

Zeitschrift für angewandte Chemie

und

Zentralblatt für technische Chemie.

XXI. Jahrgang.

Heft 50.

11. Dezember 1908.

Verhalten des Goldschmidtschen Ferro- und Manganbors beim Erhitzen im Chlorstrom.

Von J. HOFFMANN.

(Engeg. 23. 10. 1908.)

Die Darstellung des Borsulfids aus dem Ferrobor, sowie der Verlauf des Glühprozesses bei Ferrobor und Manganbor im Schwefelwasserstoff, wurde bereits früher veröffentlicht¹⁾. Die Goldschmidtischen Mangan- und Ferroboride reagieren aber auch gegen Chlor, Brom und Jod, wie die Versuche des Verf. ergaben.

Im Chlorstrom liefert das Ferrobor mehrere Reaktionsprodukte. Glüht man Ferrobor im getrockneten Chlorstrom von gebräuchlicher Schnelligkeit bei ungefähr der Temperatur, die zur Herstellung von Borsulfid aus Ferrobor verwendet wird, so bilden sich komplexe Eisenborchloride, deren Hauptmengen in der Verbrennungsrohre selbst verbleiben. Mit Vorteil wendet man ein Glühschiffchen an. Die flüchtigen Produkte von fester Konsistenz sammeln sich in geringer Menge in den an das Rohr angeschlossenen U-Röhren, auch teilweise am Ende des Verbrennungsrohres an, während die Hauptmasse des Reaktionsproduktes von rotbrauner Farbe im Verbrennungsrohre verbleibt und sich in einiger Entfernung von der Glühstelle absetzt.

Nächst der Glühstelle sondert sich eine Zone komplexer Verbindungen ab, die sich von außen am Rohre als schwarzblauer Ring bemerkbar macht, die aber im losen Zustande grünlich schillert und den wasserfreien Eisenchloridkristallchen sehr ähnlich sieht.

Die am Ende der Verbrennungsrohre befindlichen Sublimationsprodukte sind von bräunlicher Farbe, in den ersten U-Röhren setzen sich nur fleischrot gefärbte Beschläge ab. Kühlte man die weiter angeschlossenen U-Röhren in einer Kältemischung, so erhält man darin ein flüssiges Produkt.

Während der Synthese kann man eine fortschreitende Veränderung der schwarzen Boridmasse beobachten. Bringt man versuchsweise nur einen Teil des Boridpulvers zum Erglühen, so schreitet bei genügender Chlorzufuhr dieselbe selbsttätig durch die gesamte Masse fort. Bei raschem Chlorstrom verläuft die Reaktion sehr schnell und unter Funken sprühen. Unterbricht man in den ersten Stadien die Glühung, so verbleibt im Glühschiffchen eine weiße Masse, die, neuerlich erhitzt, alsbald rotglühend sich oberflächlich in eine dickliche Flüssigkeit verwandelt, die Gasperlen entbindet. Ab und zu leuchten auch in späteren Stadien des Glühprozesses einzelne Partikelchen wie elektrisches Kohlenlicht auf.

Das in den mit Kältemischung gekühlten U-Röhren befindliche flüssige Produkt ist ohne Zweifel ein Borchlorid. In den ersten Phasen des

