

## Mitteilungen.

### 262. Arthur Stähler und John Jacob Elbert: Über die Fixation des Luft-Stickstoffs mittels Bor-Verbindungen. Erste Mitteilung über Umsetzungen unter hohen Drucken.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin<sup>1)</sup>.]

(Eingegangen am 23. April 1913; vorgetragen in der Sitzung vom 28. April von Hrn. A. Stähler.)

Die Fixation des atmosphärischen Stickstoffs, d. h. seine Überführung in nutzbringende chemische Verbindungen, wird bekanntlich entweder auf dem Wege der Stickoxyd- oder der Nitrid-Bildung vollzogen. Aus dem ersten stellt man sekundär Nitrate oder Nitrite, aus den Nitriden vor allem Cyanide oder Ammoniak dar. Unter den Nitriden, die hier in Frage kommen, sind als gasförmige zu nennen: Dicyan (Cyanwasserstoff) und Ammoniak, als feste: die des Calciums, Bariums, Magnesiums, Lithiums, Titans, Siliciums, Bors, Aluminiums u. a., sowie die Mehrzahl der Cyanide.

Die Bindung des Stickstoffs in Form fester Nitride wird heute in der Regel so ausgeführt, daß ein Oxyd der zuletzt genannten Elemente, mit Kohle gemischt, bei sehr hoher Temperatur (meist mit elektrischer Energie) im Stickstoffstrom erhitzt wird. Offenbar ist es hierbei vorteilhaft, ein möglichst hochprozentiges Nitrid als Endprodukt zu erhalten. Da nun das Bornitrid von allen festen Nitriden weit aus den höchsten Prozentgehalt an Stickstoff (56%) aufweist<sup>2)</sup>, so sollte das Bor zur Fixation des Luft-Stickstoffs ganz besonders geeignet sein. Dazu kommt, daß Borstickstoff neuerdings als feuerbeständiges Material vorgeschlagen wurde und sich leicht nicht nur in Ammoniak, sondern auch in Cyanide und Stickoxyd überführen läßt. Trotzdem sind über die Synthese des Borstickstoffs mittels Luftstickstoffs bisher nur wenig experimentelle Versuche bekannt geworden. Diese Tatsache gab die Veranlassung zu der nachfolgenden Arbeit.

<sup>1)</sup> Einige, im Folgenden mit einem \* versehene Versuche sind von dem einen von uns (Elbert) zum Teil in den Laboratorien von Geh. Rat Witt und Geh. Rat Mathesius an der techn. Hochschule zu Charlottenburg ausgeführt worden.

<sup>2)</sup> Aluminiumnitrid und Calciumcyanamid, die beiden zur Zeit wichtigsten technisch gewonnenen Nitride, enthalten theoretisch 34—35 % Stickstoff, ein Wert, der in praxi jedoch nicht annähernd erreicht wird.

Die große Affinität des Bors zu Stickstoff ist bereits in der Mitte des vorigen Jahrhunderts Wöhler<sup>1)</sup> aufgefallen. Er erhielt beim Erhitzen von Boroxyd mit Kohle eine kleine Menge eines weißen, unschmelzbaren Pulvers von der Zusammensetzung BN. Wöhler hat auch ermittelt, daß die Substanz ziemlich glatt durch überhitzten Dampf in Borsäure und Ammoniak zerlegt werden kann. 1880 erhielt Tucker ein Patent<sup>2)</sup> auf ein Verfahren zur Darstellung von Borstickstoff aus Boraten und Kohle bei Rotglut zur NH<sub>3</sub>-Bereitung. Nach der Beschreibung arbeitend, erzielt man jedoch in maximo eine Ausbeute von ca. 26 % BN (s. u.). Zehn Jahre später führte Walter Hempel<sup>3)</sup> einige Versuche aus, um den Einfluß von Druck auf die Reaktion



zu studieren. Hempel erhielt Borsäure mit Kohle und Stickstoff unter erhöhtem Druck im Porzellanrohr auf Rotglut und erhielt folgende Ausbeuten: (Das verwandte Porzellanrohr faßte etwa 1 g Substanz<sup>4)</sup>).

Erhalten wurden bei:

Erhitzungsdauer	Druck des Stickstoffs	Ausbeute an BN
15 Minuten bei heller Rotglut	1 Atm.	1.4 %
	25 »	1.9 »
	66 »	3.2 »

Auf das Nitrid-Verfahren von Mehner<sup>5)</sup> braucht hier nur hingewiesen zu werden, da es in seiner Anwendung auf Bor zu keinen günstigeren Ausbeuten führt als das Tuckersche Verfahren. Bei einer großen Reihe weiterer Arbeiten, die die Bildung von BN betreffen, wurde nicht freier Stickstoff, sondern Ammoniak, Harnstoff usw. verwendet; sie kommen daher für unsere Untersuchungen, die sich in erster Linie mit der Fixierung freien Stickstoffs beschäftigen, nicht in Betracht.

#### Allgemeiner Arbeitsweg.

Bor kommt in der Natur meist in Verbindung mit Sauerstoff vor und zwar in Form von Borax, Borocalcit, Boracit, Borsäure usw. Will man Borstickstoff aus einer dieser Substanzen darstellen, so muß man die Reaktion in zwei Stufen verlaufend annehmen: 1. Reduktion

<sup>1)</sup> Wöhler und Deville, A. 101, 118, 347 [1850].

<sup>2)</sup> D. R.-P. 13392, Kl. 75. <sup>3)</sup> B. 23, 3388 [1890].

<sup>4)</sup> B. 23, vergl. l. c. 3390, Zle. 7 v. u.

<sup>5)</sup> D. R.-P. Nr. 88999, Kl. 12 i, Gr. 29.

des Boroxydes oder Borates zu Bor oder Borid und 2. Vereinigung des so gebildeten Bors oder Borides mit Stickstoff.

Als wichtigstes Reduktionsmittel der Borverbindungen ist, wie bereits oben erwähnt, Kohlenstoff anzusehen.

Neben diesem ist als reduzierendes Agens für Borate nach W. Hampe<sup>1)</sup> der elektrische Strom zu nennen.

