

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 Stock<sup>1)</sup> verbesserten Methode von Jones<sup>2)</sup> 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

<sup>1)</sup> Stock, C. r. 130, 516 [1900].

<sup>2)</sup> Jones, C. 1899, I. 903.

Bornitrid haben als erste Stock und Blix<sup>1)</sup>) durch Erhitzen von Borimid oder Borimid-chlorhydrat hergestellt. Die Methode liefert sehr kleine Mengen und ist außerordentlich schwierig. Holle<sup>2)</sup> versucht deswegen auf Anregung von Stock einen einfacheren Weg. Er greift auf die Arbeiten von Besson<sup>3)</sup>, Joannis<sup>4)</sup> und Martius<sup>5)</sup> zurück und versucht, über die Borchlorid-Ammoniak-Additionsverbindung zur reinen Substanz zu gelangen. Martius hatte nämlich beobachtet, daß die sonst unzersetzt sublimierende Substanz im Gemisch mit Ammoniak beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr in Bornitrid und Ammoniumchlorid zerfällt. Die außerordentlich voluminöse Additionsverbindung ist aber so empfindlich gegen Feuchtigkeit, daß bei der Weiterverarbeitung nur stark borsäure-haltige Präparate erhalten werden. Durch Verwendung der Brom-Additionsverbindung, die etwas unempfindlicher gegen Feuchtigkeit ist, gelangt Holle schließlich zu einem reinen Bornitrid. Doch läßt sich auf diesem Wege in einer Operation und immerhin noch recht umständlich nur 1 g Substanz herstellen.

Als Ausgangsmaterialien für ein borsäure-freies Präparat kamen auch für uns nur Borchlorid und Ammoniak in Frage. Wegen der großen Wärmetönung der Reaktion zwischen Borchlorid und Ammoniak haben unsere Vorgänger diesen Prozeß stets bei tiefer Temperatur, meistens sogar mit flüssigem Ammoniak ausgeführt. Die dabei entstehende außerordentlich voluminöse und wasserempfindliche Additionsverbindung muß aus dem Apparat herausgenommen und in geeigneter Weise mit Ammoniak bei höherer Temperatur in Reaktion gebracht werden. Hierbei ist es fast unmöglich, die Substanz so vor dem Zutritt von Feuchtigkeit zu schützen, daß das Endprodukt sauerstoff-frei bleibt. Das große Volumen der Additionsverbindung andererseits begrenzt die anwendbaren Mengen, wenn nicht die Apparate ganz abnorme Dimensionen annehmen sollen. Man mußte also zu verhindern suchen, daß sich bei der Reaktion zwischen Ammoniak und Borchlorid das voluminöse Additionsprodukt abscheidet, und andererseits dafür sorgen, daß dieses Additionsprodukt sofort, und ohne irgendwie mit der Luft in Berührung zu kommen, in Bornitrid und Ammoniumsalz gespalten wurde.

Wir griffen auf die Beobachtung von Martius zurück, daß die Additionsverbindung unzersetzt sublimierbar ist. Wir lassen dementsprechend Borchlorid und Ammoniak nicht bei tiefer, sondern bei recht hoher Temperatur, nämlich etwa 600°, auf einander wirken und

<sup>1)</sup> B. 34, 3039 [1901]. <sup>2)</sup> Dissertat. Berlin, 1908.

<sup>3)</sup> C. r. 110, 516 [1890]; 114, 542 [1892].

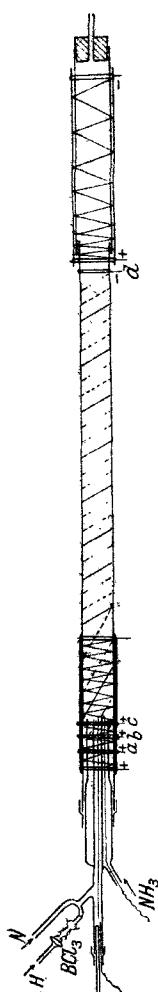
<sup>4)</sup> C. r. 135, 1106 [1902]; 139, 364 [1904]. <sup>5)</sup> A. 109, 80.

