

Wollte man die ccm "/₁₀₀-Lösung der Gesamtacidität auf Carboxyl umrechnen, so käme man zu folgenden Zahlen:

1 ccm "/₁₀₀-Lösung entsprechen 0.00045 g COOH, also da immer genau 1 g angewendet, 0.045% COOH. Auf diese Weise errechnen sich z. B. für Chlorkalk-Oxy-cellulose 1 1.86% COOH, für Chlorkalk-Oxy-cellulose 3 1.50%, und für Permanganat-Oxy-cellulose 5 1.25% COOH.

65. Friedrich Meyer und R. Zappner: Darstellung von Bor durch Dissoziation von Borbromid.

(Eingegangen am 24. Dezember 1920.)

Das seit 1808 durch die Arbeiten von Gay-Lussac und Thenard¹⁾ als Element bekannte Bor ist in der Zwischenzeit vielfach untersucht worden. Rein dargestellt wurde es aber erst in neuerer Zeit von Weintraub²⁾ durch Reduktion von Borchlorid mit Wasserstoff im Hochspannungs-Flammbogen. Nach einer von Podzus³⁾ während des Krieges erschienenen Veröffentlichung gelingt es auch, im Quecksilberdampf-Lichtbogen aus Borchlorid Bor zu erhalten. Genauere Angaben fehlen leider. Die übrigen Methoden zur Darstellung des Elementes, die in der letzten Zeit namentlich von der Technik ausgearbeitet worden sind, beruhen auf der Reinigung von unreineren Produkten durch hohes Erhitzen besonders im Vakuum. Hierbei resultiert ein mehr oder minder reines Bor.

Von diesem Verfahren ist das Weintraubsche wohl am besten durchgebildet und liefert das reinste Produkt. Die Verfahren haben aber alle den einen Hauptfehler, daß sie nur in Laboratorien, welche mit ganz außerordentlich reichen Mitteln ausgestattet sind, durchführbar werden. Weintraub gibt selber noch als Mangel bei seinem Verfahren an, daß es schwer hält, die großen Mengen Wasserstoff rein zu erhalten, zumal dieses Element in sehr großem Überschuß angewandt werden muß. Die Ausbeuten an Bor betragen auch dann erst 50%. Das überschüssige Borchlorid muß durch umständliches Kühlen und Fraktionieren aus dem Salzsäure-Wasserstoff-Gemisch wieder gewonnen werden, wenn es nicht verloren gegeben werden soll.

¹⁾ Gay Lussac und Thenard, Ann. d. Physik von Gilbert 30, 363 [1808].

²⁾ Weintraub: a) Transact. of the American Electrochemic. Soc. 33, 165—184 [1903] b) Journ. of Industr. and Engineer Chemistry 3, 299 [1911]. c) Journ. of Industr. and Engineer Chemistry 5, 106 [1913]. d) Amerikan. Patent 1 076 043. e) Deusch. Patent 241 433.

³⁾ Podzus, Z. El. Ch. 1917, 181.

Die Anfänge der vorliegenden Arbeit reichen bis in die Jahre 1909/10 zurück, wo auch hier Versuche zur Reduktion von Halogenverbindungen mit Wasserstoff im Lichtbogen gemacht wurden. Die Versuche wurden nach der Veröffentlichung Weintraubs abgebrochen.

Gelegentlich der Untersuchungen war jedoch beobachtet worden, daß Borbromid im Flammbojen auch ohne Gegenwart reduzierender Substanzen Bor liefert, also in seine Elemente dissoziiert. Die im Jahre 1913 wieder aufgenommenen Versuche führten schließlich zu der weiter unten beschriebenen Methode der Darstellung des Elementes. Sie vermeidet einige Mängel ihrer Vorgänger, ist vor allem wohl in jedem Laboratorium ausführbar.

Die Arbeit wurde kurz vor ihrer Fertigstellung durch den Krieg unterbrochen. Widrige Umstände erlauben erst jetzt die Veröffentlichung.