Auch Calciumcarbid ist, wie im Laufe dieser Arbeit gefunden wurde, bei hohen Temperaturen ein gutes Reduktionsmittel für Borate bzw. Boroxyd.

Bei der Addition des Stickstoffs an Bor ist eine Reihe wichtiger Punkte zu berücksichtigen, so die Zersetzungstemperatur des Borstickstoffs, Einfluß von Druck, Temperatur, Erhitzungsdauer auf seine Bildung u. a. m. Der experimentelle Gang unserer Untersuchung war danach folgender:

Es wurden bestimmt:

I. die Bedingungen zur Reduktion von Boroxyd oder eines Borates zu Bor oder Borid:

1. durch Erhitzen von Boroxyd mit Kohle,
2. durch Elektrolyse von geschmolzenem Borax,
3. durch Erhitzen von Borsäure mit Calciumcarbid,
4. durch Erhitzen von Borocalcit mit Kohle,

II. der Zersetzungspunkt von Borstickstoff,

III. der Einfluß von Temperatur, Erhitzungsdauer und Druck auf die Bildung von Borstickstoff.

#### Analysenmethode.

Die bei unseren Versuchen erzielten Ofenprodukte konnten enthalten: Borstickstoff, Bor, Kohlenstoff, gelegentlich wohl auch Borcarbid und Boroxyd. In der Mehrzahl der Fälle war nur die Bestimmung des gebundenen Stickstoffs erforderlich. Diese war mit vielen Schwierigkeiten verknüpft, vornehmlich wohl wegen der hohen Temperatur, bei welcher das Nitrid gebildet war. Zwar wird Borstickstoff durch überhitzten Dampf quantitativ zerlegt<sup>2)</sup>; die hierzu erforderliche Temperatur und die notwendige Dampfmenge gestaltet die Methode jedoch für quantitative Arbeiten umständlich.

Auch die Kjeldahlsche Methode zur Bestimmung von Stickstoff versagte im vorliegenden Falle, wahrscheinlich ebenfalls wegen der hohen Temperatur, bei welcher die Reaktion stattgefunden hatte. Es wurde daher beschlossen, das Nitrid mittels geschmolzenen Natrium- oder Kaliumhydroxydes zu zerlegen und das freiwerdende Ammoniak zu titrieren.

<sup>1)</sup> Ch. Z. 12, 841 [1888].

<sup>2)</sup> W. Hempel hat z. B. BN auf diese Weise analysiert.

Diese Umsetzung konnte weder in Glas- noch in Porzellangefäßen ausgeführt werden, da diese durch die Alkalien heftig angegriffen wurden. Dagegen zeigten sich eiserne Schiffchen als ziemlich beständig und wurden daher verwendet.

Die Durchführung der Analyse gestaltete sich folgendermaßen:

Eine gewogene Substanzmenge wurde in einem eisernen Schiffchen mit der gleichen Menge Natriumhydroxydes versetzt und in einem eisernen Rohr 2 Stunden auf etwa  $400^{\circ}$  erhitzt. Das freiwerdende Ammoniak wurde mittels Wasserstoffstromes durch eine bekannte Menge  $\frac{1}{10}$ -Salzsäure-Lösung getrieben, die später zurücktitriert und auf Ammoniak bzw. Stickstoff umgerechnet wurde. Die Temperatur durfte nicht zu hoch sein, denn Eisenoxyd und Eisen beginnen bei  $500^{\circ}$  das Ammoniak zu zersetzen. Zahlreiche Versuche zeigten, daß zwischen  $400^{\circ}$  und  $450^{\circ}$  kein Ammoniak durch das eiserne Rohr zersetzt wurde, so daß durch die soeben mitgeteilte Methode sehr zufriedenstellende Resultate erlangt wurden.

Das Bor wurde nach der Methode von Rosenbladt<sup>1)</sup> und Gooch<sup>2)</sup> bestimmt. Zur Trennung von B und BN wurden die Substanzen mit heißer, verdünnter Salpetersäure am Rückflußkühler behandelt, wobei zwar das Bor, aber nicht das Bornitrid oxydiert wurde. Letzteres wurde abfiltriert, ausgewaschen, das Filtrat mit Natronlauge neutralisiert und nach der Rosenbladt-Goochschen Methode behandelt. Der freie Kohlenstoff wurde nach der Methode von Wöhler<sup>3)</sup> bestimmt, indem der bei der Behandlung mit Chlor verbleibende Rückstand im Verbrennungsöfen zu Kohlensäure verbrannt wurde. Die Methode ergab sehr gute Resultate. Sie lieferte auch eine annähernde Schätzung des Gehaltes an reinem Bor und anwesendem Stickstoff, da bei etwa  $800^{\circ}$  Bor mit dem Chlor Bortrichlorid bildete, welches gasförmig entwich, während der Borstickstoff nur in geringem Grade angegriffen wurde. Daher lieferte die Gewichtsdifferenz der Substanz vor und nach der Behandlung mit Chlor annähernd die ursprünglich anwesende Bormenge, während andererseits das Gewicht des nach der Verbrennung des Kohlenstoffes verbliebenen Rückstandes den Betrag an Borstickstoff angab. Da ein wenig Borstickstoff durch das Chlor angegriffen wurde, so waren diese beiden Bestimmungen natürlich nur annähernd.

### Experimenteller Gang der Untersuchung.

#### I. Reduktion von Boroxyd oder Borat zu Bor oder Borid.

##### 1. Erhitzen von Boroxyd und Kohle.\*

Bei den folgenden drei Versuchen wurden je ca. 2 g eines innigen Gemenges von gleichen Teilen Boroxyd und Zuckerkohle eine Stunde lang in einem Graphitschiffchen im elektrischen Widerstandsofen, und zwar bei  $1000^{\circ}$ ,  $1100^{\circ}$  und  $1200^{\circ}$  bzw. erhitzt. Das Endprodukt

<sup>1)</sup> Fr. 26, 18 [1887].

<sup>2)</sup> Fr. 26, 18 u. 364 [1887]; Am. 9, 23 [1887].

