

der erschöpfenden Arbeit von Bamberger und Elger<sup>1)</sup> der Gedanke völlig fern, die entstandene Säure werde erst sekundär photochemisch verestert<sup>2)</sup>. Gerade weil die Bildung der Säure und des Esters in Alkohol »wesensgleiche«<sup>3)</sup> photochemische Vorgänge im Molekül des Nitro-benzaldehyds sind, die sich gegenseitig vertreten können, halten wir die alleinige Bestimmung der Säurebildungsgeschwindigkeit nicht für ein Maß der chemischen Wirkung der Lichtstrahlung und wahrscheinlich auch der durchdringenden Radiumstrahlung. Wir mußten annehmen, daß Hr. Kailan nicht nur einen sekundären Einfluß des Lösungsmittels bei seinen Versuchen feststellen<sup>4)</sup>, sondern die chemischen Wirkungen der von außen kommenden Energie vergleichen wollte und müssen daher unsere Einwände gegen die Verwendung des Alkohols bei alleiniger Bestimmung der Säurebildung aufrecht erhalten. Unsere anderen Bedenken gegen die photochemische Anordnung und gegen die Nichtberücksichtigung von Verunreinigungen erledigen sich durch die Angabe von selbst, daß Hr. Kailan mit seiner Untersuchung keine quantitativen photochemischen Ziele verfolgen wollte, was aus seiner ersten Mitteilung<sup>4)</sup> nach unserer Ansicht nicht hervorging.

Zum Schluß noch zwei Druckfehlerberichtigungen:

S. 1210, 54 mm von unten: zwei 7 mm anstatt 210 mm.

S. 1214 in Tabelle 5, 1. Spalte sind die Zeiten:  $1\frac{1}{4}$ ,  $3\frac{1}{2}$ , und 7 Stdn.

Chemisches Institut der Universität, 23. Mai 1913.

#### 240. E. Wedekind: Über Calcium-borid.

(Eingegangen am 28. April 1913.)

Die guten Resultate, die ich bei der Reduktion von Oxyden strengflüssiger Metalle durch metallisches Calcium im Hochvakuum erhalten habe<sup>5)</sup>, legten den Gedanken nahe, die Einwirkung von Calciummetall auf Salze von feuerbeständigen Sauerstoffsäuren, Silicaten, Boraten, Phosphaten usw. zu studieren. Hier waren die entsprechen-

<sup>1)</sup> A. 371, 319 [1909].

<sup>2)</sup> Da es aus den Ausführungen von Hrn. Kailan hervorgeht, daß unsere auf die Esterbildung bezügliche Bemerkung S. 1208, 57 mm von oben, mißverstanden werden kann, so ist der fragliche Satz besser wie folgt zu lesen: — da in diesem Fall auch der Ester der entstandenen Säure auftritt.

<sup>3)</sup> Nach Bamberger und Elger findet z. B. bei Verwendung von Isopropylalkohol, also bei sterischer Hinderung, nur in verschwindendem Maße Esterbildung und dafür um so mehr Säurebildung statt (vergl. l. c. 365).

<sup>4)</sup> Wiener Sitz.-Ber. 121, Abt. IIa, 1329 [1912].

<sup>5)</sup> A. 895, 149 ff. [1913]; vergl. auch H. Kužel und E. Wedekind, Franz. Patent 419043.

den Silicide, Boride, Phosphide usw. zu erwarten, und zwar frei von Kohlenstoff, was in Moissans Lichtbogenofen nicht immer zu erreichen ist. Die Versuche mit Silikaten sind, wie aus einer letzthin in Gemeinschaft mit L. Dürr an anderem Orte<sup>1)</sup> veröffentlichten Arbeit hervorgeht, recht unbefriedigend ausgefallen; die Reaktion verläuft zwar mit manchen Silikaten sehr energisch, aber ein reines Silicid ließ sich auf diesem Wege nicht darstellen. Besonders störend machte sich bei der Aufarbeitung der rohen Reaktionsprodukte das partiell gebildete Calciumsilicid bemerkbar, welches durch Wasser und Säuren unter Bildung unlöslicher Verbindungen zersetzt wird.

