

Sdp. 100—101°	12 mm	7.5 g	0.9877	— 31.08°
101—102°	12 »	13 »	0.9802	— 37.90°
102—103°	12 »	18 »	0.9785	— 50.72°
103—104°	12 »	8 »	0.9778	— 61.36°
		R 4 »		
		50 g		

Bezüglich der Drehung verweisen wir auf das beim *l*-Verbenon Gesagte. Die Dichte des *l*-Verbenols weicht von derjenigen des *d*-Verbenols etwas ab, auch im Geruch sind Unterschiede vorhanden. Das erstere durch Ausfrieren zu reinigen, mißlang völlig, da wahrscheinlich das beigemengte *i*-Verbenol das Erstarren verhinderte.

Durch vorsichtige Oxydation von Fraktion 3 mit Chromsäure in Eisessig-Lösung entstand *l*-Verbenon, das mit neutralem Sulfit gereinigt wurde. Sein Semicarbazon schmolz zwischen 185—190°. Das daraus gewonnene *l*-Verbenon hatte $d_{15}^0 = 0.9820$, $\alpha_D = -144^\circ$ im 100 mm-Rohr.

Ferner ließ sich das *l*-Verbenol (Fraktion 3) mit Permanganat glatt zur *l*-Pinononsäure abbauen, die bezüglich ihres Schmelzpunktes völlig mit der aus *l*-Verbenon dargestellten Verbindung übereinstimmte und mit ihr gemischt keine Schmelzpunktserniedrigung gab. Schmp. 124—128°. Die Ausbeute bei den beiden Oxydationsverfahren entsprach etwa der beim *d*-Verbenol erzielten.

Zum Schlusse machen wir darauf aufmerksam, daß wir weitere Untersuchungen in der Verbenon-Reihe in Angriff genommen haben, über deren Resultate wir demnächst berichten werden.

Hamburg-Billwärder, März 1913. Laboratorium der Firma Anton Deppe Söhne.

144. E. Wedekind: Synthese von Boriden im elektrischen Vakuumofen.

(Eingegangen am 29. März 1913.)

Unsere Kenntnisse über Metallboride verdanken wir hauptsächlich den Untersuchungen von Moissan¹⁾, welcher in seinem elektrischen Lichtbogenofen die Boride des Eisens, Nickels, Kobalts und Kohlenstoffs darstellte, und zwar meistens durch direkte Vereinigung der Komponenten. Die Boride der Erdalkalimetalle wurden auf einem anderen Wege gewonnen. Im übrigen ist über Metallboride

¹⁾ Le four électrique, Paris 1897, S. 356 ff.; vergl. auch »Nachträge zum elektrischen Ofen«, herausgegeben von Th. Zettel, Halle 1900, S. 32 ff.

nicht allzuviel bekannt¹⁾, obwohl gerade die Boride der hochschmelzenden Elemente (Zirkonium, Vanadium, Titan, Uran usw.) in mancher Beziehung (Widerstandsfähigkeit, Härte usw.) vielversprechend sein mußten.

Die Darstellung solcher Boride im Lichtbogenofen mit Kohlelektroden stößt nun häufig auf Schwierigkeiten: einerseits sind die betreffenden Metalle noch z. T. schwer zugänglich und außerdem leicht oxydabel, so daß bei den im Ofen herrschenden Temperaturen eine teilweise Verbrennung schwer zu vermeiden ist, andererseits beeinflussen die Kohle-Elektroden bzw. der im Lichtbogen erzeugte Kohlenstoffdampf den Prozeß mitunter ungünstig, da nebenher leicht Carbiddbildung eintritt. Auch die direkte Reduktion der Metalloxyde mit überschüssigem Bor bei den Temperaturen des elektrischen Ofens ist versucht worden: ich erhielt²⁾ vor längerer Zeit beim Erhitzen eines Gemenges von Zirkonoxyd und Bor mit Strömen von 650—800 Amp. einen grauschwarzen Regulus, der nicht weniger als 30% Kohle enthielt. Diese konnte aus dem gepulverten Material auch durch oft wiederholtes Schlämmen mit spezifisch schweren Flüssigkeiten nur teilweise entfernt werden; ob ein kohlehaltiges Borid oder ein Zirkoniumborocarbide³⁾ vorlag, ließ sich nicht entscheiden.

Ähnliche Erfahrungen wurden bei Reduktionsversuchen mit anderen Oxyden gemacht.