Glühprozesses ist es eine nahezu farblose, bis schwach gelbliche Flüssigkeit. Bei mehrstündigem Glühen und etwas rascherem Gasstrom kann sich die Flüssigkeit leicht gelblich färben. Man kann trotz der Eiskühlung nicht ganz vermeiden, daß geringe Mengen des stark an der Luft rauchenden Chlorids am Ende der U-Röhren entweichen, weshalb man das entweichende Chlorid von Kalilauge absorbieren läßt. Destilliert man die Flüssigkeit, die im gekühlten Gefäß zurückgeblieben ist, bei einer Temperatur von 24—28° ab, leitet die Dämpfe neuerdings in ein Gefäß mit Kältemischung, so erhält man eine stärker lichtbrechende Flüssigkeit, die Quecksilber, welches zur Entfernung von Chlor verwendet wird, unter Schwarzfärbung angreift. Einige wichtige Eigenschaften, die das Produkt als ein Chlorid des Bors erkennen lassen, mögen nachstehend erwähnt sein. Die Flüssigkeit ist leicht beweglich und stark lichtbrechend. An der Luft raucht sie stark und kann ohne weiteres in einem durch die Hand angewärmten Gefäß destilliert werden. In Wasser gegossen, zersetzt sie sich explosiv. Mit wenig Wasser vereinigt, liefert sie ein weißes Präcipitat, das beim Glühen in Wasserstoffgas amorphes Bor hinterläßt. Beim stärkeren Verdünnen mit Wasser zerfällt der erhaltene Niederschlag unter starker Erwärmung glatt in Bor- und Salzsäure, die nachweisbar sind. Ammoniaklösung fällt das Produkt bei starker Wärmeentwicklung, getrocknetes Ammoniakgas erzeugt ein weißes, kristallinisches Präcipitat, das, im Wasser gelöst, sich unter Boratbildung zersetzt. Der Siedepunkt des reinen Borchlorids ist nach Regnault²⁾ 18,23° bei 760 mm Druck. Das erhaltene Produkt zeigte aber stets einen höheren Siedepunkt, was darauf zurückzuführen sein dürfte, daß das Chlorid nicht reines BCl_3 ist. Durch Sulfocyankalium können im erhaltenen Chloride auch geringe Mengen von Eisen nachgewiesen werden, die sich als mitgerissene Substanzen in der Flüssigkeit lösten bzw. in geringer Menge von einem sehr flüchtigen Eisenborchloride herrühren dürften.

Wie bereits erwähnt, ist der Röhreninhalt verschieden nüanciert. Sobald er an die Luft gebracht wird, stößt er weiße Nebel aus, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und zerfließt. Im Wasser löst er sich im frisch hergestellten Zustande sehr energisch unter prasselndem Geräusch und starker Wärmeentwicklung, beweist hierdurch vor allem, daß er keine einfache Eisenchlorverbindung sei, sondern daß komplexe Eisenborchloride vorliegen. In der wässrigen Auflösung kann man nebst der Salzsäure und Borsäure nur die Eisenoxydform nachweisen. Auch die Farbe der komplexen Verbindung spräche eher für das Vorwalten der Eisenoxyd- als Oxydul-

1) Diese Z. 19, 1362 (1906), Zeitschrift für anorg. Chemie 59, 128 (1906).

2) Acad. des Sc. 26, 668.

form, nachdem das Eisenchlorür eine weiße, talkartige Masse ist, während das Chlorid irisierend eisenfarbig erscheint, aber auch schwarzbraune Krystallkrusten liefern kann. Das rotbraune Produkt, das die Hauptmasse der Ausbeute ausmacht, ergab bei der quantitativen Untersuchung

| | |
|--------|----|
| 30,83% | Fe |
| 67,20% | Cl |
| 1,41% | B |
| 99,44% | |

Wiewohl in der Lösung dieses Produkts nur die Oxydform des Eisens qualitativ nachweisbar ist, andererseits die Analysenzahlen nicht hinreichend erscheinen, die Struktur der Verbindung klarzulegen, so muß man immerhin annehmen, wenn man an der bekannten Valenz des Bors gegenüber dem Chlor festhält, daß die vorliegende Verbindung keinesfalls eine komplexe Eisenchlorid-Borchloridverbindung sei. Das aus den Analysenzahlen resultierende Atomverhältnis ist folgendes:

$$4,3 \text{ Fe} : 14,79 \text{ Cl} : 1 \text{ B},$$

mithin wäre das vorliegende Produkt als eine komplexe Verbindung von BCl_3 - mit einer größeren Anzahl FeCl_3 - und zurücktretenden Anzahl FeCl_2 -Molekülen anzusehen.

Da nun die quantitativen Analysenresultate auch eine Eiseoxydulform annehmen lassen, die durch die qualitative Untersuchung nicht konstatiert werden kann, so ist zu folgern, daß sich das Oxydulsalz des Eisens bei der Lösung der Verbindung oxydierte. Die Umwandlung des Oxyduls in Oxyd kann durch mehrere Umstände bedingt sein. Zunächst geht die Zersetzung der Verbindung durch Wasser bei starker Wärmeentwicklung vor sich, die für ein Bestehenbleiben der Oxydulform ungünstig wäre, andererseits dürfte das vom Borchlorid durch Wasser freiwerdende Chlor oxydierend wirken und die bei der Zersetzung auftretende Borsäure und Salzsäure nur Endprodukte des Prozesses sein. Die Oxydulform bei Änderung des Lösungsmittels nachzuweisen, konnte bisher nicht erzielt werden. So löst sich die komplexe Verbindung in CS_2 unter Verfärbung des Lösungsmittels nur unter Bildung der Oxydform des Eisens, Äther zersetzt sie heftig, geringe Mengen fallen ein Präcipitat, das im Überschuß löslich ist. Ähnlich wie Äther verhält sich Alkohol. Ammoniak, sowie Kalilauge zerstetzt sie unter Zischen.