leiten die so entstehenden Dämpfe der Additionsverbindung direkt mit Ammoniak in ein Zersetzungsgefäß. Das Zusammenbringen von Ammoniak mit Borchlorid bei höherer Temperatur brachte bis auf das Ausfindigmachen des geeigneten Temperaturgrades keinerlei experimentelle Schwierigkeiten. Bläst man nun aber gasförmige Additionsbindung mit Ammoniak zusammen durch ein auf etwa 1000° erhitztes Porzellanrohr, so setzt sich im Innern des Körpers nur sehr wenig Bornitrid ab. Die Hauptmenge entweicht mit dem überschüssigen Ammoniak, dem Ammoniumsalz und der teilweise zersetzenen Verbindung und bildet mit diesen ein schwer trennbares Gemisch. Eine Nachbehandlung des Gemisches hätte jedenfalls nur starke Verunreinigung durch Sauerstoff zur Folge.

Hält man anderseits die Temperatur des Rohres, in welchem die Zersetzung der Verbindungen erfolgen sollen, etwa auf 300°, so füllt sich dieses mit der unzersetzten oder wenig zersetzten Additionsverbindung an und verstopft nach einiger Zeit die Gaszuführungen. Bricht man den Versuch nun ab und erhitzt die Additionsverbindung, so erhält man wohl Bornitrid und zwar mit einer Ausbeute von etwa 40 % des angewandten Borchlorids — der Rest entweicht im Gasstrom —, die Menge ist aber auch diesmal recht gering, da hier, wie bei den Versuchen früherer Autoren, das große Volumen der Additionsverbindung der anwendbaren Substanzmenge sehr schnell eine Grenze setzt.

Gelegentlich eines Versuches, den wir mit einem Zersetzer machten, der aus einem schwer schmelzbaren Glasrohr bestand, und zur Beheizung mit einem Nickelchrom-Band in einem Abstand von 5 mm bewickelt war, beobachteten wir, daß sich die Substanz nicht an den heißen Stellen, an denen sie zu Bornitrid zersetzt wurde, absetzte, sondern gerade zwischen den Windungen der Heizwicklung. Der Grund für dieses eigenartliche Verhalten der Substanz ist der, daß die einzelnen Teilchen beim Heraanfahren an die heiße Wandung Gas abspalten, indem sie sich in Bornitrid und Ammoniumsalz zersetzen. Diese schwache Gasentwicklung reicht aus, um eine Blaswirkung auf die feinen Bornitrid-Teilchen auszuüben und sie so von den heißen Stellen wieder fortzublasen. Die Erscheinung erklärt die sehr schlechten Ausbeuten, die man erhält, wenn man das Ammoniak-Additionsprodukt direkt in ein glühendes Rohr mit Ammoniak einbläst. Auch die großen Verluste von Bornitrid beim Erhitzen der Additionsverbindung allein werden verständlich. Unter Benutzung der so gemachten Erfahrungen gelang es uns schließlich, einen sehr einfachen Apparat zu konstruieren, der es gestattet, analysenreines Bornitrid in Mengen von etwa 20 g mit einer Ausbeute von etwa 80 % in einer Operation darzustellen.

Die grundlegende Änderung, die eine brauchbare Anordnung ergab, war die zonenweise Erwärmung des Zersetzungsröhres. Als brauchbarstes Rohrmaterial erwies sich Rohquarz. Porzellanrohre ertragen die ungleichmäßige Erwärmung schlecht und haben infolgedessen nur eine kurze Lebensdauer.



Ein Rohquarzrohr (s. die beigegebene Figur) von 61 cm Länge und 30 mm lichter Weite wird, 4 cm von einem Ende entfernt beginnend, mit einer 15 cm langen Heizung (I.) aus Nickelchrom-Band bewickelt. Die Enden der Heizung und die Stromzuführung bestehen aus Nickelblech mit einer Nickeldrahtbandage. Die Heizung ist eng gewickelt und zur Wärmeisolierung mit mehreren Lagen Asbestpapier umgeben. Die obersten Lagen des Asbestpapiers sind mit Wasserglas-Lösung aufgeklebt. Das direkte Einbetten von Nickelchrom-Band in wasserglas-haltige Materialien ist zu vermeiden, da bei Beanspruchung auf höhere Temperaturen das Band bald brüchig wird. Auf der Wärmeisolationsschicht dieser Heizung sind nebeneinander drei Nickelbänder (a, b, c) mit Stromzuführungen angebracht.