<sup>3)</sup> Fr. 8, 401 [1869].

wurde mit sehr verdünnter Salzsäure behandelt, filtriert und der Rückstand eine Stunde lang im Erlenmeyer-Kolben am Rückflußkühler mit konzentrierter Salpetersäure gekocht. Beide Lösungen wurden dann auf Borsäure geprüft.

a) Temperatur 1000°. Die verdünnte Salzsäurelösung gab starke Reaktion auf Borsäure, die Salpetersäurelösung nur geringe.

b) Temperatur 1100°. Sehr deutliche Reaktion auf Borsäure in jeder Lösung.

c) Temperatur 1200°. Keine Reaktion auf Borsäure in der Salzsäurelösung, dagegen starke Reaktion in der Salpetersäurelösung.

Aus den drei Versuchen geht hervor, daß Boroxyd durch Zuckerkohle bei 1200° reduziert wird.

## 2. Durch Elektrolyse von Borax.\*

Etwas Borax wurde in einem Hessischen Tiegel bei dunkler Rotglut geschmolzen und dann unter Verwendung zweier Kohlenelektroden elektrolysiert. Bei dieser Temperatur war der Widerstand der geschmolzenen Masse sehr groß, so daß ein Strom von nur 4 Amp. bei 65 Volt Potentialdifferenz hindurchging.

$$W = \frac{E}{I} = \frac{65}{4} = 16.25.$$

Die Temperatur der Schmelze wurde dann durch Erhitzen des Tiegels gesteigert, wobei der Widerstand außerordentlich fiel. Bei sehr heller Rot-, fast Weißglut betrug die Stromstärke bei einer Spannung von 15 Volt 15 Amp., d. h. der Widerstand war auf 1 Ohm gesunken. Dies war zurückzuführen auf das abgeschiedene Bor, welches einen außergewöhnlich hohen Temperaturkoeffizienten für die elektrische Leitfähigkeit besitzt<sup>1)</sup>. Nach einigen Minuten brach die Kohlenanode an der Oberfläche der Schmelze ab; sie wurde darauf weiter eingetaucht und brach wieder ab. Das an der Anode abgeschiedene  $B_4O_7$ -Ion gab nämlich seinen Sauerstoff ab und verbrannte den Kohlenstoff sehr schnell. Daher wurden Eisenelektroden an Stelle der Kohlenelektroden gebracht. Sie bewährten sich zwar etwas besser, brachen aber schließlich auch ab. Beim nächsten Versuch, der unter Verwendung von Eisenelektroden ausgeführt wurde, wurde der Borax zunächst geschmolzen, dann auf Weißglut erhitzt und mit einer durchschnittlichen Stromstärke von 38.1 Amp. 38 Minuten lang elektrolysiert. Die in diesem Falle erforderliche Spannung betrug nur 18 Volt. Das Endprodukt wurde mit verdünnter Salzsäure zwecks Lösung des Borax behandelt und der Rückstand, der aus reinem Bor bestand, bestimmt. Gefundenes Bor: 0.40 g.

\* Weintraub, Transact. of the Amer. Electrochem. Soc., 16 [1909].

Dieser Wert entspricht einer Stromausbeute von etwa 12.1% der Theorie, wenn angenommen wird, daß die Bildung des Bors auf eine Reduktion des Anions  $B_4O_7^-$  durch das an der Kathode abgeschiedene Natrium zurückzuführen ist<sup>1)</sup>.

### 3. Reduktion von Borsäure mittels Calciumcarbid, $CaC_2$ .

Eine innige Mischung von 2.5 g Borsäurehydrat und 2 g Calciumcarbid wurden 30 Minuten lang im Graphitschiffchen in einem elektrischen Widerstandsofen nach Tammannschem Prinzip (Fig. 1) bei  $1625^\circ$  erhitzt.

Ein Rohr aus dichtem Graphit wurde zwischen zwei eiserne Backen gepreßt und mit zerstoßener Holzkohle umgeben, die durch einen Schamottezylinder in ihrer Lage festgehalten wurde. Das Rohr wurde beiderseits mit gut passendem, durchbohrten Graphitstopfen versehen, durch welche der Stickstoff zu- bzw. abgeleitet wurde.

Die Temperatur wurde mittels eines optischen Pyrometers nach Kurlbaum und Holborn gemessen. Ein in das Stromfeld des verwendeten Dynamos eingeschalteter Rheostat gestattete eine gute Regulierung des Stromes, wodurch eine sehr zufriedenstellende Kontrolle der Temperatur im Ofen erzielt wurde.

Das Produkt schmolz zu einer harten, schwarzen, metallischen Masse zusammen, welche sich in sehr verdünnter Salzsäure beim Erhitzen teilweise löste und einen feinen, schwarzen Rückstand hinterließ, der Kaliumpermanganatlösung entfärbte. Er wurde daher als Bor angesprochen. Die beim Auskochen verwendete Salzsäure enthielt das Calcium.

Das Reaktionsprodukt war nach dieser qualitativen Untersuchung das bereits früher von Moissan<sup>2)</sup> auf einem anderen Wege dargestellte Calciumborid. Sollte sich dies bestätigen, so wäre der geschilderte Weg eine sehr bequeme Methode zur Darstellung der Substanz.

### 4. Reduktion von Borocalcit, $CaB_4O_7 \cdot 4H_2O$ , mittels Kohle.

Eine größere Menge des natürlichen Minerals wurde zunächst fein gemahlen und dann innig mit Zuckerkohle im Verhältnis zweieinhalb Gewichtsteile Mineral zu einem Gewichtsteil Kohle gemengt. Die Mischung wurde darauf im Rößler-Ofen in einem Kohlentiegel eine Stunde lang auf  $1000^\circ$  bis zur vollständigen Vertreibung des Krystallwassers erhitzt.

Bestimmte Mengen dieser Mischung wurden nunmehr im Widerstandsofen 30 Minuten lang auf  $1280^\circ$ ,  $1400^\circ$  und  $1700^\circ$  bzw. erhitzt.

<sup>1)</sup> Vielleicht bewähren sich Elektroden aus Magneteisenstein besser.

<sup>2)</sup> Moissan, Der elektrische Ofen. Nachträge, S. 33 [1900].