Bei der Reduktion von Boraten war dieser Übelstand nicht zu befürchten, da im allgemeinen die Boride — auch diejenigen der Erdalkalimetalle — gegen Wasser und Säuren beständig sind. Besonders aussichtsvoll erschien die Darstellung des Calciumborides (aus Calciumborat und Calciummetall), da hier keine Komplikationen zu befürchten waren. Der Versuch bestätigte meine Erwartungen.

Calciumborid,  $\text{CaB}_6$ , ist von H. Moissan<sup>2)</sup> dargestellt worden und zwar zunächst aus Bor und Ätzkalk im Kohlerohr mit Strömen von 900 Amp., dann aus Bor und Calciumcarbid im elektrischen Ofen; in beiden Fällen war die Ausbeute minimal. Bessere Resultate erzielte Moissan, als er ein Gemenge von scharf getrocknetem Calciumborat, Aluminium und Zuckerkohle im Kohletiegel mit Hilfe eines Stromes von 900 Amp. erhitzte. Das eigentliche Reduktionsmittel war hier Aluminium, während die Kohle lediglich die Bildung von Tonerde verhindern sollte, welche sich nachher von dem gebildeten Calciumborid kaum noch trennen lässt. Die Aufarbeitung des Rohproduktes ist nicht ganz einfach, da verschiedene organische Substanzen zu entfernen sind. Ein reines Borid kann man auf diesem Wege überhaupt nicht erhalten, da der unvermeidliche Kohlenstoff sich in den Präparaten nicht nur in freiem Zustande, sondern auch an Bor gebunden — als Kohlenstoffborid  $\text{CB}_6$  — findet. Durch diese Verunreinigungen wird sogar die Farbe des Moissanschen Calciumborides beeinflußt; Moissan beschreibt es als schwarzes, glänzendes, krystallinisches Pulver, welches unter dem Mikroskop kleine, rechtwinklige Krystalle erkennen läßt, die wenn sie sehr dünn sind, durchsichtig oder hellgelb gefärbt erscheinen.

Das von mir gewonnene kohlenstofffreie Calciumborid ist hellbraun gefärbt, etwa von der Farbe des reinen Silberoxyds; es enthält etwas Eisen und Silicium, da Calciummetall einstweilen noch nicht in genügender Reinheit zu haben ist. Die Darstellung nach dem neuen Verfahren ist einfach und bequem; auch ist die Ausbeute gut.

<sup>1)</sup> Z. Ang. 25, 1265 ff. [1912].

<sup>2)</sup> Nachträge zu: Der elektrische Ofen; deutsche Ausgabe von Th. Zettel Berlin 1900, S. 32.

## Darstellung von Calciumborid aus Calciumborat und Calcium.

Das erforderliche Calcium-metaborat kann durch Fällen von mäßig konzentrierten Boraxlösungen mit Chlorcalcium bereitet werden. Zweckmäßig verfährt man nach den Angaben der Literatur<sup>1)</sup>), indem man von Borsäure, Kaliumhydroxyd und wasserfreiem Chlorcalcium ausgeht. Man arbeitet mit einem kleinen Überschuß von Calciumhydroxyd, den man durch Waschen mit etwas Chlorammonium-Lösung wieder entfernt. Der auf einer Nutsche abgesogene Niederschlag ( $\text{CaB}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ ) wird nach vorsichtigem Auswaschen bei  $100^\circ$  getrocknet und durch Glühen in einer Platinschale entwässert.

30 g fein gepulvertes Calciumborat<sup>2)</sup>, wurden mit 50 g<sup>3)</sup> feinen Calciumspänen innig gemengt und in die früher beschriebene eiserne Bombe<sup>4)</sup> gebracht, welche mit Rücksicht auf die geringe Oxydierbarkeit des erwarteten Calciumborides nur mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert zu werden brauchte. Beim Erhitzen des Rohrbodens auf dunkle Rotglut machte sich die Reaktion durch gelindes Erlüben des unteren Rohrendes bemerkbar; bei Verwendung von absolut trocknen Ausgangsmaterialien war sie aber niemals heftig. Nach dem Erkalten konnte das Reaktionsprodukt als poröser Kuchen aus dem Rohr bequem herausgebracht werden. Die äußere Kruste wurde mechanisch entfernt, worauf die Hauptmasse fein zerrieben und zunächst mit verdünnter Essigsäure, dann mit verdünnter Salzsäure in der Wärme behandelt wurde. Sobald die Gasentwicklung ganz aufgehört hat, wird mit heißem Wasser gründlich ausgewaschen. Schließlich wird bei  $100^\circ$  getrocknet. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich etwa 9.5 g, entspricht also — bezogen auf die verwendete Menge Calciumborat — der theoretischen Ausbeute.