Ich habe daher ein Verfahren zur Darstellung von Metallboriden ausgearbeitet, das die erwähnten beiden Hauptübelstände — Mitwirkung der Bestandteile der Luft, sowie Verunreinigung der Schmelze durch Kohlenstoff — vermeidet. Als geeignetes Hilfsmittel hierfür erwies sich der elektrische Vakuum-Lichtbogen-Ofen von

¹⁾ Auf aluminothermischem Wege habe ich schon vor längerer Zeit das Manganborid MnB_2 (B. 38, 1228 [1905], B. 40, 1259 [1907]) und das Chromborid CrB (B. 40, 297 [1907]) dargestellt. Die Manganboride wurden ferner untersucht von Binet du Jassoneix (vergl. u. a. Bl. [3] 35, 102 [1906]), ebenso die beiden Thoriumboride ThB_4 und ThB_6 (C. r. 141, 191 [1905], vergl. auch Wedekind und Fetzer, Ch. Z. 29, Nr. 7 [1905]). Endlich haben S. A. Tucker und H. R. Moody (Soc. 81, 14 [1902]) in Moissans Lichtbogenofen Boride des Zirkons, Chroms, Wolframs und Molybdäns dargestellt, ohne die Zusammensetzung dieser Verbindungen durch Mitteilung näherer analytischer Daten zu erhärten; auf diese Arbeit komme ich weiter unten noch zurück.

²⁾ B. 35, 3929 [1902].

³⁾ Das erste Borocarbide, Berylliumborocarbide $C_4B_5Be_6$, wurde von P. Lebeau dargestellt (vergl. C. r. 126, 1347).

L. Weiß¹⁾ mit der kürzlich von mir beschriebenen Verbesserung²⁾, welche auch bei unvollkommenem Vakuum den Luftsauerstoff unschädlich zu machen gestattet.

Der Vakuumofen ist bisher nur zum Schmelzen bzw. Sintern von hochschmelzenden Metallen benutzt worden; es liegt aber auf der Hand, daß er unter Umständen auch zu Synthesen einfacher Verbindungen hochschmelzender Metalle verwendet werden kann. Voraussetzung ist nur, daß die Mischung sich zu Stäben pressen läßt, und daß diese — nach erfolgtem Fritten — den elektrischen Strom genügend leiten. Ich habe nun gefunden, daß diese Bedingungen bei vielen Gemengen von Metallen mit Bor erfüllt sind, sobald die Ausgangsstoffe nur genügend fein verteilt und auf das innigste gemengt sind³⁾. Dabei hat man noch den Vorzug, daß das Bor⁴⁾ etwa noch vorhandenes Oxyd reduziert (das Bortrioxyd verdampft bei der hohen Temperatur vollständig) und, daß man das gewünschte Borid ohne weiteres in geschmolzenem Zustande gewinnt⁵⁾. In praxi hat man nur oft mit einem Überstand zu kämpfen, nämlich mit der starken Zerstäubung, die einige Metallmischungen während des Brennens des Lichtbogens zeigen. Durch Variieren der Spannung ließ sich nicht viel dagegen erreichen; in manchen Fällen konnte jedoch ein größerer Materialverlust verhindert werden durch Einsetzen eines stark konischen Asbestrohres, welches durch einen mit drei Stäben versehenen eisernen Ring in senkrechter Stellung im Ofen angebracht werden konnte. Dieses Rohr hat zwei gegenüberliegende Öffnungen, deren Durchmesser etwas größer ist, als der Elektroden-Durchmesser. Die untere — kleinere — Öffnung ruht direkt auf dem Quarz- bzw. Zirkontiegel, in welchem sich der größere Teil der fortgeschleuderten Kügelchen sammelt⁶⁾.

¹⁾ Vergl. Z. a. Ch. 65, 266 [1909]. Eine ausführliche Beschreibung des Ofens findet in A. Stählers Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, Bd. I, S. 442 ff. (Leipzig 1913).

²⁾ A. 395, 160 [1913].

³⁾ Es wurden auch Versuche zur Synthese von Siliciden angestellt; es zeigte sich aber, daß Mischungen von Metallen mit krystallisiertem Silicium beim Pressen durchweg nur brüchige Stäbe liefern. Voraussichtlich wird amorphes Silicium geeigneter sein.

