

indem sie sich mit Wasserstoff und anderen Elementen sättigen, die lange Reihe der sogenannten organischen Verbindungen. In ähnlichem, obwohl weit geringerem Maasse häufen sich auch die Siliciumatome, diese jedoch merkwürdigerweise stets in Verbindung mit Sauerstoff, in den Silicaten an, den Bestandtheilen der Urgesteine und Felsarten.

Mit steigendem Atomgewicht tritt im Germanium, Zinn und Blei der metallische Charakter immer deutlicher und zuletzt vollständig hervor. Die niederen, mit ihrer empirischen Formel dem Kohlenoxyd CO entsprechenden Oxyde GeO , SnO , PbO haben daher durchaus basische Eigenschaften, das Bleioxyd PbO sogar in hohem Maasse. Auch die höheren Oxyde CO_2 , SiO_2 , GeO_2 , SnO_2 , PbO_2 erscheinen nur noch als verhältnissmässig schwache Säureanhydride. Dieselben werden aus den wässrigen Lösungen ihrer Salze leicht durch andere Säuren vertrieben; in denselben wässrigen Lösungen beobachtet man leicht hydrolytische Spaltung unter Zerfall in freie Säure und Base.

Gruppe III b. Aluminiumgruppe.

20. Bor.

$$B = 10.94.$$

Durch seine Stellung im periodischen System der Gruppe des Aluminiums als deren Anfangsglied zugewiesen, ist das Bor das einzige Glied dieser Verticalreihe, welches noch in ausgesprochener Weise die Eigenschaften eines Metalloids oder säurebildenden Elements besitzt, während schon bei dem benachbarten Aluminium der metallische, basenbildende Charakter in den Vordergrund tritt.

In der Natur begegnet man dem Bor nur in Verbindung mit Sauerstoff als Borsäure B(OH)_3 und deren Salzen, dem monoclinalen Tinkal oder Borax, $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$, dem Borocalcit, $\text{B}_4\text{O}_7\text{Ca} + 4 \text{H}_2\text{O}$ (od. $6 \text{H}_2\text{O}$), dem regulär-tetraedrischen Boracit $2 \text{B}_3\text{O}_{15}\text{Mg}_3 + \text{MgCl}_2$, und anderen, die sich alle von condensirten Borsäuren ableiten.

Die Natur des complicirt zusammengesetzten Borax blieb lange unklar; erst gegen Mitte des 18. Jahrhunderts erkannte man in ihm eine Natronverbindung des mit Wasserdampf flüchtigen „Sedativsalzes“ (der Borsäure), und 1808 wurde auch das Element dieser Säure, das Bor, von Gay-Lussac und Thénard sowie von Davy isolirt.

In amorpher Form, als kastanienbraunes unschmelzbares Pulver vom spec. Gew. 2.45, welches sich etwas in Wasser auflöst, wird das Bor erhalten, indem man Bortrioxyd B_2O_3 mit 0.6 metallischem Natrium (Borax mit Magnesium ist auch zu empfehlen), behufs Luftabschluss unter einer Kochsalzdecke, glüht, die noch heisse Masse in verdünnte Salzsäure einträgt, das abgeschiedene Bor auswäscht und auf einer Thonplatte trocknet. Man kann auch Borfluorid (s. u.) durch ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glase leiten, welches an mehreren Stellen kugelförmig erweitert ist. Erwärmt man Kalium, das man in diese Kugeln

gebracht hat, mässig, indem man den Gasstrom überleitet, so scheidet sich unter Bildung von Fluorkalium Bor ab, welches nach dem Erkalten und Auswaschen der Masse rein zurückbleibt.

Das amorphe Bor löst sich in Aluminium auf, wenn man den Tiegel auf Weissglut erhitzt und gegen Sauerstoffzutritt durch eine Schicht von Kohlenstaub sichert. Letzteren schüttet man in einen grösseren Tiegel, in welchen der erste gestellt wird. Das im Aluminium gelöste Bor krystallisirt beim Erkalten aus demselben wieder aus, ganz wie der Graphit aus dem Gusseisen. Löst man das Aluminium in verdünnter Salzsäure auf, so bleiben gelbe bis braune, mitunter selbst schwarze, metallglänzende Krystalle zurück, deren Durchsichtigkeit mit der Färbung abnimmt. War die Temperatur relativ niedrig, so erhält man schwarzes „graphitartiges“ Bor in sechsseitigen Blättchen, während bei der Schmelzhitze des Nickels gelbe, oktaedrische Krystalle von „diamantartigem“ Bor entstehen. Die härteste Varietät vom spec. Gew. 2.68 ist im Stande, den Korund und selbst manche Diamanten zu ritzen. Bei der äusserst hohen Temperatur des elektrischen Ofens verflüchtigt sich das Bor, ohne zu schmelzen. Das in quadratischen Oktaedern mit Prisma krystallisirte Bor ist jedoch keineswegs rein, sondern enthält stets mehr oder weniger Aluminium und Kohlenstoff, hat beispielsweise die Zusammensetzung $B_{48}C_2Al_3$.