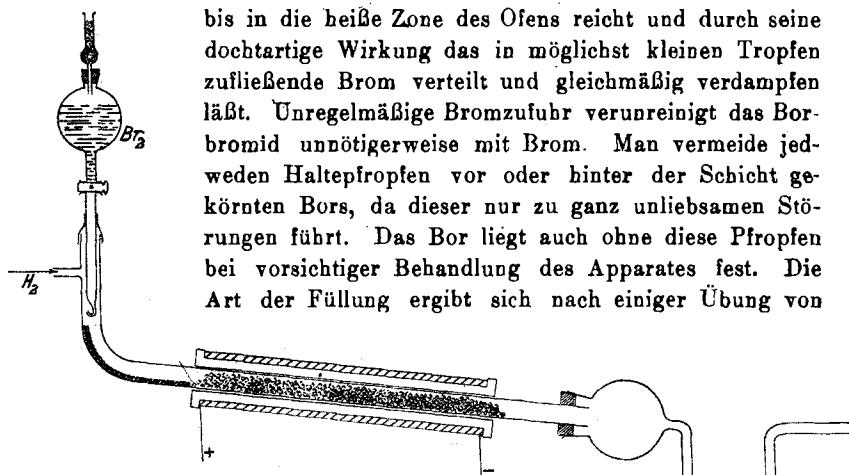
Läßt man einen Hochspannungs-Flammbojen zwischen inaktiven Elektroden in flüssigem oder gasförmigem Borchlorid brennen, so findet auch bei recht großer Bogenenergie keine brauchbare Dissoziation statt. Wendet man aber an Stelle des Chlorides das Borbromid an, dessen Bildungswärme nicht ganz halb so groß ist, so scheidet sich nach einigen Minuten Bor ab; mehr, wenn der Bogen in gasförmigem Bromid, weniger, wenn er in flüssigem brennt. Die Abkühlungs-Geschwindigkeit ist im gasförmigen Bromid schon ausreichend groß, bei flüssigem bewirkt sie unnötige Energieverluste.

Das zur Zersetzung notwendige Borbromid wird am zweckmäßigsten durch Behandlung von »Moissanschem Bor« mit Brom bei 700° gewonnen. Die Reinigung des bei der Reaktion zwischen Magnesium und Borsäure-anhydrid entstehenden Rohbors kann man sehr beschleunigen, wenn man die zur Zersetzung des nebenher gebildeten Magnesiumborides und -borates nötige Salzsäure vom Rückstande heiß durch ein Gewebe von Nitro-cellulose absaugt und häufig erneuert. Das schließlich resultierende zimt- bis schokoladefarbige »Moissansche Bor« wird nach dem Waschen mit Wasser auf der Nutsche scharf abgesaugt und zusammengepreßt, der Preßkuchen im Trockenschrank vorsichtig bei 100° getrocknet und dann in haselnussgroße Stückchen zerbrochen.

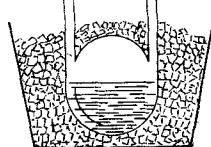
Im Gegensatz zu einigen Literaturangaben gelingt mit dem so vorbereiteten Bor bei Einhaltung einiger Vorsichtsmaßregeln die Darstellung jeder beliebigen Menge Borbromid spielend leicht. Man bedient sich des unten skizzierten einfachen Apparates (Abb. 1) aus schwer schmelzbarem Glase. Glas ist zweckmäßiger als Porzellan, da das letztere mehr flüchtige Verunreinigungen liefert und stärker angegriffen wird. Quarz wird sehr leicht durch die Wirkung des Bors brüchig.

Zur Verwendung gelangt reinstes, durch Destillation über konz. Schwefelsäure sehr sorgfältig getrocknetes Brom. Die Schmierung des Tropftrichterhahnes wird mit zerlossenem Phosphorsäureanhydrid bewirkt. Ein Chlorcalciumrohr verhindert das Eindringen von Luftfeuchtigkeit. Das Brom tropft auf etwas langfasrigen, sehr sorgfältig getrockneten Asbest, welcher den Rohrquerschnitt nicht ausfüllt, aber

bis in die heiße Zone des Ofens reicht und durch seine dochartige Wirkung das in möglichst kleinen Tropfen zufließende Brom verteilt und gleichmäßig verdampfen läßt. Unregelmäßige Bromzufuhr verunreinigt das Borbromid unnötigerweise mit Brom. Man vermeide jeden Haltepropfen vor oder hinter der Schicht gekörnten Bors, da dieser nur zu ganz unliebsamen Störungen führt. Das Bor liegt auch ohne diese Pfropfen bei vorsichtiger Behandlung des Apparates fest. Die Art der Füllung ergibt sich nach einiger Übung von