Von den drei Stromzuführungen führen drei von einander isolierte Nickelchrom-Bänder in einem gegenseitigen Abstand von 8 mm in je 18 parallelen Windungen um das noch freie Ende des Quarzrohres. 3 cm vom Ende des Quarzrohres endigen die drei Nickelchrom-Bänder in einer gemeinsamen Stromzuführung (d), die wie alle andern aus Nickelblech und der zugehörigen Nickeldrahtbandage besteht. Eine vorher aufgewickelte einfache Lage Asbestpapier, sowie eine nachträglich über die Bänder gewickelte dünne Schicht aus demselben Material hält die Nickelchrom-Bänder auch in heißem Zustande, wenn sie etwas lockerer werden, in ihrer Lage fest. Das Asbestpapier wird wie vorher nur durch Anfeuchten mit Wasser, ohne jedes andere Bindemittel befestigt (Heizung II). Dicht hinter der Heizung I sind die drei Bänder durch eine kräftige Umwicklung mit Asbestschnur befestigt. Der Übergang der Bänder zu ihren Stromzuführungen, die auf dem wesentlich dickeren Isoliermantel der Heizung I liegen, wird dadurch leicht ermöglicht.

Die Gaszuführungen bestehen aus schwer schmelzbarem Glas. Sie haben die Form eines großen Danielischen Hahnes. Das äußere Rohr ist an seinem vorderen Ende auf 5 cm Länge etwa 4 mm in seinem äußeren Durchmesser reduziert. Nach außen zu erweitert sich dieses Rohr, so daß es mit geringer Reibung in das Quarzrohr paßt. Die Gesamtlänge dieses weiteren Teiles beträgt etwa 15 cm. Das zentrale Rohr ist etwa 1 cm breit und schneidet mit seiner Mündung genau mit der Mündung des Außenmantels ab. Es durchsetzt

das Mantelrohr nach außen in gerader Richtung noch um etwa 10 cm Länge. Diese Verlängerung hat seitlich einen gegabelten Ansatz, durch den Wasserstoff-Borchlorid resp. Stickstoff eingeführt werden kann. Ammoniak tritt durch ein weiteres Gasleitungsrohr ein, welches am Außenmantel der Düse befestigt ist. Die Verbindung zwischen Quarzrohr und Düse wird durch einen guten elastischen Gummischlauch bewirkt. Diese Dichtung ist auch auf Rohquarz absolut gasdicht, wenn die Stelle des Rohquarzes, über welche der Gummischlauch gezogen wird, vorher durch einea temperaturbeständigen Lack geplättet wird.

Zur Aufnahme der wegsublimierenden Ammoniumsalze ist am andern Ende des Quarzrohres mit Hilfe von Asbest als Dichtnungsmaterial ein weiteres Glasrohr aufgeschoben. Den Abschluß nach der Atmosphäre bildet ein Korkstopfen mit einem Gasableitungsrohr von etwa 1 cm lichter Weite. Man verbindet es zweckmäßig während der Reaktion noch durch einen trocknen, weiten Gummischlauch mit einem Kalk- oder Kaliturm.

Es ist unbedingt notwendig, dafür zu sorgen, daß das abdestillierende Ammoniumchlorid sich gleichmäßig in dem zu seiner Aufnahme bestimmten Glasrohr verteilt. Während des Betriebes nicht mehr zu beseitigende Verstopfungen sind sonst die unbedingte Folge. Ein einfaches, gleichmäßiges Beheizen führt nicht zum Ziel. Der gewünschte Effekt läßt sich jedoch leicht erreichen, wenn man über das Glasrohr einen durchsichtigen, mit Nickel-chrom-Draht bewickelten gläsernen Heizmantel schiebt, bei dem die Heizwicklung so eingerichtet ist, daß die anfänglich eng aneinander liegenden Windungen nach und nach einen weiteren Abstand bekommen. Bei geeigneter Temperaturregulierung, unterstützt durch die Durchsichtigkeit der Röhre, gelingt es dann leicht, das Ammoniumchlorid gleichmäßig zu verteilen.