Das amorphe Bor entzündet sich unter Luftzutritt, erhitzt schon bei 300° und verbrennt unter glänzender grüner Feuererscheinung theilweise zu einem Gemenge von B_2O_3 und BN (s. u.); Salpetersäure oder schmelzendes Natronhydrat führen es in Borsäure oder Borate über. Es ist eines derjenigen Elemente, welche sich mit Stickstoff direct verbinden, zu Borstickstoff BN. Das Wasser zerlegt es erst bei Rothglut, indem Wasserstoff frei wird. Die krystallisirte Modification ist gegen alle diese Agentien ungleich beständiger, wird jedoch auch von schmelzendem Natronhydrat in Natriumborat übergeführt. Fluor und Chlor wirken gleichfalls ein.

Borwasserstoff, BH_3 .

Erst in neuerer Zeit wurde mit Sicherheit festgestellt, dass das Bor wie andere Nichtmetalle eine flüchtige Wasserstoffverbindung gibt, die freilich nur mit Wasserstoff gemischt erhalten werden konnte. Erhitzt man Magnesium mit Bortrioxyd und behandelt das gewonnene unreine Magnesiumborid B_2Mg_3 mit Salzsäure, so entweicht ein farbloses, in Wasser nur wenig lösliches, selbstentzündliches und mit grüner Flamme brennendes Gas, der Analyse des Gemisches zufolge BH_3 enthaltend. Bei Rothglut zerfällt der Borwasserstoff in die Elemente; hält man eine Porzellanschale in seine Flamme, dann entstehen braune Borflecke; durch Silberlösung wird das Gas gleichfalls zersetzt.

Borsäure $B(OH)_3$, und Borate.

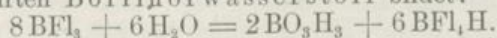
Die Borsäure findet sich in vulkanischen Gegenden, namentlich Toskanas, sowohl krystallisirt (als „Sassolin“), wie auch gelöst in heissen Quellen (Lagunen) oder in einem Gemisch mit Gasen und bis zu 120°

überhitztem Wasserdampf (als Suffionen) aus Spalten des Erdbodens ausströmend. Indem man die heissen Dämpfe in die Lagunen einleitet, gelingt es ohne künstliche Feuerung eine etwa 2procentige Borsäurelösung zu gewinnen, welche dann in grossen Bleipfannen, gleichfalls durch die natürliche Wärme der Suffionen, bis zum Auskrystallisiren der Borsäure eingedampft wird. So erhält man täglich bedeutende Mengen von Borsäure. Dieselbe wird auch aus Borax oder Boracit (Stassfurt) durch Auflösen in heisser Salzsäure und Erkaltenlassen dargestellt. Aus einer heissgesättigten Lösung krystallisirt die Borsäure, $B(OH)_3$, in fettglänzenden farblosen triklinen Schuppen vom spec. Gew. 1.435 bei 15° , löst sich bei 15° in ca. 30, und bei 100° in ca. 3 Thln. Wasser. Mit Wasserdampf ist sie flüchtig. In Weingeist löst sie sich leicht und färbt die Weingeistflamme grün; ebenso die nichtleuchtende Gasflamme, wenn man sie am Platindraht einführt. Curcumpapier wird durch Borsäurelösung gebräunt, was besonders beim Trocknen hervortritt. Das Verhalten der Borsäure in der Wärme erinnert an das der Phosphorsäure. Auf 100° erhitzt, geht die Borsäure unter H_2O -austritt in ein weisses Pulver, die Metaborsäure $BO.OH$ über, welche sich bei der gleichen Temperatur sehr allmählich verflüchtigt; erhitzt man auf 140° , so entsteht Pyroborsäure $B_4O_7.H_2$ ($4BO_3.H_3 = B_4O_7.H_2 + 5H_2O$); beim Glühen hinterbleibt Bortrioxyd (B_2O_3), eine bei 580° schmelzende, erst bei äusserst starkem Glühen flüchtige, glasartige Substanz. Das Bortrioxyd zersetzt in Folge seiner Feuerbeständigkeit Carbonate, Nitrate, Sulfate unter Bildung von Boraten; seine Eigenschaft, die meisten Metalloxyde beim Glühen mit charakteristischer Färbung zu lösen, findet in der analytischen Chemie Verwerthung. — Die Borsäure $B(OH)_3$ ist eine schwache Säure, und Orthoborate kennt man nur sehr wenige, wie das Magnesiumborat $(BO_3)_2.Mg_3$. Besser bekannt sind die krystallisationsfähigen Metaborate, so das metaborsäure Natron, grosse Krystalle $BO.ONa + 4H_2O$, welches alkalisch reagirt. Am beständigsten erweisen sich jedoch die Pyroborate, unter welchen das Natronsalz, Borax oder Tinkal, $B_4O_7.Na_2 + 10H_2O$, obenan steht. Abgesehen von seinem natürlichen Vorkommen (u. a. neuerdings entdeckte Lager in Chile; californische Boraxseen) gewinnt man denselben aus Borsäure und Natriumcarbonat im Grossen; monocline Prismen, die sich bei 15° in 16, bei 100° in 0.5 Thln. Wasser lösen. Beim Erhitzen verliert er zuerst die Hälfte, dann alles Krystallwasser und schmilzt bei 560° zu einer glasartigen Masse; Metalloxyde löst er, wie das Trioxyd, unter Bildung eigenartig gefärbter Gläser (Perlen) auf, daher benutzt man ihn auch zum Löthen.

