



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

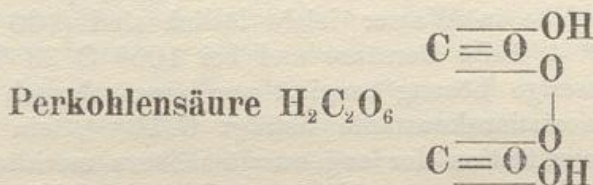
Leipzig [u.a.], 1948

Borsäure

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

Kohlenoxysulfid COS.

Das Verhalten dieses zwischen CO_2 und CS_2 stehenden Körpers ist im Bd. II beschrieben.

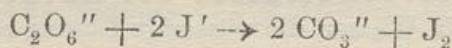


Die freie Perkohlensäure ist nicht bekannt, dagegen ist das Kaliumperkarbonat ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$), das zuerst von E. Constam und v. Hansen¹⁾ dargestellt wurde, in trockenem Zustand recht beständig. In feuchtem Zustand zerfällt es bald in Wasserstoffperoxyd und Kaliumbikarbonat:

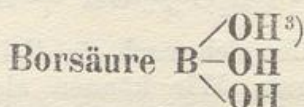


Bringt man das Salz, das sich durch seine schwach bläuliche Farbe auszeichnet, in viel kalte verdünnte Schwefelsäure, so löst es sich unter CO_2 -Entwicklung und Bildung von Kaliumsulfat und Wasserstoffperoxyd auf. Die Lösung gibt dann alle Reaktionen des H_2O_2 .

Zur Unterscheidung der Perkohlensäure von Wasserstoffperoxyd verfährt man nach Riesenfeld und Reinhold²⁾ wie folgt: Zu einer Lösung von 10 g Jodkalium in 30 ccm Wasser fügt man 0.1—0.3 g des feingepulverten Kaliumperkarbonats, wobei augenblicklich eine starke Ausscheidung von Jod erfolgt:



Wasserstoffperoxyd scheidet aus einer Kaliumbikarbonat enthaltenden Lösung nur sehr allmählich Jod aus. Silbernitrat und Bariumchlorid geben weiße, in Salpetersäure lösliche Fällungen.



Vorkommen. Die Borsäure findet sich in der Natur frei als Sassolin bei Sasso in der Toskana, gebunden an Natrium, als Borax oder Tinkal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10 \text{H}_2\text{O}$), in losen Kristallen und kristalli-

¹⁾ Z. f. Elektrochemie 3 (1897), S. 137.

²⁾ B. B. 1909, S. 4377.

³⁾ In einigen wenigen Fällen verhält sich das Bor wie ein Metall: Es sind unter anderen bekannt: $\text{B}(\text{HSO}_3)_3$; $(\text{BO})_2\text{SO}_4$; BPO_4 etc. Letztere Verbindung ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, dagegen leicht löslich in ätzenden Alkalien.

nischen Körnern an den Ufern mehrerer Seen in Tibet, am Boden des Clearsees in Kalifornien, als Boracit ($2 \text{Mg}_3\text{B}_8\text{O}_{15} + \text{MgCl}_2$) und in vielen Silikaten wie Axinit, Turmalin, Datholith etc.

Die kristallisierte Borsäure bildet farblose, perlmutterglänzende Schuppen, welche in Wasser leicht löslich sind (100 Teile Wasser lösen bei 15° 4 Teile Borsäure und bei 100°C 33 Teile).

Die wässrige Lösung reagiert nur ganz schwach sauer.

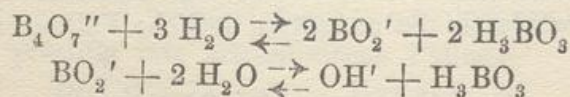
Die Dissoziationskonstante beträgt $6 \cdot 10^{-10}$, ein Wert, der je nach der Konzentration der angewandten Säure merklich variabel ist und auf die Existenz von polymeren Borsäuren hinweist, die miteinander in labilem Gleichgewicht stehen. Die Säure ist zu schwach, um Methylorange zu röten. Durch Zusatz von neutralem Glyzerin oder besser Mannit, $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6$, entsteht eine viel stärkere Glyzerinrespektive Mannitborsäure. Für die letztere erreicht die Dissoziationskonstante etwa $7 \cdot 10^{-6}$, so daß die Säure jetzt Methylorange deutlich zu röten vermag.

Durch Erhitzen der Borsäure auf 100°C verliert sie 1 Mol. Wasser und geht über in die Metaborsäure (HBO_2) und diese bei weiterem Erhitzen auf 160° in die Pyroborsäure $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$, welche beim Glühen alles Wasser verliert und das Anhydrid der Borsäure, das Bortrioxyd (B_2O_3), als geschmolzenes, außerordentlich schwer flüchtiges, hygroskopisches Glas hinterläßt.

Die Salze der Borsäure (Borate) leiten sich von der Meta- und Pyroborsäure ab. Von der Orthoborsäure (BO_3H_3) sind Salze in reinem Zustand nicht bekannt.