Die Analyse des Calciumborides gestaltete sich verhältnismäßig einfach. Die bei  $200^\circ$  im Vakuum getrocknete Substanz wird vorsichtig in mäßig konzentrierter Salpetersäure gelöst, worauf mit Wasser verdünnt und wiederholt zur Trockne verdampft wird. Nach dem Aufnehmen mit Wasser wird eine kleine Menge Kieselsäure abfiltriert, gewaschen und für sich bestimmt. Im Filtrat wird etwa vorhandenes Eisen mit Ammoniak gefällt und schließlich das Calcium mit Ammonoxalat niedergeschlagen. Zur Borbestimmung wird die Substanz mit schmelzender Soda aufgeschlossen, die Schmelze in Wasser gespült und vorsichtig in verdünnter Salzsäure gelöst, worauf man die überschüssige Säure mit Natronlauge abstumpft und die Lösung etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden

<sup>1)</sup> Meyerhofer und van't Hoff, A. 851, 101 [1906].

<sup>2)</sup> Wenn man annimmt, daß die Reduktion nach der Gleichung  $3\text{CaB}_2\text{O}_4 + 10\text{Ca} = \text{CaB}_6 + 12\text{CaO}$  verläuft, so wären ungefähr gleiche Teile Borat und Calcium zu verwenden; um möglichst vollständige Reduktion zu erzielen, zog ich es vor, mit einem großen Überschuß an Calciummetall zu operieren.

<sup>3)</sup> E. Wedekind, A. 395, 153 [1913].

am Rückflußkühler bis zur völligen Vertreibung der Kohlensäure sieden läßt. Schließlich wird die Borsäure in bekannter Weise titrimetrisch bestimmt.

Die besten Proben ergaben bei der Analyse folgende Zahlen:

0.3204 g Sbst.: 0.1648 g CaO und 0.0053 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0.5007 g Sbst.: 0.2580 g CaO, 0.0083 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0.0038 g SiO<sub>2</sub>. — 0.0300 g Sbst.: 0.0185 g B. — 0.0600 g Sbst.: 0.0366 g B.

CaB<sub>6</sub>. Ber. Ca 37.81, B 62.14.

Gef. » 36.77, 36.80, » 61.60, 61.0 Fe 1.15, 1.12, Si 0.36.

Meistens enthält das Calcium-borid — abgesehen von etwas Eisen<sup>1)</sup> — geringe Mengen eines in Salpetersäure unlöslichen Rückstandes, der im wesentlichen aus Silicium bzw. Kieselsäure besteht<sup>2)</sup>. Diese Verunreinigungen stammen aus dem verwendeten Calciummetall<sup>3)</sup>.

**Eigenschaften des Calcium-borides.** Das Borid bildet, wie schon erwähnt, ein feines, hellbraunes Pulver; unter dem Mikroskop sieht es krystallinisch aus. Das spezifische Gewicht des gepreßten Pulvers ergab sich zu 2.11 bei 18° (Moissan fand 2.33 bei 15°). Calciumborid läßt sich mit einer gewöhnlichen Presse für Molekulargewichtsbestimmungen ziemlich leicht zu Pastillen pressen; dieselben halten sich in trockner Luft gut, zerfallen aber unter Wasser ziemlich schnell. Calciumborid erwies sich als ein Leiter des elektrischen Stromes; erzeugt man einen Lichtbogen zwischen zwei aus dem Borid gepreßten Elektroden, so findet zwar teilweise Oxydation unter Bildung eines weißen Beschlagens statt, die Hauptmasse färbt sich aber dunkler und sintert zu einem kompakten Klumpen zusammen. Diese gesinterten Stücke sind außerordentlich hart<sup>4)</sup>; man kann damit Glasschneiden und spalten, wie mit einem Diamanten. Moissan hat Calciumborid im elektrischen Ofen geschmolzen und beobachtete, daß das kompakte Material von Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff und Acetylen angegriffen wird; er vermutete die Bildung eines anderen Borids, das leicht zersetzt wird. Es ist aber wohl kaum ein Zweifel, daß sich im Lichtbogenofen unter dem Einfluß des Kohledampfes teilweise Calciumcarbid gebildet hatte. Das von mir gewonnene kompakte Borid ist gegen Wasser ebenso beständig, wie das pulverförmige Material.