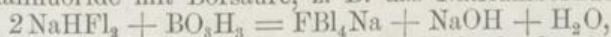
Halogenverbindungen des Bors.

Borfluorid, BFl_3 . Entsteht beim Erwärmen von Bortrioxyd (1 Theil) oder wasserfreiem Borax (2 Theile) mit pulverförmigem Fluorcalcium (Flussspath) (2 Theilen) und conc. Schwefelsäure (12 Theile): $B_2O_3 + 3CaFl_2 + 3SO_4H_2 = 2BFl_3 + 3SO_4Ca + 3H_2O$. Auch aus $6BFl_4Na$ (s. u.), B_2O_3 und $6SO_4H_2$. Borfluorid ist ein farbloses, an feuchter Luft rauchendes Gas, welches sich bei -110° unter starkem Druck verflüssigt. Wasser löst davon bei 0° unter starker Erwärmung

sein 1000-faches Volum, indem sich eine Lösung von Borsäure und dem noch nicht isolirten Borfluorwasserstoff bildet:



Die krystallisirenden Borfluoride bilden sich auch beim Vermischen saurer Alkalifluoride mit Borsäure, z. B. das Natriumborfluorid:



wobei also aus zwei sauren Lösungen eine alkalische hervorgeht.

Borchlorid, BCl_3 . Dasselbe wird in ganz ähnlicher Weise wie das Siliciumchlorid gewonnen, indem man trockenes Chlorgas über amorphes Bor oder ein inniges Gemenge von Bortrioxyd und Kohle leitet, das man in einem Porzellanrohr zum Glühen erhitzt: $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{BCl}_3 + 3\text{CO}$. Das in einer Kältemischung condensirte Product siedet bei $+18^\circ$ und hat das specif. Gew. 1.35 bei 17° und in Dampfform die Moleculargröße BCl_3 . Es wird an feuchter Luft und durch Wasser sofort in Borsäure und Salzsäure zersetzt: $\text{BCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{BO}_3\text{H}_3 + 3\text{HCl}$. Mit anderen Chloriden vereinigt sich das Borchlorid zu krystallisirenden Doppelverbindungen, z. B. $\text{BCl}_3 + \text{NOCl}$ Schmp. 24° ; $\text{BCl}_3 + \text{POCl}_3$; Schmp. 73° .

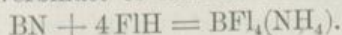
Borbromid, BBr_3 . Farblose, stark rauchende Flüssigkeit; Sp. G. 2.7; Sdp. 90.5° . Borjodid, BI_3 . Hygroskopische blättrige Krystalle. Schmp. 43° ; Sdp. 210° .

Schwefelbor, B_2S_3 .

Das dem Bortrioxyd B_2O_3 analoge Sulfid lässt sich (nach Berzelius) direct aus den Bestandtheilen und auch sonst noch in mehrfacher Weise gewinnen. Man hat es als weisse glasartige Masse oder in seidenglänzenden Krystallaggregaten erhalten. Wie die Borsäure mit Wasserdampf, ist das Borsulfid in Schwefelwasserstoffgas flüchtig. Es hat einen unangenehmen, stechenden Geruch. Durch Feuchtigkeit wird es zersetzt: $\text{B}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{BO}_3\text{H}_3 + 3\text{H}_2\text{S}$.

Borstickstoff, BN.