⁴⁾ Ein größerer Überschuß von Bor ist nicht angebracht, da man nie ganz sicher ist, daß in der kurzen Zeit zwischen beginnendem Schmelzen und Abtropfen das unverbunden gebliebene Bor vollständig verdampft ist.

⁵⁾ Die Vereinigung der Elemente scheint zuweilen schon während des Frittens bei 1000° einzutreten, wenn eine deutliche Veränderung der Farbe und der Leitfähigkeit zu beobachten ist.

⁶⁾ Der gleichzeitig entstandene oxydische Staub setzt sich hauptsächlich an den Wandungen des Asbestrohres und am Schauglas fest.

Die Versuche wurden bisher mit Zirkonium, Vanadium, Molybdän, Uran und Titan ausgeführt; Schwierigkeiten begegneten wir beim Molybdän und besonders beim Titan.

Zirkon-borid,¹⁾ Zr_3B_4 .

Da ein Zirkon-borid von der Formel Zr_3B_4 schon einmal beschrieben ist¹⁾, so arbeitete ich zunächst mit den dieser Formel entsprechenden Mengenverhältnissen der Komponenten. 20 g nach dem Calcium-Verfahren²⁾ dargestelltes 97,5-prozentiges Zirkonmetall wurde in einer Achatschale sehr fein zerrieben und mit 4 g amorphem Bor auf das innigste vermengt. Das Gemisch wurde in die aus Wolframstahl gefertigte Preßform gebracht und in einer hydraulischen Presse³⁾ einem Druck von mehreren hundert Atmosphären ausgesetzt. Ich erhielt so schön zusammenhängende Stangen von 5—10 mm Dicke, welche in der früher beim Zirkonmetall beschriebenen Weise bei etwa 950° im Hochvakuum gefrittet wurden. Später stellte sich heraus, daß die Stangen so gut leiten, daß man sie in diesem Falle ohne vorheriges Fritten zu den Schmelzversuchen verwenden kann. Nach dem Einsetzen in die Elektrodenköpfe wurden die Stangen mit ihren glatten Schmalenden in möglichst innige Berührung gebracht, der Ofen evakuiert (15—20 mm Druck) und durch die Capillare Wasserstoff zugeführt, welcher an der nunmehr zum Glühen gebrachten Platinspirale von dem noch vorhandenen Luftsauerstoff verbrannt wurde⁴⁾. Nach dem Einschalten des Hauptstroms (64—72 Volt Gleichstrom) werden die Stangen an der Berührungsstelle schnell rotglühend, worauf man durch vorsichtiges Drehen des einen Triebrades den Bogen zieht und in dem Maße, wie die eine Elektrode abschmilzt, folgt⁵⁾. Die erforderliche Stromstärke schwankte zwischen 40—80 Amp. Größere, völlig abgeschmolzene Tropfen waren nur ausnahmsweise zu erzielen, da die Zerstäubung

¹⁾ Vergl. S. A. Tucker und H. R. Moody, Soc. 81, 14 [1902].

²⁾ E. Wedekind, A. 395, 153 [1913].

³⁾ Die elsässische Maschinenfabrik in Grafenstaden, welche auch die Preßform hergestellt hat, stellte mir und meinen Mitarbeitern in entgegenkommender Weise eine große hydraulische Presse zur Verfügung.

⁴⁾ Der gebildete Wasserdampf schlägt sich zum Teil an den kalten Ofenwänden nieder, zum Teil wird er von dem aufgestellten Phosphorpentoxid unschädlich gemacht.

⁵⁾ Wenn der Bogen abreißt, stellt man den Strom zweckmäßig wieder ab, bringt die Elektroden wieder in Berührung und zieht den Bogen, wie vorher. Mitunter hat sich eine Elektrode verbogen, dann muß der Versuch ganz abgebrochen und die Elektrode an der betreffenden Stelle abgeschnitten werden.

sofort lebhaft einsetzt; dagegen fanden sich im Tiegel ziemlich viele silberglänzende Kügelchen vor. Auch waren die Enden der Elektroden meistens gut durchgeschmolzen und zeigten einen schönen metallischen Bruch.