selbst. Man erhitzt unter Durchleiten von Wasserstoff oder Stickstoff das Bor langsam — um die Wirkung des noch adsorbierten Wassers möglichst hintanzuhalten — auf ca. 600—700°. Es wird hierbei lange Zeit viel Wasser abgespalten. Während des Trockenprozesses darf die eigentliche Kondensationsvorlage noch nicht angeschlossen sein, und man muß durch schwaches Erhitzen dafür sorgen, daß der Asbestdocht kein Wasser aufnimmt. Man schließt dann die gegen das Eindringen der Luftfeuchtigkeit durch ein Calciumchlorid-Rohr geschützte Vorlage an, sperrt die Gaszufuhr ab und destilliert bei 700° das Brom durch langsames Zutropfen über das Bor. Man reguliert den Bromzufluß so, daß das kondensierte Borbromid weingelb bis höchstens dunkelgelb erscheint. Sobald das Produkt anfängt, stark bromfarbig zu werden, ist zu wenig Bor im Reaktionsraum und man bricht zweckmäßig den Versuch ab. Bei einer Füllung von ca. 40—50 g Bor (Rohrweite 25 mm, Schichtlänge 300 mm) lassen sich in 2—3 Std. 500 g Borbromid herstellen. Die Heizung erfolgt zweckmäßig auf elektrischem Wege, am einfachsten durch eine Heizspirale von Nickelchromband, welche auf ein Rohr von schwer schmelzbarem Glase oder auf ein Porzellanrohr aufgewickelt ist.



Läßt sich eine Probe des Rohbromides durch Zugabe von wenig Naturkupfer C (feinste Kupferbronze) nicht leicht entfärben, so enthält es zuviel Brom und wird zweckmäßig nochmals über eine erhitzte Schicht Bor destilliert, wozu derselbe Apparat dienen kann. Das überschüssige Bor, ca. 50%, wird zu späteren Versuchen mit Wasser gewaschen, abgesaugt, getrocknet und wieder gekörnt. Durch Zugabe von wenig Naturkupfer C zum Rohbromid wird dieses entfärbt. Der Siedepunkt des reinen Bromides beträgt 90.5°.

Die ersten Dissoziationsversuche führten wir am flüssigen Bromid aus.

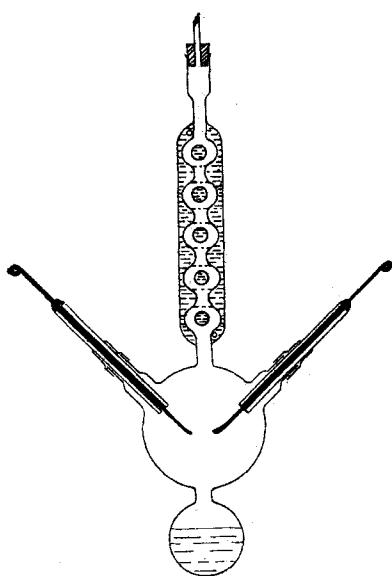
Eine kleine Glaskugel von 5 cm Durchmesser, welche das Bromid enthielt, war mit drei Ansätzen versehen, von denen der eine als Kühlung ausgebildet war, die beiden anderen zur Einführung der Elektroden dienten. Bei einem Elektrodenabstande von 3–4 mm brennt der Flammbojen im Borbromid bei einer Spannung von 80000–100000 Volt. Kurz nach Einschalten des Stromes färbt sich die vorher farblose Flüssigkeit gelb. und nach etwa $\frac{1}{3}$ Stde. ist sie so dunkel geworden, daß man den hell leuchtenden Bogen gerade noch durchschimmen sieht. Nach 3 Std. wurde der Versuch unterbrochen, das Borbromid abdestilliert, der tiefschwarze Rückstand mit salzsäure-haltigem Wasser heiß gewaschen, filtriert, schließlich mit methylalkoholischer Salzsäure und Methylalkohol nachgewaschen und im Vakuum getrocknet. Wird auf diese Weise verfahren, so läßt es sich vermeiden, daß das äußerst fein verteilte Material kolloid in Lösung geht. Die Ausbeute ist bei dieser Versuchs-anordnung sehr klein. Man erhält bei einer Energiezufuhr von etwa 1 Kilowatt in 3 Std. etwa 80–100 mg Substanz. Als Elektrodenmaterial bewährte sich hier, wie auch bei dem Weintraubschen Verfahren, Kupfer am besten. In dem ausgewaschenen Präparat war Kupfer analytisch nicht mehr nachweisbar. Die Elektroden waren allerdings auch kaum merklich angegriffen.

Wesentlich rascher erfolgt der Zerfall des Borbromids in Dampfform. Der in Fig. 2 skizzierte einfache Apparat liefert schon brauchbare Mengen Materials.