Löslichkeitsverhältnisse der Borate. Die Borate der Alkalien lösen sich in Wasser, die wässrige Lösung reagiert alkalisch.

Eine Lösung von Borax verhält sich wie eine Lösung von Metaborat, freier Borsäure und wenig Natronlauge:



Obige Gleichgewichte stellen sich rasch ein. Bei den Fällungsreaktionen entstehen meist Metaborate. Wir können also die Reaktionen der Borsäure auch bei Verwendung einer Boraxlösung mit dem Ion BO_2' formulieren.

Je verdünnter nun die Lösung, desto mehr nimmt die Hydrolyse gemäß der zweiten Gleichung zu, so daß eine sehr verdünnte Boraxlösung sich wie eine solche von Natriumhydrat und Borsäure verhält.

Eine Alkaliboratlösung muß sich daher, Reagentien gegenüber, ganz verschieden verhalten, je nach der Konzentration und Temperatur.

Die übrigen Borate sind in Wasser schwer löslich, leicht löslich schon in verdünnten Säuren und in Chlorammonium.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Borax.

1. Verdünnte Schwefelsäure. Keine Reaktion.

2. Konzentrierte Schwefelsäure. Keine sichtbare Reaktion.

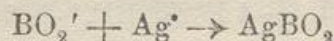
Die meisten Borate werden durch die konzentrierte Schwefelsäure unter Freisetzung der Borsäure zersetzt und letztere erteilt der nichtleuchtenden Gasflamme eine charakteristische Grünfärbung.

Bringt man daher eine kleine Probe eines Borats in die Öse eines Platindrahtes, befeuchtet mit konzentrierter Schwefelsäure und erhitzt am äußersten Rande der Flamme eines Bunsenbrenners, so kommt die charakteristische Grünfärbung der Borsäure zum Vorschein.

Bei manchen in der Natur vorkommenden borhaltigen Silikaten gelingt es nicht, die Borsäure auf diese Weise nachzuweisen. Man verfährt dann wie folgt: Man bringt eine innige Mischung des Minerals mit Fluorcalcium und saurem Kaliumsulfat in die Öse eines Platindrahtes und erhitzt am äußersten Rande der Gasflamme, wobei, infolge der Bildung von flüchtigem Borfluorid, die Grünfärbung der Flamme deutlich erkannt wird.

3. Konzentrierte Schwefelsäure und Alkohol. Versetzt man Alkali- oder Erdalkaliborat in einem Porzellantiegel mit Alkohol (am besten Methylalkohol) und dann mit konzentrierter Schwefelsäure, rührt um und zündet den Alkohol an, so erhält man eine grünesäumte Flamme, infolge der Bildung von Borsäuremethyl(äthyl)ester $B(OCH_3)_3$.

4. Silbernitrat erzeugt in mäßig konzentrierten, kalten Boraxlösungen eine weiße Fällung von Silbermetaborat:

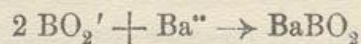


In der Hitze oder auch bei sehr großer Verdünnung geht die Hydrolyse weiter, so daß auch das Silbermetaborat schließlich in freie Borsäure und braunes Silberoxyd zerfällt:



Das Silberborat ist in Ammoniak und Salpetersäure löslich.

5. Bariumchlorid fällt aus mäßig konzentrierten Lösungen weißes Bariummetaborat.



Das Bariummetaborat ist löslich in überschüssigem Bariumchlorid, fällt jedoch auf Zusatz von wenig Alkali wieder aus. Ammonchlorid löst infolge seiner neutralisierenden Wirkung das Bariummetaborat ebenfalls.

6. Calcium und Bleisalze verhalten sich ähnlich wie die Bariumsalze.

7. Kurkuma. Taucht man ein Stück Kurkumapapier in eine wässrige Lösung von freier Borsäure, so findet keine Farbenänderung statt; trocknet man aber das Papier, so färbt es sich rotbraun.¹⁾ Taucht man das braun gewordene Papier wieder in die Borsäurelösung, so bleibt die Farbe, sogar beim Eintauchen in verdünnte Salz- oder Schwefelsäure (Unterschied von Alkalien). Befeuchtet man das rotbraune Papier mit Kali- oder Natronlauge, so wird es vorübergehend blauschwarz oder, wenn wenig Borsäure vorhanden war, graublau.²⁾ Boratlösungen, mit verdünnter Salzsäure angesäuert, geben dieselbe Reaktion. Diese sehr empfindliche und bequeme Reaktion zum Nachweis der Borsäure muß mit Vorsicht benützt werden, denn salzsaure Lösungen von Zirkon-, Titan-, Tantal-, Niob- und Molybdänsäure bräunen ebenfalls Kurkumapapier.