Für die analytische Untersuchung wurde in einer Probe der Oxyd- bzw. Sauerstoffgehalt nach der Chlormethode von Wedekind und Lewis¹⁾ ermittelt, während in einer anderen Probe Bor und das nicht an Sauerstoff gebundene Zirkonium bestimmt wurden. Hierbei wurde folgendermaßen verfahren:

Das fein gepulverte Material wurde in einem Platintiegel, dessen Boden vorher mit einer Schicht geschmolzenen Natriumcarbonats überzogen war, mit der 30-fachen Menge calc. Soda etwa $\frac{1}{2}$ Stunde geschmolzen, worauf man mit warmem Wasser aufnimmt, filtriert und gründlich wäscht. Das Filtrat wird vorsichtig mit Salzsäure angesäuert und am Rückflußkühler 1 Stunde lang gekocht, um alle Kohlensäure zu entfernen, ohne Borsäure zu verlieren, worauf man mit $\frac{1}{10}$ -n. Barytwasser genau neutralisiert (Indicator: Methylorange), etwas Phenolphthalein zufügt und die Borsäure bei Gegenwart von Mannit mit $\frac{1}{10}$ -n. Barytwasser titriert.

Der unlösliche Rückstand von der Sodaschmelze wurde, soweit als möglich, in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt, während der Rest des Niederschlags vom Filter gespült, mit Ammoniak digeriert und mit obiger Fällung vereinigt wurde.

0.1149 g Sbst.: 13.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Ba}(\text{OH})_2 = 0.0144$ g B und 0.1343 g ZrO_2 . — 0.1060 g Sbst.: 11.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und 0.1243 g ZrO_2 . — 0.1942 g Sbst.: 22 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Ba}(\text{OH})_2 = 0.0244$ g B. — 0.1673 g Sbst. (im Chlorstrom erhitzt): 0.0016 g ZrO_2 (Rückstand).

Zr_3B_4 . Ber. Zr 86.07, B 13.93.

Gef. > 86.38, 86.58, > 12.54, 12.3, 12.58, ZrO_2 0.96.

Bezieht man den Oxydgehalt auf die beiden ersten Analysen, so sind in Summa 99.88 bzw. 99.84 % gefunden worden. Der Bor-gehalt wurde zu niedrig gefunden, und zwar ungefähr mit denselben Abweichungen, die Moissan²⁾ bei seinen Analysen des Eisen- und Nickelborides angibt. Das Defizit ist nicht auf die analytische Methode³⁾ zurückzuführen, da Kontrollanalysen mit bekannten Mischungen von Borsesquioxyd und Zirkonmetall richtige Zahlen lieferten³⁾. Vermutlich ist der Sodaaufschluß nicht ganz vollkommen, so daß etwas Bor im Zirkon verbleibt; auch können geringe Mengen Zirkon unverbunden geblieben sein, während das Bor im Lichtbogen verdampfte.

¹⁾ Soc. 95, 456 [1909] und Z. Ang. 22, 725 [1909].

²⁾ Vergl. Le four électrique, S. 360 und 363.

³⁾ Angewandt ein Gemenge von 0.0481 g B_2O_3 und 0.0526 g 97-prozentiges Zr-Metall; aufgeschlossen und analysiert wie oben. Gefunden: 0.0486 g B_2O_3 und 0.0690 g ZrO_2 , entsprechend einem 97-prozentigen Zirkonmetall.

Der Oxydgehalt ist unbedeutend. Die Präparate sind natürlich frei von Kohlenstoff.

Eigenschaften des Zirkon-borides. Das Zirkonborid hat ein silberglänzendes, metallisches Aussehen und ist an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig. Die Dichte wurde bei Präparaten von verschiedener Darstellung zu 4.98 bzw. 5.00 gefunden, ist also niedriger als das spezifische Gewicht des elementaren Zirkoniums (6.4); die Härte ist = 7. Im kompakten Zustande wird das Borid von Säuren — mit Ausnahme von Flußsäure — nicht angegriffen; in fein gepulvertem Zustande wirkt hingegen warme verdünnte Salzsäure ziemlich lebhaft ein, während kalte verdünnte oder konzentrierte Salpetersäure im Gegensatz zu dem Verhalten anderer Boride nur wenig angreifen. Auch von Königswasser wird das Borid nur teilweise gelöst: am schnellsten wird es durch Glühen im Chlorstrom aufgeschlossen. Gegen Alkalien ist das Zirkonborid durchaus beständig; die Kügelchen werden selbst von geschmolzenem Ätzkali nur sehr langsam angegriffen. Das fein gepulverte Material wird durch längeres Schmelzen mit Soda völlig aufgeschlossen.