<sup>1)</sup> Das Eisen liegt vermutlich in Form von Eisenborid vor.

<sup>2)</sup> Einige Präparate, die mit Calcium aus dem Jahre 1910 dargestellt waren, welches bis zu 2.36 % unlöslichen Rückstand und bis 2.15 % Eisen enthielt, waren mit 1.2 % Eisen und 0.77—1 % Kieselsäure verunreinigt.

<sup>3)</sup> Vergl. die vor kurzem mitgeteilten Analysen, A. 895, 153 [1913].

<sup>4)</sup> Moissan fand bereits, daß sein Borid nicht nur Bergkrystall, sondern sogar Rubin ritzt.

Den von Moissan bereits studierten chemischen Eigenschaften des Calciumborids habe ich nur hinzuzufügen, daß beim Erhitzen an der Luft — unter Glimm-Erscheinungen — oberflächliche Oxydation eintritt. Man muß längere Zeit (1—2 Std.) glühen, um alles Borid in farbloses Borat zu verwandeln. Gegen Säuren — mit Ausnahme von Salpetersäure — ist das Calciumborid beständig, ebenso gegen flüssige Alkalien. Schmelzendes Kali bzw. Soda schließen ziemlich schnell auf. Im übrigen ist das Calciumborid eine indifferente und relativ beständige Verbindung<sup>1)</sup>.

Es lag nahe, auch die Darstellung des Barium-borids<sup>2)</sup> durch Reduktion des Barium-borates mittels Calcium zu versuchen. Das erforderliche Bariumborat wurde durch Vermischen berechneter Mengen Barythydrat und Borsäure und Eindampfen unter Luftabschluß in kristallisierter Form gewonnen; es wurde dann vom Krystallwasser befreit und bis zur Gewichtskonstanz gegläut. Ausbeute: 38 g wasserfreies Bariumborat (aus 126.2 g Barythydrat und 12.4 g Borsäure).

Die Einwirkung von Calcium — es wurde aus naheliegenden Gründen nur ein kleiner Überschuß angewandt — und die weitere Verarbeitung verlief ganz wie bei der oben geschilderten Darstellung des Calciumborids. Das Reaktionsprodukt sah ebenfalls hellbraun aus, war aber calciumhaltig trotz oft wiederholter Behandlung mit verdünnter Salzsäure. Die quantitative Analyse ergab 9.72% Ca. Es liegt also wohl ein Gemisch von Barium- und Calcium-borid vor. Jedenfalls läßt sich das Bariumborid auf diesem Wege nicht darstellen. Vermutlich wird es zwar zunächst gebildet, aber bei der relativ hohen Temperatur bemächtigt sich das noch nicht in Reaktion getretene Calcium z. T. des Bors, zu dem es offenbar eine große Verwandtschaft hat<sup>3)</sup>.

Meinen früheren Assistenten, den Hrn. Dr. W. Maäß und Dr. L. Dürr, deren Mitarbeit ich mich bei dieser Untersuchung zu erfreuen hatte, sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

Straßburg, Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts,  
im April 1913.

<sup>1)</sup> Moissans Angabe, daß Calciumborid beim Erhitzen im Stickstoffstrom (bis 1000°) nicht verändert wird, konnte ich bestätigen; hierdurch unterscheidet es sich sowohl vom Calcium als auch vom Bor.

<sup>2)</sup> Vergl. H. Moissan, a. a. O. S. 58.

<sup>3)</sup> Aus diesem Grunde kann man auch Bor nicht durch Reduktion von Borsäureanhydrid mit Calcium darstellen; es entsteht immer Calciumborid, selbst bei Verwendung eines großen Überschusses von Borsäureanhydrid.