Viel empfindlicher gestaltet sich die Reaktion wie folgt: Man extrahiert einige Schnitzel Kurkumawurzel mit Weingeist, bringt 2—3 Tropfen der gelben Lösung in eine Porzellanschale, fügt die auf Borsäure zu prüfende wässrige Flüssigkeit hinzu, säuert mit Salzsäure an und verdampft im Wasserbade zur Trockene. Bei Gegenwart von $\frac{2}{100}$ mg B_2O_3 färbt sich der Rückstand sehr deutlich rotbraun und $\frac{2}{1000}$ mg gibt eine eben noch sichtbare Reaktion (F. Henz).

Für den Nachweis von Spuren von Bor in organischen Substanzen mit Verwendung der Kurkumareaktion vergleiche G. Bertrand und H. Agulhon.³⁾

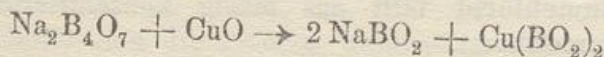
8. Kaliumfluorid gibt mit Borsäure den ziemlich beständigen Komplex BF_4' , wobei durch die freiwerdenden Hydroxylionen die Lösung deutlich alkalisch wird:



Verhalten der Borate beim Erhitzen.

Die wasserhaltigen Alkaliborate schmelzen unter starkem Aufblähen zu einem farblosen Glase.

Dieses Glas hat die Fähigkeit, in der Hitze viele Metalloxyde aufzulösen, wobei oft charakteristisch gefärbte Metaborate entstehen (Boraxperle); so wird Kupferoxyd unter Bildung eines blauen Glases gelöst:



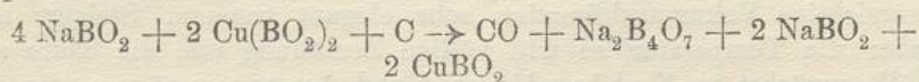
¹⁾ Bei Gegenwart von viel Borsäure und Schwefelsäure tritt die Braunfärbung, ohne vorher zu trocknen, auf. Vgl. W. Vaubel u. E. Bartlet, Ch. Ztg. 1905, I, S. 629.

²⁾ Die Nuance und Intensität der Farbe variiert mit der Menge Kurkuma sowie mit der Menge Borsäure; bei sehr wenig Borsäure, Kurkuma und ganz verdünnter Natronlauge entsteht eine fast rein violette Farbe, bei großer Konzentration an Borsäure und starker Lauge eine grünschwarze Färbung.

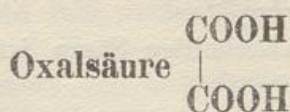
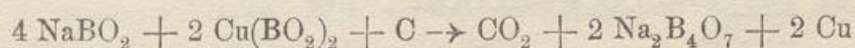
³⁾ Bull. Soc. Ch. 15 (4), 197 (1914).

Erhitzt man diese Perle in der Reduktionsflamme (also mit Kohle), so können zwei Fälle eintreten:

a) Das gefärbte Cuprisalz wird zu farblosem Cuprosalz reduziert:



b) Das Cuprisalz wird zu metallischem Kupfer reduziert, die Perle erscheint rotbraun und undurchsichtig:



Vorkommen. In Form ihres Calcium- und sauren Kaliumsalzes ist die Oxalsäure in den Pflanzen sehr verbreitet. Als Einlagerungen in Braunkohlen ist vereinzelt Ferro- und Calciumoxalat gefunden worden. Der tierische Harn führt stets kleine Mengen Calciumoxalat.

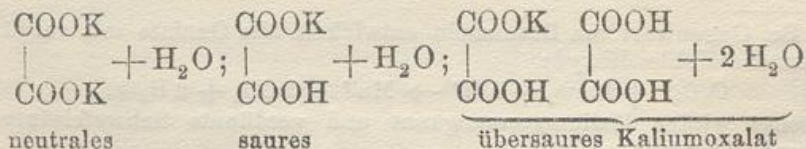
Bildung. Das Natriumsalz bildet sich durch direkte Vereinigung von Natrium mit Kohlensäure bei 360°. Kali- oder Natriumformiat geht beim raschen Erhitzen in Alkalioxalat über unter Abspaltung von Wasserstoff:



Oxalsäure entsteht bei der Oxydation vieler organischer Substanzen, wie Zucker, Stärke, Zellulose (Papier), mit konzentrierter Salpetersäure. Durch Zusammenschmelzen von Sägespänen mit Ätzkali hat man Oxalat technisch dargestellt. Als Zwischenprodukt bildet sich hierbei Formiat (durch Anlagerung von Kohlenoxyd an das Ätzkali), welches dann beim weiteren Erhitzen in Oxalat und Wasserstoff nach obiger Gleichung zerfällt.

Aus wässriger Lösung kristallisiert die Oxalsäure in monoklinen farblosen Prismen $(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Für die beiden Dissoziationskonstanten der Säure gibt C. Drucker¹⁾ die Werte $K_1 = 5.7 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 5.9 \cdot 10^{-5}$.

Die Oxalsäure ist eine ziemlich starke zweibasische Säure, welche neutrale, saure und übersaure Salze bildet.



¹⁾ Chem. Ztg. 44 (1920).