An ein Kölbchen von 6 cm Durchmesser ist mit kurzem Halse eine Glaskugel von 10 ccm Durchmesser angesetzt. Diese größere Kugel trägt an ihrem oberen Ende einen Energieküller und seitlich zwei schräg nach oben gerichtete Ansätze von ca. 8 mm lichter Weite, durch welche die Elektroden eingeführt werden. Die Elektroden selbst werden aus 3 mm starkem Kupferdräht gebildet, der mit starkwandigen Glascapillaren armiert ist. Die Form der Elektroden ist ans der Figur ersichtlich. Die Länge der Glascapillaren muß so gewählt werden, daß ein Überschlagen der Hochspannung außerhalb des Apparates unmöglich wird. Der Abstand der oberen Enden muß daher bei der angewandten Spannung von 100000 Volt etwa 15 cm betragen. Die Kupferdrähte sind in die Glascapillaren mit etwas weißem Vakuumkittlack an den obersten Enden gasdicht eingekittet. Die Dichtung zwischen den Einführungsstutzen und den genau in sie passenden Glascapillaren besorgt ein guter Gummischlauch. Während des Betriebes kondensiert sich sowohl in der Capillare wie zwischen Capillare und Zuführungsstutzen etwas Borbromid. Dort wird es durch Capillarwirkung festgehalten und verhindert so-

auf die einfachste Weise eine Verunreinigung der Hauptmenge des Borbromids durch die Dichtungsmaterialien.

Fig. 2.



Der Apparat wird sorgfältig getrocknet, in das Siedekölbchen durch den Kühler etwa 100 g Borbromid gegeben und dann der Apparat am oberen Ende sofort durch ein Chlorcalcium-Röhrchen verschlossen. Dieser Abschluß gegen die atmosphärische Luft reicht vollständig aus, doch kann man den Apparat auch mit dem später beschriebenen Wasserstoff-Abschluß versehen, wenn man Verunreinigungen des Bors durch die Diffusion von Luft in den Borbromid-Dampf fürchtet.

Der Elektrodenabstand im Innern der Kugel beträgt 2—3 cm. Man erhitzt nun das Borbromid zum lebhaften Sieden. Wenn die große Kugel vollständig mit Dampf gefüllt, alle Luft ausgetrieben ist

und das Borbromid aus dem Kühler lebhaft zurückfließt, wird der Bogen gezündet. Sofort erscheint auf der Kugel und im Kühler ein schwarzer Anflug von Bor. Die Elektroden werden bei diesem Versuch durch das in der Nähe des Bogens recht heiße bromhaltige Gasgemisch wesentlich stärker angegriffen als bei dem Versuche zur Zersetzung des flüssigen Bromides. Zeitweise spricht die parallel geschaltete Sicherheitsfunkenstrecke (in Luft etwa 12 cm) an. Man unterbricht dann für kurze Zeit den Strom und nähert die Enden der Elektroden einander. Der Abbrand beträgt in 4—5 Stdn. etwa 5 mm. Nach einiger Zeit wird die Menge des Broms größer. Die Reaktion wird langsamer, und nach 5 Stdn. ist das Gleichgewicht ungefähr erreicht, soweit es nicht durch die kleine Menge zerstäubten Kupfers aus den Elektroden verschoben wird. Man unterbricht den Strom, destilliert das überschüssige Borbromid nach Entfernung der Elektroden aus einem der beiden Ansätze ab. Zum Schluß leitet man durch den zweiten Ansatz scharf getrocknete Kohlensäure oder Wasserstoff ein, um den Borbromid-Dampf aus dem Apparat möglichst vollständig zu entfernen. Der tiefschwarze Rückstand wird mit salzsäurehaltigem Wasser aus dem Apparat gespült und, wie früher beschrieben, behandelt. Da Brom stets im Überschuß vorhanden ist, so liegt das

aus den Elektroden stammende Kupfer als Cupribromid vor und kann durch Auswaschen leicht entfernt werden. Bei einem dieser Versuche isolierten wir 800 mg völlig kupferfreies Bor (es werden gleichzeitig etwa 16 g Brom gebildet). Bei Anwendung etwas größerer Mengen Borbromid und etwas längerer Reaktionsdauer dürfte die isolierbare Menge etwa 1 g betragen.

Wenn nur sehr wenig Substanz gebraucht wird, ist die eben beschriebene Versuchsanordnung am meisten zu empfehlen, einerseits wegen der Einfachheit und Billigkeit der Apparatur, und andererseits wegen der wenigen Operationen, die mit dem im Flammbojen abgeschiedenen Produkt vorgenommen werden müssen, bis es in reinem und trocknem Zustande vorliegt.

Wie sich nämlich später zeigte, ist das fein verteilte Bor nicht ganz unempfindlich gegen die Einwirkung der Luft, so daß jede unnötig lange Behandlung mit Reagenzien vermieden werden muß.