In keinem Falle wurde Calciumborid gebildet. Wurde jedoch Stickstoff über das auf die genannten verschiedenen Temperaturen erhitze Produkt geleitet, dann wurde ein großer Teil des Gases absorbiert, und das Reaktionsprodukt lieferte bei Behandlung mit geschmolzenem Ätznatron etwas Ammoniak<sup>1)</sup>.

Der genaue Mechanismus der Reaktion zwischen Calciumborat, Kohle und Stickstoff ist nicht festgestellt worden. Da jedoch Calciumcarbid in dem bei 1800° entstehenden Produkt und ferner Calciumcyanamid ermittelt wurde, wenn die Reaktion in der ersten Hälfte der Dauer bei 1800° und in der letzten Hälfte bei 1400° ausgeführt wurde, so wurde folgende Gleichung für wahrscheinlich gehalten:



Hiermit stimmte auch die in dem Reaktionsprodukt gefundene Stickstoffmenge (46 %) sehr nahezu überein.

Aus den soeben beschriebenen Versuchen ergab sich Folgendes:

Da die elektrolytische Methode zur Reduktion von Borax nur schlechte Ausbeuten lieferte und ferner Calciumborid, das bei der Reduktion von Borsäure mittels Calciumcarbid erhalten wurde, sehr leicht schmilzt und dadurch die Einwirkung von Stickstoff in die innersten Teile der Masse verhinderte, wurde beschlossen, die Bildung von Borstickstoff, d. h. die Fixation des Stickstoffs 1. aus Borsäure und 2. aus Borocalcit unter Anwendung von Kohle als Reduktionsmittel zu bewirken.

## II. Der Grad des thermischen Zerfalls von Borstickstoff.

Zur Bestimmung des thermischen Zerfalls von Borstickstoff<sup>2)</sup> wurde zunächst 0.73 g reines, amorphes Bor in einem Graphittiegel

<sup>1)</sup> Wir haben hier ein schönes Beispiel für die bekannte Tatsache, daß zur Reduktion eines Oxydes durch Kohle mitunter eine wesentlich niedrigere Temperatur erforderlich ist, wenn ein Gas anwesend ist, das sich mit dem Reduktionsprodukt verbinden kann, als in Abwesenheit eines solchen. Die Reaktion zwischen Calciumborat und Kohlenstoff allein geht bei 1400° noch nicht vor sich. Ist jedoch Stickstoff zugegen, so wird eine beträchtliche Menge des Salzes reduziert, und das Reduktionsprodukt verbindet sich mit dem Stickstoff. Der Vorgang ist ganz ähnlich der Bildung von Bortrichlorid bei Einwirkung von Chlor auf ein Gemenge von Boroxyd und Kohlenstoff. Die hierzu erforderliche Temperatur beträgt nur etwa 900°, bei welchem Punkt weder Kohle noch Chlor allein imstande sind, das Boroxyd anzugreifen.

<sup>2)</sup> Für die Zwecke unserer Arbeit genügte die Bestimmung des Zerfalls bei Gegenwart von Kohle.

bei 1600° unter einem Druck von 60 kg Stickstoff pro Quadratzentimeter 15 Minuten lang in dem weiter unten (Fig. 2—4) beschriebenen elektrischen Druckofen erhitzt. Das Reaktionsprodukt wog 1.18 g und enthielt nach der Analyse 94.3% Borstickstoff.

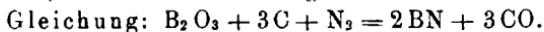
Etwa 0.3 g dieses Nitrids wurde darauf in einem Graphitschiffchen in einer Atmosphäre von Stickstoff im elektrischen Widerstandsofen 15 Minuten lang auf 2000° erhitzt, um die Verunreinigungen auszutreiben. Der analysierte Rückstand bestand aus 99.5% Borstickstoff.

Eine abgewogene Menge dieses Bornitrids wurde darauf auf einem Graphitschiffchen in einer Atmosphäre von Stickstoff 15 Minuten lang auf 1700°, 1800°, 2000° und 2200° erhitzt. Es trat kein Gewichtsverlust ein. Erst beim nächstmaligem Erhitzen auf 2450° wurde nach 15 Minuten das Nitrid vollständig zersetzt<sup>1)</sup>.

Der im Schiffchen vorhandene Rückstand bestand aus einer schwarzen, geschmolzenen Masse, die Glas ritzte und sich nach allen Eigenschaften als Borcarbid erwies. Demnach ist offenbar der Borstickstoff bei der angegebenen Temperatur zersetzt worden, und das in Freiheit gesetzte Bor hat sich mit dem Kohlenstoff des Schiffchens zu Borcarbid vereinigt.

### III. Der Einfluß von Temperatur, Erhitzungsdauer und Druck auf die Bindung von Stickstoff mittels Borverbindungen.

#### A) Unter Anwendung von Borsäure.



##### a) Einfluß der Temperatur.\*

Ein inniges Gemenge von 12 Gewichtsteilen  $\text{B}_2\text{O}_3$  und 11 Gewichtsteilen Zuckerkohle wurde ein für allemal hergestellt und bei allen folgenden Versuchen benutzt<sup>2)</sup>.

Ein bestimmter Betrag dieser Mischung, etwa 2 g, wurde im Graphitschiffchen eine Stunde lang unter einer Stickstoffatmosphäre im Widerstandsofen auf Temperaturen erhitzt, die zwischen 1240° und 2050° variierten.

\* Hiermit steht nicht ganz im Einklang eine Beobachtung von Weintraub, der auf dem 8. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie in New York Mitteilung davon gemacht hat, daß Bornitrid noch bei 2500° feuerbeständig sei; allerdings war die Erhitzung nicht in einer Umgebung von Kohlenstoff bewirkt worden.

2) Die Mengen entsprachen einem Überschuß von Kohle, um einerseits die vollständige Reduktion des Boroxyds sicher zu stellen und andererseits dem Stickstoff eine bessere Einwirkung auf das in Freiheit gesetzte Bor zu gestatten.