Zu den wenigen Elementen, die sich mit Stickstoff direct vereinigen, gehört das Bor, welches dieses im amorphen Zustande bei Weissglut thut. Der Borstickstoff wird am bequemsten durch Glühen von Borax und Salmiak dargestellt. Er bildet eine amorphe, weisse, in Wasser unlösliche, sehr indifferente, glutbeständige Masse. Mit Wasser geht er bei 200° in Borsäure und Ammoniak über: $\text{BN} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{BO}_3\text{H}_3 + \text{NH}_3$. Mit Fluorwasserstoff verbindet es sich zu Ammoniumborfluorid:



Mehrere Metalloxyde (PbO , CuO , HgO) werden beim Glühen mit Borstickstoff unter Bildung von Stickoxyd ohne Verbrennungserscheinung reducirt. Auch Borphosphid BP wurde als lockeres Pulver erhalten.

Borcarbid, B_2C_2 .

Borcarbid B_2C_2 entsteht nach Mühlhäuser (1894) beim Erhitzen einer Mischung von Bortrioxyd B_2O_3 mit Kohlenstoff: $\text{B}_2\text{O}_3 + 5\text{C} =$

$= B_2C_2 + 3CO$; die Mischung wird im elektrischen Ofen um einen die Elektroden verbindenden Kohlenkern gelegt. Man erhält so ein graphitähnliches Product; dieses Pulver bildet bei höherer Temperatur eine schwammige Masse, welche schmiedbar und walzbar ist. Bei sehr hoher Temperatur schmilzt Borcarbid zu einer metallähnlichen Masse. In den meisten Lösungsmitteln ist das Carbid unlöslich; durch Sauerstoff wird es nur schwer, von Bleichromat leicht verbrannt. — Ein Borcarbid CB_2 vom spec. Gew. 2.51, härter als Carborundum und selbst Diamant ritzend, wurde von Moissan aus Bor oder Borsäure und Kohlenstoff erhalten.

21. Aluminium.

Al = 27.11.

Obwohl man schon seit sehr langer Zeit wusste, dass im Alaun eine Erdart mit Schwefelsäure verbunden ist, zeigte doch erst Marggraf 1754, dass die „Alaunerde“ von Kalk vollständig verschieden ist und dass die Erdart des Alauns sich im Thon in Verbindung mit Kieselsäure vorfinde, von welchem ungleich wichtigeren Vorkommen dieser Erde die Benennung Thonerde verblieb. Nach vielfachen vergeblichen Bemühungen anderer Chemiker gelang es Wöhler 1827, das Metall des Alauns (alumen) und der Thonerde, das Aluminium, aus $AlCl_3$ und Kalium, in reinem Zustande zu gewinnen. Bunsen stellte 1854 das Aluminium zum ersten Male durch Elektrolyse aus $Al_2Cl_6 \cdot NaCl$ her.

Als einer der wesentlichsten Bestandtheile der festen Erdrinde zeigt sich das Aluminium gleich hinter dem Sauerstoff und Silicium, wenn auch stets in gebundenem Zustande. Sein Oxyd Al_2O_3 ist der hexagonal-rhomboedrische Korund, der in blauer Färbung als Sapphir, in rother als Rubin erscheint, nach dem Diamant die härtesten Steine; in derber Varietät als Smirgel. Letzterer wird häufig von einem Thonerdehydrat, dem rhombischen Diaspor, $(AlO.OH)_n$ oder $Al_2O_3 \cdot H_2O$ begleitet; ein Hydrat $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$, in welchem die Thonerde theilweise durch Fe_2O_3 ersetzt wird, ist der praktisch wichtige Bauxit. Das wasserreichste Thonerdehydrat $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ findet sich als Hydrargillit. In der grössten Verbreitung tritt die Thonerde jedoch in den Silicaten auf, unter denen der Kalifeldspath oder Orthoklas $Si_2O_6 \cdot Al_2K_2 = [3SiO_2 \cdot Al_2O_3] + [3SiO_2 \cdot K_2O]$ voransteht. Durch dessen Verwitterung entsteht das Kaolin oder Porzellanthon: $Si_2O_6 \cdot Al_2H_4 = 2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O + H_2O$. Der Alaun wurde bis in die neueste Zeit aus dem Alaunstein oder Alunit, einem basischen Kali-Thon-erdesulfat $(SO_4)_3Al_2 + SO_4K_2 + 2Al_2O_6H_6$, gewonnen, dem Producte der Zersetzung von Laven oder Trachyten durch Luft und Schwefeldioxyd; oder aus Alaunschiefern und Alaunerde. Von besonderer Bedeutung ist auch der monokline Kryolith, ein Doppelfluorid $AlF_3 \cdot 3NaF$, welches in Grönland mächtige Ablagerungen bildet.

Durch Kohlenstoff wird die Thonerde erst dann reducirt, wenn sie bei den enormen Hitzegraden des elektrischen Ofens mit Kohlenstoffdämpfen in Berührung kommt. Zur Gewinnung des Aluminiums reducirt man bis in die neueste Zeit dessen Halogenverbin-