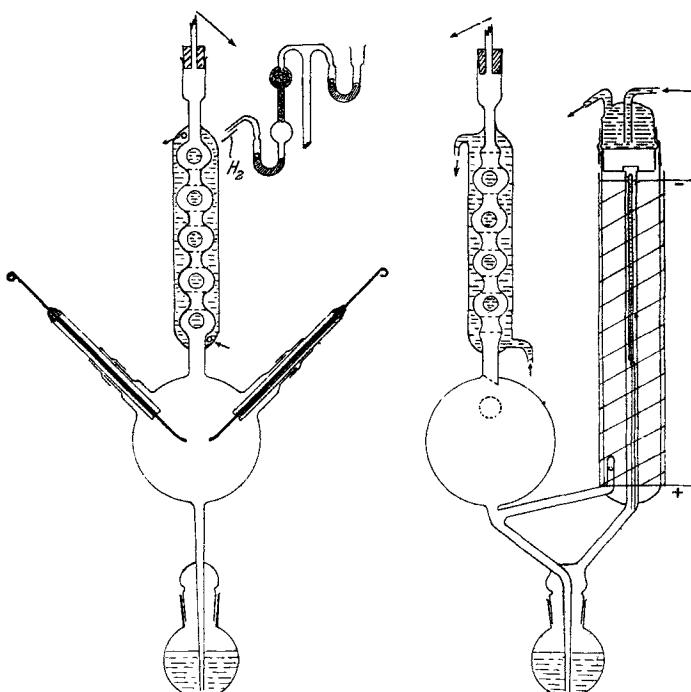
Es lag nahe, in das Siedekölbchen etwas Kupferpulver zu geben. Hierdurch wird das Brom entfernt, wie wir bei der Darstellung des Borbromides gesehen haben, und die Zersetzung des Borbromides muß dann beliebig weit getrieben werden können. Irgend eine Komplizierung der Apparatur ist dabei nicht notwendig. Das Naturkupfer C kann leider hierbei nicht verwendet werden, da dieses durch den Herstellungsprozeß ziemlich stark mit Kieselsäure und Silicaten verunreinigt ist. Eine Entfernung dieser Verunreinigungen aus dem Bor gelingt nur schwer. Die Menge des Kupfers ist entsprechend der großen Menge abgespaltenen Broms sehr groß und die wahrscheinlichen Verunreinigungen des zurückbleibenden Bors würden mehrere Prozente betragen. Man muß sich zu diesem Versuch ein geeignetes Kupfer selbst herstellen. Man fällt aus Kupfernitrat-Lösung durch Zusatz von Ammoniak unter längerem Kochen ein wasser- und auch salpetersäurehaltiges Kupferoxyd aus, wäscht den Niederschlag aus, glüht ihn zur Entfernung der Salpetersäure schwach und reduziert das entstandene Cuprioxyd bei 180—200° im Wasserstoffstrom. Das erhaltene Kupferpulver reagiert in der Kälte augenblicklich mit Brom und löst sich äußerst leicht in Kaliumcyanid-Lösung.

Bei einem Versuche gaben wir in das Siedekölbchen 35 g Kupferpulver und trockneten es im Apparat durch Erhitzen im Ölbad auf 150° im Vakuum. Nach dem Abkühlen werden 160 g Borbromid eingeschüttet und der Apparat wie zuvor in Betrieb genommen. Die Spannung betrug wie gewöhnlich 100000 Volt, die Stromstärke 12—15 Milliampere. Das aus dem Kölbchen hochsiedende Borbromid ist bromfrei und völlig farblos. Die Kugel entfärbt sich aber trotzdem nicht völlig, weil von dem aus dem Kühler zurückfließenden Brom-Bromid-Gemisch durch die Wirkung des Flammbojen ein

Teil verdampft, vor allem das Brom, ehe es in das Siedekölbchen gelangt. Nach 5 Stdn. sind von den eingefüllten 150 g Borbromid 50 g zersetzt. Das Kupfer ist zum Teil zusammengebacken und reagiert nur noch träge mit dem Brom, so daß ein Versuch, durch Zugeben von Brom das Kupfer in lösliches Cupribromid zu verwandeln, fehlschlagen muß. Man destilliert das überschüssige Borbromid ab, spült mit Wasser und dann mit Kaliumcyanid-Lösung den Rückstand aus dem Apparat, behandelt mit warmer filtrierter Kaliumcyanid-Lösung, bis alles Kupfer in Lösung gegangen ist, dekantiert, versetzt mit dünner Salzsäure, saugt den Niederschlag ab und behandelt ihn wie sonst. Bei den vielfachen Operationen geht etwas Bor verloren. Die isolierte Menge beträgt statt der theoretischen von 2 g nur 1.5 g. Der Verbrauch an Chemikalien, vor allem an Kaliumcyanid, ist sehr groß. Die Nachbehandlung des Bors erfordert viel Zeit und bringt die damit verbundene Gefahr der Oxydation. Bei flotter Arbeit erhält man aber recht reine Produkte. Die später genauer beschriebene Analysenmethode gibt für dieses Präparat einen Borgehalt von 99.41 %, 99.80 %, im Mittel 99.35 %.