Der Ofen wurde auf die in der Fig. 1 wiedergegebene Art angeordnet, wobei der Stickstoff aus einer Bombe über die Substanz geleitet wurde. Im

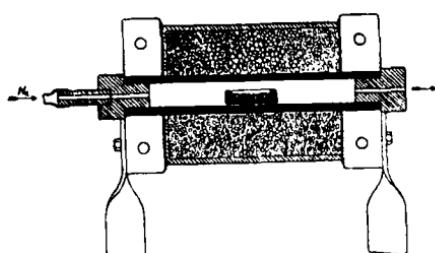


Fig. 1. Elektrischer Widerstandsofen.  
in der angewandten Mischung vorhandene Bor aus Borstickstoff bestände.

Mehr als 40 Versuche dieser Art wurden ausgeführt. Die Ergebnisse waren aber nicht sonderlich zufriedenstellend, soweit die zur Erzielung der maximalen Ausbeute erforderliche Temperatur in Frage kommt. Folgende Reihe illustriert einige der so erhaltenen Resultate. Die Dauer der Erhitzung betrug bei jedem Versuch eine Stunde.

Tabelle I.

Nr.	angewandte Menge g	Temper- atur	Ausbeute
			%
1	1.85	1240°	0.0
2	1.90	1300°	1.10
3	2.30	1360°	6.03
4	2.30	1440°	13.8
5	2.00	1510°	25.1
6	2.70	1535°	20.7
7	2.80	1625°	26.6
8	2.10	1670°	12.1
9	2.10	1800°	15.5
10	2.60	1910°	17.9

Aus den Versuchen geht hervor, daß die Bildung des Borstickstoffs bei etwa 1300° beginnt und die günstigste Versuchstemperatur etwa zwischen 1500° und 1700° liegt.

Die Ursache der Unregelmäßigkeiten in den Ergebnissen oberhalb 1500° konnte nicht bestimmt festgestellt werden. Da amorphes Bor bei etwa 1600° sich zu verflüchtigen beginnt<sup>1)</sup>, wurde vermutet, daß darin vielleicht die Ursache der Unregelmäßigkeiten liegen könnte. Dies war jedoch nicht der Fall. So wurden z. B. einige bei verschiedenen Temperaturen erhaltene Reaktionsprodukte auf freies Bor analysiert, wobei folgende Ergebnisse erhalten wurden:

<sup>1)</sup> Weintraub, Transact. of the Amer. Electrochem. Soc., 14 [1909].

Tabelle 2.

Nr.	Temperatur	Bor in der angewandt. Mischung	Bor im Reaktionsprodukt	Bor als Bor-stickstoff	Gewichtsverlust	prozentualer Verlust
6	1535°	0.443	0.288	0.095	0.060	13.4
7	1625°	0.459	0.288	0.122	0.049	10.7
8	1670°	0.344	0.269	0.042	0.033	9.6
9	1800°	0.344	0.252	0.053	0.039	11.3
10	1910°	0.426	0.335	0.076	0.015	3.52

## b) Einfluß der Erhitzungsdauer.

Dasselbe Gemisch von Boroxyd und Zuckerkohle wie bei den soeben beschriebenen Versuchen wurde im Tamman-Ofen bei einer Temperatur von ca. 1800° verschieden lange erhitzt. Hierbei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Tabelle 3.

Nr.	Temperatur	Erhitzungsdauer	angewandte	Ausbeute an BN
			Minuten	
				Menge
			g	%
1	1875°	15	3.00	15.6
2	1750°	20	3.00	22.8
3	1790°	20	3.00	19.1
4	1875°	30	1.30	23.77
5	1825°	60	1.90	17.0
6	1800°	70	2.10	15.5

Außerdem wurden zwei Versuche von je einer halben Stunde Dauer ausgeführt, und zwar der erste bei 1875° während der ganzen Zeit, der zweite dagegen zunächst 20 Minuten bei 1860° und dann noch 10 Minuten bei 1450°. Hierbei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Tabelle 4.

Nr.	Temperatur	Zeitdauer	angewandte	Ausbeute
			Minuten	
				Menge
			g	%
1		30	1.30	23.8
2	80°	20		
	450°	10	1.40	28.4

Daraus geht hervor, daß die Erhitzungsdauer nicht 30 Minuten überschreiten darf, und bei höheren Temperaturen 20 Minuten genügen.

Auch hier lassen die Resultate im Stich, wenn man versucht, eine Regelmäßigkeit daraus abzuleiten. Wenn auch aus den beiden letzten Versuchen

sich ergibt, daß bei höheren Temperaturen, d. h. oberhalb 1800°, die Steigerung der Ausbeute an Borstickstoff nicht den Verlust an Bor durch Verflüchtigung kompensiert.

### c) Einfluß von Druck.

Um den Einfluß des Druckes auf die genannte Reaktion festzustellen, mußte von uns ein besonderer Ofen konstruiert werden.

In Fig. 2 ist ein Durchschnitt und in Abbildung 3 die Außenansicht des Ofens wiedergegeben, sowie in Fig. 4 der Deckel nebst dem Widerstandsrohr aus Kohle, welches mittels gekörnter Holzkohle innerhalb eines Asbestzylinders isoliert wurde.

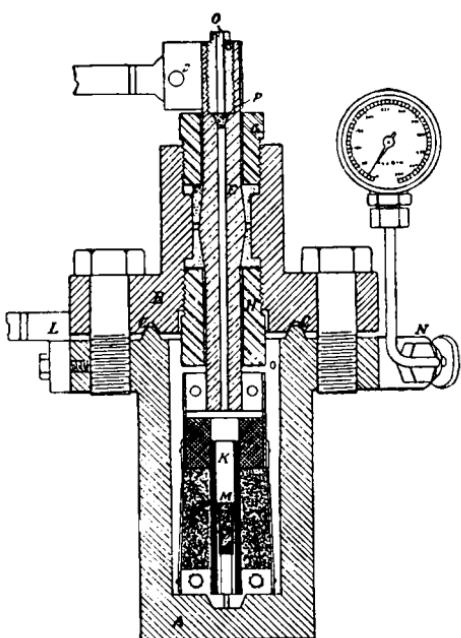


Fig. 2. Elektrischer Druckofen.