Das schwärzlichgrün irisierende Produkt ergab bei der quantitativen Analyse nachstehende Zahlen:

| | |
|--------|----|
| 33,25% | Fe |
| 2,07% | B |
| 64,48% | Cl |
| 99,8% | |

Das aus diesen Mengen resultierende Atomverhältnis ist:

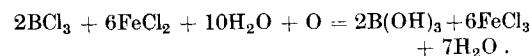
$$3,01 \text{ Fe} : 9,21 \text{ Cl} : 1 \text{ B},$$

wodurch das Produkt als eine Verbindung von der Formel:



anzusehen ist, die man, falls man an der bekannten Valenz des Bors gegenüber dem Chlor festhält, als

$3\text{FeCl}_2 \cdot \text{BCl}_3$ anzunehmen hat. Da auch in dieser Verbindung das Eisenchlorür nicht, sondern nur die Oxydform nachweisbar ist, so dürfte eine Umsetzung im Sinne der Gleichung vor sich gehen



In bezug auf die Ausbeute des angewandten Eisenborids kann erwähnt werden, daß innerhalb zweier Stunden bei einer 1,3469 g schweren Probe und einer Temperatur, die analog der bei der Synthese des Borsulfids auf Ferroborid gewählt wurde, 86% der gesamten Probe in Reaktion traten. Bei gesteigerter Temperatur erfolgt eine weitere Chlorierung bis auf 99,55%. Mithin ist der Verlauf der Reaktion ein viel energischer als in der Schwefelwasserstoffatmosphäre. Eigenartig ist das Verhalten des Borids beim Glühen im Chlorstrom gegenüber dem Resultate bei tagelanger Behandlung mit Königswasser, bei welchem konstant, wie mehrere Kontrollen erwiesen, 13,76% unaufgeschlossener Rückstand verbleibt. Die Glühung im Chlorstrom wirkt also energischer als die Behandlung mit Chlor durch Königswasser.

Auch das widerstandsfähigere Mangenbor reagiert beim Erhitzen im getrockneten Chlorstrom und liefert Reaktionsprodukte. Beim Verglühen der Boridmasse, die anfänglich mit einer Nebelbildung verbunden ist, bilden sich feste Produkte, die sich zunächst mit weißlichgelber Farbe absetzen. Bei sehr starkem Strom kann man ähnlich wie bei Ferrobor, nur etwas schwächer, ein Aufleuchten der Masse beobachten. Nach beendigter Reaktion ist der Röhreninhalt in der Nähe des Verbrennungsschiffchens gelbbraunlich, gegen das Ende heller gefärbt. Auch in den an das Verbrennungsrohr angeschlossenen U-Röhren setzen sich gelbliche Beschläge an. Die Mengen der erhaltenen Verbindungen sind gegenüber denen bei Ferrobor bedeutend geringer, so daß mit Rücksicht auf das Festkitten an den Röhrenwandungen nur eine geringe Menge gewonnen werden kann, die Kontrollanalysen nicht gestattet. Zurzeit kann nur konstatiert werden, daß die erhaltenen Produkte komplexe Manganchlor-Borchloride sind, die sich im Wasser unter starker Temperaturerhöhung und Zischen lösen und sich an der Luft unter Aussöhung weißer Nebel zersetzen. Der Borgehalt ist ein höherer als bei den komplexen Eisenborchloriden.

Elobogen, im November 1908.

Über den Zucker des Colostrums.

Von JOHN SEBELIEN und EINAR SUNDE.

(Eingeg. d. 26.10.1908.)

Das Colostrum zeigt bekanntlich in mehreren Hinsichten Eigenschaften, die von dem normalen Sekret der Milchdrüsen so wesentlich abweichen, daß es sehr zweckmäßig erscheint, daß das Wort Colostrum gar nicht an Milch erinnert. Zwar finden sich in beiderlei Sekreten dieselben Gruppen von Hauptbestandteilen: Fett, Eiweißkörper und Zucker, aber die nähre Beschaffenheit, sowie auch zum Teil