Um etwas größere Mengen Bor von möglichst hohem Reinheitsgrade herzustellen, gingen wir dazu über, einen etwas komplizierteren

Fig. 3.



Apparat zu konstruieren, der in Fig. 3 abgebildet ist. Er hat die doppelte Aufgabe, das entstandene Bor nicht mit dem Kupfer zu-

sammenzubringen, was schließlich eine mögliche Quelle von Verunreinigungen ist und großen Chemikalienverbrauch verursacht, und andererseits die Stromausbeute zu erhöhen, indem er verhindert, daß bromhaltige Gase in den Flammbojen gelangen. Ein Kunstgriff bei der Führung des Borbromid-Dampfes gestattet es, mit nur einem Schliff am Apparat auszukommen und auf einfachste Weise zu verhindern, daß das im Borbromid-Dampf fortgerissene Bor mit in den Reiniger gelangt, wo es haften bleibt und verloren geht.

Das Zersetzungsgefäß, die Elektodenansätze, die Elektroden selbst und der Kühler haben dieselben Abmessungen wie im vorher beschriebenen Apparate. Der Kühler ist jedoch an seinem unteren Ende mit einem kleinen schrägen Ansatz versehen, der in das Innere der Entladungskugel hineinreicht und bewirkt, daß das kondensierte bromhaltige Borbromid nicht mit der heißen Kugeloberfläche in Berührung kommt, sondern in schnellem Strahl am Flammbojen vorbei in das Siedegefäß zurückfällt. Unten läuft das Zersetzungsgefäß in ein Rohr aus, welches den Schliffkopf des Siedegefäßes durchsetzt und sich verjüngend bis an den Boden des Gefäßes reicht. Der Schliff zum Kölbchen ist so exakt ausgeführt, daß er ohne jedes Dichtungsmaterial vollkommen dicht schließt. Das Siedekölbchen selbst hat 6 cm Durchmesser. Vom Schliffstopfen aus führt ein schräg nach oben gerichtetes, etwa 1 cm starkes Röhrchen zum Reiniger, durchsetzt dessen Boden und ist in seinem Innern senkrecht nach oben geführt. Der Reinigungsapparat besteht aus einem Glaszyylinder von etwa 45 mm lichter Weite und 250 mm Länge. Den oberen Verschluß bildet ein hohler Glasstopfen, dessen oberer Teil, wo er mittels eines Gummiringes am Zylinder befestigt ist, durch Wasser gekühlt werden kann. Der in den Reinigungszyylinder selbst hineinragende Teil des Stopfens ist hohl und paßt mit geringer Reibung in den Zylinder.

Durch die Konstruktion wird erreicht, daß man ohne Schliff auskommt, und daß das in dem Reiniger sehr heiße Borbromid einerseits durch die Wirkung des Luftpolsters nicht unnütz kondensiert wird, und daß andererseits durch eine feine capillare Schicht Borbromid, die sich zwischen Stopfen und Zylinderwand setzt, das Dichtungsmittel geschützt und gleichzeitig das Borbromid selbst vor Verunreinigungen bewahrt wird. Ein Schliff von diesen Dimensionen wäre wesentlich ungünstiger und würde sich unter dem Einfluß des heißen Borbromids festfressen. Mit etwas Geschicklichkeit läßt sich dieser Stopfen auch aus einigen kurzen Glaszylin dern improvisieren. Das vom Siedegefäß kommende zentrale Rohr reicht bis dicht an das untere Ende des Stopfens.

Durch den Boden des Zylinders führt eine zweite Durchschneidung, die im Innern heberartig umgebogen ist und dicht unter der Entladungskugel in das von dort zum Siedekölbchen führende Rohr mündet. Das Innere des Reinigers ist mit Kupferwolle gefüllt, die durch eine Heizung, welche auf ein Glasrohr aufgewickelt ist und über das Zersetzungsgefäß gestülpt werden kann, auf 200° erhitzt wird.

Zur Temperaturbestimmung dient ein verkürztes Thermonometer, welches, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, in dem zentralen Glasrohre sitzt und von einem kleinen Glaskröpfchen getragen wird. An der Stelle des 200°-Striches der Skala ist die Kupferwolle zur Beobachtung der Temperatur ausgespart. Das vorher erwähnte heberartige Ableitungsröhrchen verhindert, daß Kupferwollstückchen oder auch Teilchen des später gebildeten Kupfertetrabromids ins Siedegefäß gelangen können.