In Fig. 2 stellt *A* einen stählernen Autoklaven dar, dessen Deckel *B* durch sechs große Sechskantschrauben darauf befestigt und mittels eines konischen Schliffes *C* gasdicht geschlossen werden kann. Der Strom tritt bei *D* ein und gelangt dann zu dem Phosphorbronze-Rohr *E*. Die beiden Gewinderinge *G* und *H* pressen die Vulkanfiber-Ringe *F* dicht ein, so daß sie als Stopfbuchsen zwischen dem Loch des Deckels und dem Rohr *E* dienen, zugleich das Rohr fest in der Lage haltend und die Schliffe gasdicht machend. Von dem Phosphorbronze-Rohr gelangt der Strom zu der Widerstandsheizung im Kohlenrohr *K* und darauf

durch den Boden und die Wandungen des Autoklaven nach der Austrittsklemme *L*. Das Erhitzungsrohr *K* wird, wie erwähnt, vor Wärmeverlusten mittels gekörnter Holzkohle isoliert, die darum gepackt und in ihrer Lage durch einen Asbest-Zylinder festgehalten wird.

Die zu erhitze Substanz wird in einem Graphittiegel *M* untergebracht. Das Gas wird durch das Ventil *N* bis zum gewünschten Druck<sup>1)</sup> eingelassen,

<sup>1)</sup> Wobei berücksichtigt werden muß, daß bei dem späteren Erhitzen eine beträchtliche Drucksteigerung (unter Umständen auf das Sechs- bis Siebenfache) eintritt.

und darauf ein Manometer eingeschraubt, so daß während des ganzen Versuches der Druck kontrolliert werden kann. Der untere Teil des Ofens wird darauf in Wasser gestellt und über den Hals ein ständiger Wasserstrom geleitet, damit ein Überhitzen des Metalls und der Vulkanfiberpackungen verhindert wird.

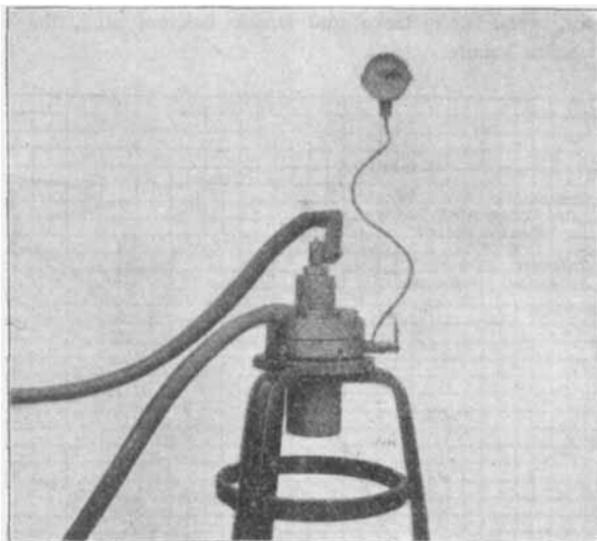


Fig. 3.



Fig. 4.

Die Temperatur wurde bestimmt, indem ein Thermoelement nach Le Chatelier durch die Bohrung  $O$  im Rohre  $E$  eingeführt wurde, wobei die Drähte durch einen Vulkanfiberstopfen  $P$  geführt wurden, welcher durch eine Schraube fest in das Rohr  $E$  eingedrückt wurde. Das Ende des Thermoelementes wurde an Stelle der Substanz im Kohlenrohr  $K$  gehalten. Da indessen das Thermoelement nur für Temperaturen bis zu  $1500^{\circ}$  dienen konnte, so war es erforderlich, eine Temperatur-Strom-Kurve für verschiedene Drucke festzu-

stellen und die höheren Temperaturen zu extrapoliieren. Zu diesem Zweck wurde die Temperatur bei zahlreichen Stromstärken und Drucken gemessen und die in Fig. 5 wiedergegebene Skala angelegt. Da die Kurven nahezu gerade Linien sind, so konnte man sie für die höheren Temperaturen fortsetzen, so daß der zur Erzielung irgend einer Temperatur bis zu 2000° bei verschiedenen Drucken erforderliche Strom ohne weiteres erhalten werden konnte, bezw. wenn Stromstärke und Druck bekannt sind, die Temperatur gefunden werden konnte.

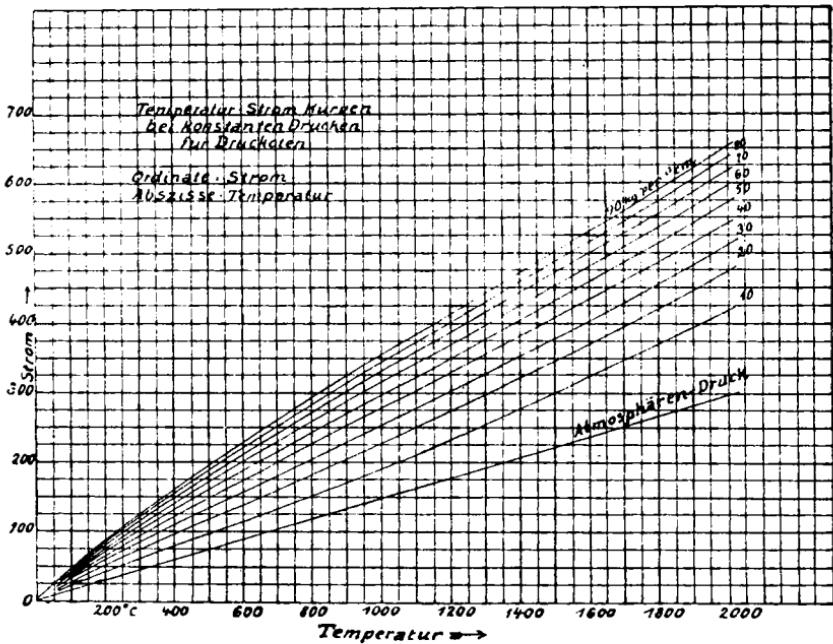


Fig. 5.

Die Konstruktion des Ofens war so bemessen, daß er Drucken bis zu 500 Atmosphären standhalten konnte. Natürlich hängt die Temperatur vom Druck, der Stromstärke und der Größe des angewandten Kohlenrohrs ab. Bei sorgfältigem Kühlen des oberen Teiles des Apparates in der angegebenen Weise konnte man 1000 Ampere hindurchschicken. Daraus ergibt sich, daß man eine sehr hohe Temperatur unter 500 Atmosphären Druck eines neutralen Gases erreichen kann, wenn man ein sehr dünnes Kohlenrohr verwendet. Hier liegt indessen eine Grenze insofern, als die Spannung 25–30 Volt nicht überschreiten darf.