Tucker und Moody (a. a. O.) haben, wie schon erwähnt, ebenfalls ein Borid Zr_2B_4 gewonnen und zwar durch Erhitzen der Komponenten im Lichtbogenofen mit Kohleelektroden. Ob dieses mit dem von mir beschriebenen Borid identisch ist, läßt sich nicht entscheiden, da nähere analytische Angaben fehlen. Diese vermißt man um so mehr, als die beiden Autoren als Ausgangsmaterial ein Zirkonmetall benutzten, das aus Zirkonkalium-fluorid durch Reduktion mit Aluminium dargestellt war. Das nach diesem Prozeß gewonnene sogenannte krystallisierte Zirkonium besteht aber bekanntlich aus Aluminiumzirkoniden $ZrAl_2$ bzw. $ZrAl_3$ ¹⁾. Es ist also anzunehmen, daß das daraus gewonnene Borid ebenfalls aluminiumhaltig war; hierauf deutet auch das niedrige spezifische Gewicht 3.7 hin (das von mir dargestellte Zirkoniumchlorid hat die Dichte 5).

Vanadium-borid VB.

(Nach Versuchen von C. Horst.)

Mischungen von fein verteiltem Vanadium (dargestellt aus Pentoxyd nach dem Calcium-Verfahren²⁾) und Bor lassen sich in der oben angegebenen Weise gut zu Stangen pressen, die nach dem Fritten im Hochvakuum bei 1000—1100° eine hinreichende Leitfähigkeit für

¹⁾ Vergl. u. a. Wedekind, Z. El. Ch. 10, 331 [1904].

²⁾ Vergl. E. Wedekind, A. 395, 152 [1913], das benutzte Vanadiummetall war 97-prozentig.

Schmelzversuche zeigen. Die Zerstäubung im Lichtbogen ist noch lebhafter, als beim Zirkonborid, so daß die Ausbeute zu wünschen übrig läßt. Man erhält kleine, völlig durchgeschmolzene Kugeln und Elektrodenenden.

Die Analyse des erhaltenen Vanadiumborides bereitete insofern Schwierigkeiten, als das Bor nur indirekt bestimmt werden konnte, da die titrimetrische Methode nicht in Betracht kam und die übliche Scheidung des Bors durch Verflüchtigung als Borsäureester nicht benutzt werden konnte, nachdem sich gezeigt hatte, daß die Vanadinsäure unter diesen Bedingungen ebenfalls leicht einen Ester bildet, der mit dem Borsäureester flüchtig ist¹⁾.

Es wurde daher folgendermaßen verfahren: das Borid wurde am Rückflußkühler in möglichst wenig konzentrierter Salpetersäure gelöst, worauf man eine gewogene Menge Calciumoxyd zugab, eindampfte und glühte. In dem so erhaltenen Gemenge von Calciumvanadat, Calciumborat und Calciumoxyd wurde das Vanadium in der üblichen Weise bestimmt; aus der Differenz ergab sich das Bor.

0.2607 g Subst. und 0.9814 g CaO: 1.5975 g Gemenge. Letzteres verbrauchte 41.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 , entsprechend 0.3793 g V_2O_5 . Es verbleiben somit 0.2347 g B_2O_3 entsprechend 0.0737 g B.

VB. Ber. V 82.1, B 27.9.

Gef. » 81.7, » 28.3.

Das Vanadiumborid entspricht also der erwarteten einfachen Zusammensetzung VB. Es hat ein rein metallisches Aussehen und ist gegen Alkalien und Säuren — mit Ausnahme von Flußsäure und Salpetersäure — beständig; von schmelzendem Ätzkali wird es im Gegensatz zum Zirkonborid unter Wasserstoff-Entwicklung schnell aufgeschlossen. Das Borid ist sehr hart (Härte etwas über 7).

Uran-borid UB_2 .

(Nach Versuchen von O. Jochem.)

Ein inniges Gemenge von fein verteiltem Uran²⁾ und amorphem Bor läßt sich bei 200 Atm. Druck gut zu Stangen pressen, deren Widerstandsfähigkeit durch das Fritten bei 1000° allerdings so beeinträchtigt wurde, daß die Schmelzversuche nur bei größter Vor-

¹⁾ Die Orthovanadinsäureester, die bisher durch Einwirkung von Halogenalkylen auf Silbervanadat dargestellt wurden, sind gelbe, ziemlich zersetzliche Flüssigkeiten (vergl. Hall, Soc. 51, 781 [1887]).