Um einen eventuellen Einfluß der Luft vollkommen auszuschalten, konstruierten wir einen besonderen Verschluß, der auf die Allonge des Kühlers aufgesetzt werden kann. Dieser Verschluß besteht aus 2 Quecksilberventilen mit einer dazwischengeschalteten dichten Glaswollsicht, welche beim Gasdurchgang verspritztes Quecksilber am Eindringen in den Apparat hindert. Die Wirkungsweise des Ventiles geht aus der Zeichnung hervor. Das Ventil ist mit einem Kippsschen Apparat verbunden, welcher durch eine gute Trockenbatterie sorgfältigst getrockneten und sauerstoff-freien Wasserstoff liefern kann. Bei Überdruck im Apparat entweicht aus dem rechten Ventil das überschüssige Gas. Tritt aus irgendwelchem Grunde im Apparat Unterdruck ein, z. B. durch Erlöschen des Flammens, so strömt aus dem linken Ventil Wasserstoff nach. Bei normalem Betriebe verharren beide Ventile in vollständiger Ruhe.

Zu Beginn des Versuches wird der Stopfen auf dem Reiniger ohne Gummidichtung aufgesetzt und vom Kühlrohr aus 2 Stdn. ein lebhafter Wasserstoffstrom durch den Apparat geleitet. Die Kupferwolle hält man dabei auf einer Temperatur von 200°, wodurch sie vollständig von Sauerstoff befreit wird. Die Gummidichtung wird nun über den Stopfen gestreift und durch einen der Elektrodenansätze gegen einen ziemlich lebhaften Wasserstoffstrom etwa 150 g Borbromid eingegossen. Man setzt die Elektrode ein und erhitzt das Borbromid zum Sieden. Der Borbromid-Dampf gelangt durch das zentrale Rohr im Kupfer bis unter den Stopfen, streicht dann über die Kupferwolle, kommt in das Zersetzungsgefäß und wird schließlich im Kühlrohr kondensiert. Der Wasserstoff ist nach einiger Zeit bis auf einen kleinen Rest im Kühlrohr vollständig aus dem Apparat verdrängt. Er nimmt, wie der Stillstand der Quecksilberventile zeigt, an der später eintretenden Reaktion in keiner Weise teil. Ist der Apparat mit Borbromid-Dampf gefüllt, so schaltet man den Hochspannungsstrom ein. Der Bogen brennt unter denselben Bedingungen wie bei den früheren Versuchen. Bei einer effektiven Arbeitsdauer von 6 $\frac{1}{2}$ Stdn. werden 71 g Borbromid zersetzt und demgemäß 3 g Bor gebildet und die entsprechende Menge Brom vom Kupfer gebunden. Man kann ohne weiteres den Versuch unterbrechen ohne den Apparat zu öffnen, um ihn später wieder fortzusetzen, falls die abgeschiedene Menge Substanz noch nicht ausreichend erscheint, ebenso kann während des Betriebes Borbromid nachgefüllt werden.

Nach Beendigung des Versuches nimmt man das Siedekölbchen vom Apparat ab, wozu man eventuell den Schliff leicht anwärmen muß. Man destilliert das Borbromid ab, spült das im Entladungsgefäß und im Kühler befindliche Bor heraus, vereinigt es mit dem aus dem Siedekölbchen, erwärmt mit dünner Salzsäure, wäscht aus und reinigt wie vorher. Der Verlust an Borbromid ist sehr gering. Die Ausbeute beträgt, auf das verbrauchte Borbromid berechnet, 90% der Theorie.

Als Hochspannungsstromquelle benutzten wir bei allen diesen Versuchen ein Induktorium von 30 cm Schlagweite und einer maximalen Dauerleistung von 1.5 Kilowatt. Als Primärstrom diente 110 Volt Gleichstrom, der durch einen »Wehnelt« unterbrochen wurde. Es ist ratsam, nach je einstündiger Durchladung eine Pause von einer Stunde eintreten zu lassen, um die Isolation des Induktoriums nicht zu gefährden.