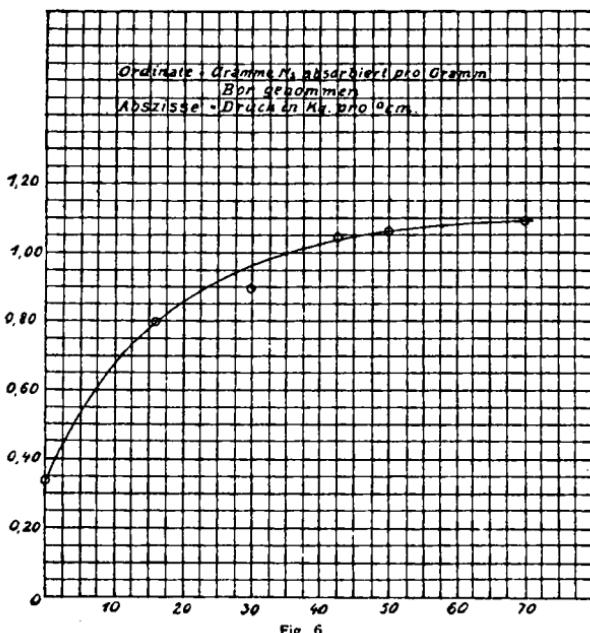
Bei den folgenden Versuchen wurde ein inniges Gemenge von sieben Gewichtsteilen Boroxyd und fünf Gewichtsteilen Zuckerkohle im Graphittiegel ausgewogen und dann im Druckofen 15 Minuten lang unter verschiedenen Stickstoffdrucken erhitzt, indem die Temperatur

nahezu auf 1600—1650° konstant gehalten wurde. In nachfolgender Tabelle, in der die Drucke in kg pro qcm wiedergegeben sind, findet man die erhaltenen Ergebnisse:

Tabelle 5.

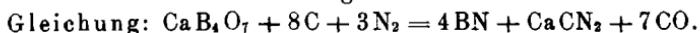
Nr.	Temperatur	Druck	angewandte Menge	Gramme ab-	Ausbeute an
				sorbierten Stickstoffs pro g ange- wandten Bors	
		kg	g		%
1	1600°	70	1.80	1.090	85.5 ↑
2	1620°	50	1.80	1.063	83.6
3	1600°	42.7	1.63	1.048	82.4
4	1650°	30	1.80	0.891	70.2
5	1650°	16	1.80	0.797	63.0
6	1625°	1	2.80	0.338	26.6

Die beifolgende Zeichnung, Fig. 6, die nach diesen Ergebnissen hergestellt wurde, zeigt den großen Einfluß des Druckes auf die



Bildung von Borstickstoff. Bei niedrigen Drucken ist die Kurve außerordentlich steil, während sie bei höheren Drucken praktisch keine wesentliche Steigerung des gebildeten Betrages an Borstickstoff zeigt.

## B. Verwendung von Borocalcit.



## a) Einfluß der Temperatur.

Bei diesen Versuchen wurde durchweg dasselbe Gemisch verwendet, wie es bereits für die Reduktion von Borocalcit (vergl. I 4) hergestellt wurde, d. h., ein Gemenge von zweieinhalb Gewichtsteilen Borocalcit und einem Gewichtsteil Zuckerkohle. Aus dem Gemenge wurde wie oben vor dem Erhitzen das Krystallwasser ausgetrieben.

Bestimmte Mengen dieser Mischung wurden im Tammann-Ofen 30 Minuten lang in einer Stickstoff-Atmosphäre auf 1275°, 1400° und 1900° bezw. erhitzt.

Tabelle 6.

Nr.	Temperatur	angewandte Menge g	Gramme absorbierten N pro g angewandten B
1	1275°		kein Stickstoff absorbiert
2	1400°	1.85	0.241
3	1900°	1.30	0.571

Aus diesen Versuchen geht ein starkes Anwachsen der Mengen gebundenen Stickstoffs mit der Temperatursteigerung deutlich hervor.

Bei einer qualitativen Analyse des Reaktionsproduktes des letzten Versuches wurde ermittelt, daß zusammen mit dem Bornitrid etwas Calciumcarbid, aber kein Calciumcyanamid gebildet worden war. Dieses wurde auf die zur vollständigen Reduktion des Calciumborates erforderliche hohe Temperatur zurückgeführt, bei welcher Calciumcarbid leicht gebildet wurde, Calciumcyanamid jedoch nicht mehr existieren konnte. Würde man demnach gegen Ende des Versuches die Temperatur auf etwa 1300—1400° erniedrigen, der Bildungstemperatur des Calciumcyanamides, dann sollte das Calciumcarbid sich mit dem anwesenden Stickstoff zu Calciumcyanamid vereinigen, dadurch die Menge gebundenen Stickstoffs vermehrend. Dahin zielende Versuche wurden auch angestellt. Das Ergebnis wird hier zusammen mit dem Versuch der vorhergehenden Reihe mitgeteilt:

Tabelle 7.

Nr.		Gramm absorbierten N pro g angewandten B.
1	1910° während 30 Min.	0.571
2	{ zunächst 1900°      »      20      » dann      1500°      »      15      »	0.750

## b) Einfluß der Erhitzungsdauer.

Im Anschluß an die Versuche über den Einfluß der Temperatur auf die Bindung des Stickstoffs mittels Borocalcites wurde der Einfluß

der Erhitzungsdauer studiert, zunächst durch Variation der Dauer bei höheren Temperaturen, indem sie bei niedrigen Temperaturen konstant gehalten wurde, und dann durch Variation der Dauer bei niedrigen Temperaturen, indem sie bei höheren Temperaturen konstant gehalten wurde. Folgende Tabelle gibt die erhaltenen Ergebnisse wieder (bei allen Versuchen wurde dieselbe Mischung wie vorher verwendet):

Tabelle 8.

