,0721 g und diese mit 1,798 multiplicirt geben 0,1296 g Brom in obiger Quantität.

Das Chlor und Brom kann zusammen in einem Experimente bestimmt werden, wenn man zur Fällung eine titrirte Silberlösung anwendet und ganz ausfällt. Man weiß dann, wie viel Silber man angewendet hat, wie viel Chlor Silber dieses entsprechender würde, und findet aus dem Gewicht des Niederschlages den Gehalt an Brom.

Ist neben dem Chlor und Brom auch Jod vorhanden, so ist das letztere zunächst fortzuschaffen. Dies kann geschehen, indem man entweder das Jod durch Zusatz von salpetersaurem Palladium als Jodpalladium ausfällt, oder es durch Zusatz von salpetriger Säure, in schwefelsaurer Lösung, abscheidet und es dann durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff entfernt. Hat man das Jod als Jodpalladium gefällt, so ist der Ueberschuß des zugefügten Palladiums durch Einleiten von Schwefelwasserstoff abzuscheiden, und der schließlich in der Flüssigkeit verbleibende Schwefelwasserstoff durch Kohlensäure, unter gelindem Erwärmen, zu verdrängen, worauf Chlor und Brom wie oben getrennt werden.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 45, 269.

Hart und Berglund geben die folgende Methode zur Bestimmung von Jod und Brom neben Chlor¹⁾.

Nachdem zunächst etwa vorhandene jodsaure Salze durch Reduction in Jodmetalle übergeführt sind, läßt man in einem Kölbchen, welches mit einem Kugelapparat durch Stöpsel und Glasrohr verbunden ist, schwefelsaures Eisenoryd, Eisenorydalaun, auf die zu untersuchende Lösung einwirken. Das Jod wird vollständig ausgeschieden und durch einen langsamen Luftstrom, bei gleichzeitiger Erhitzung des Kolbens bis zum Kochen, in den vorgelegten mit Jodkaliumlösung gefüllten Kugelapparat geführt. Treten keine violetten Joddämpfe mehr auf, so wird der Kugelapparat abgenommen und das übergegangene Jod durch Titriren mit unterschwefligsaurem Natrium bestimmt (vergl. Art. Jod). Zu der im Kolben verbliebenen Lösung, welche noch Brom und Chlor enthält, fügt man, nachdem sie abgekühlt ist, eine Lösung von übermangansaurem Kalium. Das hierdurch frei gemachte Brom wird nach mäßigem Erwärmen, mittelst Aspirator, in einen mit verdünnter Natronlauge gefüllten Kugelapparat geführt; wenn die Bromentwickelung zu Ende ist, fügt man der Natronlauge einige Tropfen Ammoniak zu, saugt nochmals Luft durch, um das entstandene unterbromigsaure Natrium sicher in Bromid überzuführen, spült dann den Inhalt des Kugelapparates in ein Becherglas, säuert mit Salpetersäure an und bestimmt vorhandenes Brom als Bromsilber.

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 24, 182.

Zur Bestimmung des Broms, sowie des Chlors und des Jods, in solchen organischen Verbindungen, welche durch Silbersalze nicht zersetzt werden, verbrennt man die Substanz im Glasrohre mit Natronkalk auf gleiche Weise wie bei der Stickstoffbestimmung (s. Seite 920). Der dabei zu verwendende Natronkalk muß selbstverständlich frei von Chlorverbindungen sein. Flüchtige Substanzen werden in Glaskügelchen eingeschmolzen gewogen. Beim Füllen wird die Spitze des Kügelchens abgebrochen und das Kügelchen an das äußerste Ende des rund abgeschmolzenen Brennrohres geschoben, worauf das Rohr mit Natronkalk gefüllt wird. Die zu verbrennende Substanz wird erst erhitzt, wenn der vordere, mit Natronkalk gefüllte Theil des Rohres zum vollen Glühen gekommen ist. Nach beendigter Verbrennung wird das Rohr äußerlich sorgfältig gereinigt und noch heiß in Wasser getaucht, wobei es zerspringt, worauf so viel verdünnte Salpetersäure zugefügt wird, bis Alles gelöst ist. In der von den Glastrümmern befreiten Flüssigkeit wird das Brom u. s. w. auf gewöhnliche Weise bestimmt.

Nach Carius¹⁾ zersetzt man die organischen Verbindungen durch Erhitzen mit Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht unter Zusatz von festem salpetersaurem Silber. Die Zersetzung erfolgt im zugeschmolzenen, starkwandigen Glasrohr, welches je nach der Beständigkeit der betreffenden Verbindung auf 150 bis 200° zu erhitzen ist.

Stohmann.

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 10, 103.