²⁾ Dargestellt nach dem Calcium-Verfahren aus UO_3 bzw. U_3O_8 ; das Material war 97–99-prozentig und nur durch etwas Eisen und Silicium verunreinigt.

sicht befriedigend ausfielen. Bei den gegebenen Stromverhältnissen (50—80 Amp.) war es nur möglich, die Enden der Stangen zum Schmelzen zu bringen; diese wurden abgekniffen, mechanisch gereinigt und darauf mit ganz verdünnter Salpetersäure behandelt. Man erhält so schöne silbergrau aussehende Stücke, die für die Analyse am Rückflußkühler in möglichst wenig Königswasser gelöst wurden. Das Uran wurde dann mit Natronlauge als Natriumuranat gefällt, worauf im Filtrat die Borsäure in der beim Zirkonborid angegebenen Weise titrimetrisch bestimmt wurde. Das Uran mußte in einer besonderen Portion als Ammoniumuranat gefällt und als U_3O_8 zur Wägung gebracht werden¹⁾; zugleich wurden Eisen und Silicium bestimmt.

0.4520 g Sbst.: 0.4830 g U_3O_8 , 0.0035 g Fe_2O_3 und 0.0049 g SiO_2 . — 0.3317 g Sbst. verbrauchten 25.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $Ba(OH)_2 = 0.0280$ g B.

UB₂. Ber. U 91.55, B 8.45.

Gef. » 90.65, » 7.80, Fe 0.54, Si 0.51.

Da im ganzen 99.50% gefunden wurden, dürften in dem Präparat nur ganz geringe Mengen von Oxyden vorhanden gewesen sein.

Das Uranborid UB₂ hat ganz ähnliche Eigenschaften, wie das oben beschriebene Vanadinborid.

Molybdän-borid.

(Nach Versuchen von O. Jochem.)

Es gelang bisher nicht, ein ganz einheitliches Borid des Molybdäns darzustellen. Gemenge von Bor und von fein verteiltem Molybdänmetall — verwendet wurde aus kolloidem Molybdän gewonnenes Gel — lassen sich zwar gut pressen und fritten, dagegen hat man bei den Schmelzversuchen im Vakuum Schwierigkeiten, da das Material im Lichtbogen nicht abtropft, sondern nur an den Enden der Elektroden zusammensintert. Ein besonders gut aussehendes Stück wurde mechanisch gereinigt und analysiert.

0.4545 g Sbst.: 1.6032 g $PbMoO_4$. — 0.1572 g Sbst.: 0.0227 g B_2O_3 (in Form von Calciumborat).

Daraus berechnen sich 92.3% Mo und 4.5% B, während ein Borid Mo_2B 94.6% Mo bzw. 5.4% B verlangen würde. Hierzu ist zu bemerken, daß die Mischung aus 1 Grammatom Mo und 2 Grammatomen Bor hergestellt war; das nicht in die Verbindung eingetretene Bor war also im Lichtbogen verdampft.

¹⁾ Bei der Borbestimmung kann das Uran nicht mit Ammoniak ausgefällt werden, da die gebildeten Ammoniumsalze bei der späteren Titration der Borsäure störend wirken.

Tucker und Moody¹⁾ wollen durch Erhitzen eines Gemenges von Molybdänmetall und Bor im gewöhnlichen Lichtbogenofen ein Molybdänborid erhalten haben, dem sie auf Grund einer Molybdänanalyse die Formel Mo_3B_4 zuschrieben. Dieser Versuch wurde wiederholt, indem ein Gemisch von 30 g Molybdän und 4.3 g Bor in einem Lichtbogenofen mit Kohleelektroden während 40 Minuten mit einem Strom von 100—150 Amp. erhitzt wurden. Man erhält einen schwach gelb gefärbten, spröden Regulus, der von konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure leicht, von konzentrierter Salzsäure nur langsam angegriffen wird. Die Analysen ergaben 88.0% Mo und 9.9% B (Theorie für MoB 89.7% Mo und 10.3% B). Ein Borid Mo_3B_4 würde 86.7% Mo verlangen. Da man bei Verbindungen, die im gewöhnlichen Lichtbogenofen dargestellt sind — infolge der unvermeidlichen Verunreinigungen durch Kohle, Eisen und Oxyde —, stets zu wenig, aber nie zu viel an wesentlichen Bestandteilen findet, so scheint die Existenz eines Borides Mo_3B_4 fraglich zu sein. Da aber auch die Boride, welche den Formeln MoB_2 bzw. MoB zu entsprechen scheinen, noch nicht in reinem Zustande gewonnen werden konnten, so muß die weitere Verfolgung dieser Aufgabe Untersuchungen mit verbesserten Hilfsmitteln vorbehalten bleiben.