Das nach den eben geschilderten Methoden dargestellte Bor ist ein äußerst feines, tiefschwarzes Pulver. Es reagiert mit verd. Salpetersäure heftig, mit konz. unter Feuererscheinung. Bei längerem Aufbewahren an der Luft verändert sich der Farbton von einem reinen Schwarz nach Braun zu. Die Präparate nehmen nach und nach das Aussehen eines dunklen Moissanschen Bors an, während gleichzeitig der Borgehalt um mehrere Prozent fällt. Das Präparat erleidet eine langsame Oxydation und geht dabei in die Substanz über, die Weintraub als Borsuboxyd bezeichnet. Soll das Präparat längere Zeit unverändert aufbewahrt werden, so schmilzt man es in einer Wasserstoff-Atmosphäre, oder besser noch nach langsamem Auswärmern im Vakuum ein.

Zur Analyse muß das Bor in Borsäure verwandelt werden. Wir versuchten zunächst den Aufschluß mit verd. Salpetersäure im Bombenrohr, um Verluste von Borsäure durch die entwickelten Gase zu vermeiden. Die Rohre explodierten jedoch, auch bei Anwendung sehr kleiner Substanzmengen. Erst bei Anwendung ganz besonders ausgesuchter starkwandiger Rohre gelang es uns, einige Aufschlüsse zu machen. Die Analysen aus ein und derselben Substanz ergaben ganz verschiedene Resultate. Die gefundenen Borwerte waren, wie sich später zeigte, um viele Prozent zu niedrig. Scheinbar hatten sich die Rohre nicht verändert. Als sie aber nach Entfernung der Lösung ausgewaschen und bei etwas erhöhter Temperatur getrocknet wurden, verandelte sich das Innere in eine weiße pulvige Masse. Es müssen Zwischenprodukte bei dem Aufschluß diese starke Zerstörung des Glases hervorrufen, da Borsäure selbst lange Zeit im Glasrohr erhitzt werden kann, ohne daß derartige Veränderungen beobachtet werden. Zum Beispiel gelingt ein Aufschluß von Bornitrid leicht und glatt im Schießrohr.

Wir haben die Analyse schließlich so ausgeführt, daß wir die gewogene Menge Substanz in ein mit Rückflußkühler versehenes Schließkölbchen brachten, mit Wasser übergossen und tropfenweise Salpetersäure zusetzten. Die Reaktion verläuft dann ruhig, und Verluste an Borsäure sind durch den langsamen Strom entweichender Stickoxyde nicht zu befürchten. Nach einem Erwärmen wird die anfänglich bräunlich gefärbte Lösung farblos. Die Lösungen werden nach der von Stock¹⁾ verbesserten Methode von Jones²⁾ titriert. Es ist dabei nur zu beachten, daß durch die Einwirkung des Bors auf die Salpetersäure zeitweilig kleine Mengen Ammoniak gebildet werden, die vor der Titration durch Kochen mit Natronlauge entfernt werden müssen.

Die Analyse unserer Substanz ergab folgendes:

I. 0.1450 g Sbst. zu 100 ccm gelöst;

angew. 25 ccm Lösung, verbr. $32.87 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{-Ba(OH)}_2 = 99.74\% \text{ B.}$

$32.84 \text{ " } \text{ " } = 99.57 \text{ " } \text{ " } .$

II. 0.1501 g Sbst. zu 100 ccm gelöst;

angew. 25 ccm Lösung, verbr. $34.04 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{-Ba(OH)}_2 = 99.79\% \text{ B.}$

$34.07 \text{ " } \text{ " } = 99.86 \text{ " } \text{ " } .$

Zur Reinheitsprüfung wurden 0.205 g Substanz in einem kleinen Quarzsäckchen mehrmals mit Salpetersäure und schließlich mit methylalkoholischer Salzsäure abgeraucht. Es verblieb ein kleiner, schwach gelblicher Rückstand von weniger als 0.1 mg. Kupfer und Salzsäure konnte in dem Produkt nicht nachgewiesen werden.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.

66. Friedrich Meyer und R. Zappner: Über die Darstellung größerer Mengen reinen Bornitrids.

(Eingegangen am 24. Dezember 1920.)

Gelegentlich unserer Untersuchungen über das elementare Bor beschäftigten wir uns auch mit der Frage über die Herstellung von Bornitrid, da es seiner Temperaturbeständigkeit wegen eventuell als Gefäßmaterial zum Schmelzen von Bor und ähnlichen Substanzen brauchbar zu sein schien. Wir benötigten zu diesem Zweck größere Substanzmengen. Das Material sollte dabei von einem möglichst hohen Reinheitsgrade sein. Alle Verfahren, die Borsäure-anhydrid als Ausgangsmaterial benutzen, liefern bei mehr oder minder schlechter Ausbeute borsäure-haltige Präparate. Vollkommen reines

¹⁾ Stock, C. r. 130, 516 [1900].

²⁾ Jones, C. 1899, I. 903.