Nr.	Temperatur I	Zeitdauer I zunächst für Minuten	Tem- peratur II	Zeitdauer II	Gramm N pro g ange- wandtes B
1	1900°	20	1500°	15	0.750
2	1900°	25	1425°	15	0.432
3	1875°	30	1425°	15	0.918
4	1875°	35	1450°	15	0.702
5	1900°	25	1425°	15	0.432
6	1800°	25	1400°	20	0.752
7	1900°	15	1450°	25	0.652

Hieraus ergibt sich, daß für die Reaktion eine Erhitzungsdauer von etwa 30 Minuten auf ca. 1850° und 15 Minuten auf ca. 1400° erforderlich ist.

## c) Einfluß des Druckes.

Zunächst wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um die unter einem Druck von 60 kg pro qcm Stickstoff erforderliche Temperatur zu bestimmen. Die Erhitzungsdauer beträgt 15 Minuten.

Tabelle 9.

Nr.	Temperatur	Gramm absorbierten N pro g angewandtes B
1	1350°	kein Stickstoff absorbiert
2	1400°	0.218
3	1500°	0.739
4	1600°	0.885
5	1725°	1.056
6	1800°	0.890

Diese Ergebnisse zeigen, daß die bei erhöhtem Druck erforderliche Temperatur dieselbe ist wie bei normalem Druck. Ein Vergleich mit Tabelle 8 lehrt demnach, daß die Drucksteigerung auf die Menge des gebundenen Stickstoffs bei Verwendung von Borocalcit keinen sehr großen Einfluß hat. Das geht ferner aus der folgenden Versuchsreihe hervor, in welcher die Temperatur auf

1800° konstant gehalten wurde und die Erhitzungsdauer 15 Minuten betrug.

Tabelle 10.

Nr.	Druck kg	Gramm absorbierten N pro g angewandtes B
1	16	0.822
2	30	0.944
3	50	0.890
4	70	0.780

## C) Vergleich der Methoden A) und B).

In der folgenden Tabelle ist ein Vergleich der Gramme absorbierten Stickstoffs pro g angewandten Bors vorgenommen, bei Verwendung von Boroxyd und Borocalcit als Ausgangsmaterial.

Tabelle 11.

Druck kg	Gramm absorbierten N pro g angewandtes B	
	Boroxyd	Borocalcit
1	0.338	0.750
16	0.797	0.822
30	0.801	0.944
50	1.063	0.890
70	1.090	0.780

Bei Borsäure-anhydrid betrug die angewandte Temperatur etwa 1600°, die Dauer etwa 15 Minuten; bei Borocalcit 1800° und die Zeitdauer ebenfalls 15 Minuten mit Ausnahme des unter normalem Druck ausgeführten Versuches, bei dem die Dauer 35 Minuten betrug, und bei welchem die Temperatur während der letzten 20 Minuten auf 1400° gehalten wurde. Die bei der unter normalem Druck pro g angewandten Bors absorbierte Stickstoffmenge ist weit größer, wenn Borocalcit als wenn Boroxyd angewendet wird. Bei etwas erhöhtem Druck sind sie nahezu gleich, nur bei ganz hohen Drucken verhält sich Boroxyd etwas günstiger.

## Zusammenfassung:

Es wurde:

1. als Temperatur der beginnenden Reduktion durch Kohle bei  $B_2O_3$  1200°, bei Calciumborat (in Gegenwart von Stickstoff) 1280° festgestellt;

2. die Ausbeute an Bor bei der Elektrolyse von geschmolzenem Borax zu 12.1% bestimmt;

3. die Darstellung von Calciumborid aus Boroxyd und Calciumcarbid wahrscheinlich gemacht;

4. bei Borstickstoff der Beginn der Abgabe von Stickstoff im Kohlen-schliffchen bei ca. 2450° festgestellt;

5. aus Boroxyd, Kohle und Stickstoff bei einem Temperatuoptimum von 1500—1700° unter gewöhnlichem Druck in maximo 26—28% BN, unter höherem Druck jedoch mehr als 85% BN erhalten;

6. aus Borocalcit, Kohle und Stickstoff bei 1800° → 1400° nahezu die theoretische Ausbeute (46%) an gebundenem Stickstoff erhalten, wobei eine Druckerhöhung ohne jeden Einfluß bleibt;

7. ein elektrischer Druckofen konstruiert für Drucke bis zu 500 kg pro qm und Temperaturen bis zu ca. 2500°.

Die Untersuchung soll in ähnlicher Weise auf die Synthese von Cyaniden ausgedehnt werden. Zur Beschaffung der — auch anderen Zwecken dienenden — Hochdruckapparatur standen uns zum Teil Mittel aus der städtischen Jagor-Stiftung zu Berlin zur Verfügung, wofür auch an dieser Stelle verbindlichst gedankt sei.

**263. Wilhelm Traube und Richard Ascher:  
Über das Isohydantoin 2-Imino-4-keto-tetrahydro-oxazol und  
seine Homologen.**

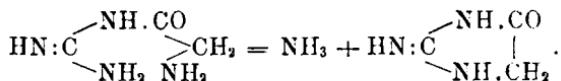
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. Juni 1913.)

Guanidin wirkt, wie der eine von uns kürzlich gezeigt hat<sup>1)</sup>, auf die Ester der Fettsäuren und der  $\alpha$ -halogen-substituierten Fettsäuren unter Abspaltung von Alkohol und Bildung von Acidyl-guanidinen ein.

Etwas komplizierter verläuft die Reaktion zwischen Guanidin und  $\alpha$ -Amino- und  $\alpha$ -Oxy-säureestern. Wir fanden, daß diese Ester mit der Base nicht nur Alkohol abspalten, sondern daß bei der Reaktion gleichzeitig Ammoniak in Freiheit gesetzt wird.

Aus Guanidin und Glykokolester entsteht so Glykocyanidin, indem die Reaktion, wie man annimmen muß, in zwei Phasen verläuft. Es bildet sich zuerst [Amino-acetyl]-guanidin, das dann unter Verlust von Ammoniak und Schließung des Glyoxalin-ringes in das Glykocyanidin übergeht:



<sup>1)</sup> B. 43, 3586 [1910].