Die Angaben von Tucker und Moody (a. a. O.) welche ein Wolfram-borid, WB_2 im Kohlelichtbogen-Ofen aus den Komponenten mit einem Strom von 175 Amp. erhielten, kann ich im wesentlichen bestätigen. Ich erhielt schon mit 150 Amp.²⁾ eine kompakte, metallisch aussehende Masse, die gegen Säuren ziemlich beständig ist, und auch von Salpetersäure nur langsam angegriffen wird. Das Borid läßt sich weder mit Natriumsuperoxyd noch mit Kaliumbifluorid aufschließen; mit einem schmelzenden Gemenge von Soda und Salpeter verläuft hingegen die Reaktion sehr heftig, meistens unter Feuererscheinung. Die Wolframbestimmungen gaben Zahlen, welche annähernd der Theorie für WB_2 entsprechen; die hauptsächliche Verunreinigung ist auch hier wieder Eisen. Das spezifische Gewicht des Wolframborides wurde zu 10.77 bei 20° gefunden (Tucker und Moody geben 9.6 an). Wolframborid wird schon gegen 100° von Chlor angegriffen unter Entwicklung von rotbraunen Dämpfen von Chloriden des Wolframs; der Rückstand sieht zuerst schwarz aus, wird nach stärkerem Erhitzen grau und enthält schließlich nur noch Spuren von Wolfram.

¹⁾ Soc. 81, 16 [1902].

²⁾ Es ist bemerkenswert, daß das hochschmelzende Wolframmetall in Mischung mit Bor schon mit relativ schwachen Strömen zu einem Borid zusammenschmilzt.

Titanborid, das noch nicht näher untersucht wurde, scheint sehr schwer schmelzbar zu sein; man kann den Lichtbogen mit Elektroden aus einem gepreßten Gemenge von Titanmetall und Bor mit 80 Amp. bei 32 Volt ca. 5 Min. brennen lassen, ohne daß Schmelzen oder merkliche Zerstäubung eintritt. Erst mit 150 Amp. bei 72 Volt zerstäubt die positive Elektrode stark, indem sich zugleich Kügelchen bilden, die an der Bruchfläche schönen Metallglanz zeigen¹⁾.

Frl. Dr. v. Wrangell und Hrn. Dr. H. Baumhauer, die mich bei den Versuchen mit Zirkoniumborid bzw. Wolframborid unterstützt haben, danke ich auch an dieser Stelle für ihre Mitwirkung.

Straßburg, Anorg. Abteilung d. Chem. Instituts d. Universität.

146. Fritz Weigert und Ludwig Kummerer: Quantitative Untersuchung der photochemischen Umwandlung von *o*-Nitrobenzaldehyd in *o*-Nitroso-benzoesäure.

(Eingegangen am 29. März 1913.)

Von Ciamician und Silber, den erfolgreichen Bearbeitern der organischen Lichtreaktionen, wurde die photochemische Umwandlung des *o*-Nitro-benzaldehydes in *o*-Nitroso-benzoesäure entdeckt²⁾, das Reaktionsprodukt identifiziert und überhaupt die qualitative Seite der Reaktion klargelegt.

Sie quantitativ zu erforschen, hatten wir uns zur Aufgabe gemacht und waren schon längere Zeit damit beschäftigt, eine geeignete Analysenmethode auszuarbeiten, als eine Untersuchung über denselben Gegenstand von A. Kailan³⁾ erschien. Da diese Arbeit einerseits darauf Anspruch macht, als eine quantitative zu gelten, andererseits aber diese Messungen modernen photochemischen Ansprüchen nicht genügen können, so sahen wir uns veranlaßt, unsere Untersuchung in der beabsichtigten Richtung fortzusetzen. Wir wollen schon jetzt einen Teil unserer Resultate veröffentlichen und am Schlusse kurz auf die Kailansche Arbeit, soweit sie dieselbe Reaktion berührt, eingehen.

¹⁾ Nach Versuchen von M. Koestlein.

²⁾ B. 34, 2040 [1901].

³⁾ Sitz.-Ber. Kais. Akad. d. Wiss. Wien 121, Juli 1912; Ch. Z. 1913, I, 621.