Der eigentliche Versuch gestaltet sich nun folgendermaßen: Der Apparat wird, soweit wie er eben beschrieben war, zusammengestellt. Das Ende der Gaseinströmungsdüse befindet sich dabei etwa in der Mitte der Heizung I. Ein Platinpyrometer wird in diese Düse so eingelegt, daß die Lötstelle sich an ihrer Mündung befindet. Eine der möglichen Arten ist aus der Zeichnung ersichtlich. Durch das zentrale Rohr führt man einen mittels Gummischlauch gasdicht eingesetzten Glasstab aus schwer schmelzbarem Glas ein. Der Stab dient dazu, um bei eventuellen Unregelmäßigkeiten im Betriebe die dann am leichtesten sich verstopfende Borchlorid-Zuführung öffnen zu können.

Das Borchlorid befindet sich in einem mit Schliffstopfen versehenen Kölbchen. Dieser Stopfen trägt eine Durchschmelzung und zwei Bohrungen, welche es gestatten, ein Gas, z. B. Wasserstoff, direkt oder bei Umstellung des Habnes nach Sättigung mit Borchlorid dem Apparat zuzuführen. Das Kölbchen wird mit Borchlorid gefüllt, die Luft durch Wasserstoff verdrängt, dann wird es an der in der Zeichnung ersichtlichen Stelle in den Apparat eingesetzt.

Der Wasserstoff wird einer Bombe entnommen, in der üblichen Weise über Platin-Asbest vom Sauerstoff befreit und dann einer großen Trockenbatterie, deren Schlußturm Phosphorpentoxyd enthält, getrocknet. Durch ein zweites, in der Zeichnung ersichtliches Gaseinleitungsrohr kann sauerstoff-freier Stickstoff eingeblasen werden.

Das zur Reaktion notwendige Ammoniak entnehmen wir einer Stahlflasche und trocknen es durch Überleiten über Kalk und mit Glasperlen gemischtes Natriumamid. Die Regulierung aller Gasströme erfolgt durch Desaga-Ventile. Ihre Geschwindigkeit wird an Differentialmanometern abgelesen.

Der ganze Apparat wird nun zunächst unter Durchleiten von Wasserstoff 2 Stdn. bei einer Temperatur von 300° getrocknet. Man steigert jetzt die Temperatur der Heizung I auf etwa 500° und schaltet von den Bändern der Heizung II nur eines ein, so daß im Innern des Rohres an den heißen Stellen ebenfalls eine Temperatur von 500–600° herrscht. Man gibt jetzt einen lebhaften Ammoniakstrom und destilliert das durch Wasserstoff verdünnte Borchlorid in den Apparat. Bei geeigneter Regulierung der Gasströme — Ammoniak muß immer im großen Überschuß bleiben — kann man leicht 120 g Borchlorid innerhalb 1 Stde. in den Apparat hineindestillieren. Das Quarzrohr ist jetzt seiner ganzen Länge nach mit der zum Teil schon recht weitgehend zersetzenen Additionsverbindung von Borchlorid und Ammoniak angefüllt. Man schaltet nunmehr das erste Band aus und ein neues ein, setzt diesen Wechsel in der Beheizung des Rohres in Abständen von etwa 1 Stde. während 5–6 Stdn. fort und bringt dann langsam alle drei Bänder bis zu einer schließlich Temperatur von 1000°, während gleichzeitig ein langsamer Ammoniakstrom über das Produkt streicht.

Um eine Zerstörung der gläsernen Einströmungsdüse zu verhindern, zieht man diese, sobald das Borchlorid in den Apparat hineindestilliert ist, aus der Heizung I zurück. Zweckmäßigerweise erhöht man dabei gleichzeitig die Temperatur der Heizung I bis auf 800° und schließlich auf 1000°, wodurch ein Rücksublimieren der Additionsverbindung verhindert wird. Während der Zersetzung wird durch Regulierung der Heizung III für eine gleichmäßige Verteilung des sublimierenden Ammoniumchlorids in dem dazu bestimmten Auffangerohr gesorgt. Nach Beendigung der Zersetzung verdrängt man den Wasserstoff durch Stickstoff, den man noch etwa 1 Stde. in langsamem Strom bei 1000° über das Produkt leitet. Nach dem Abkühlen entfernt man die Düse und das zur Aufsammlung des Chlorammoniums dienende Glasrohr. An den Enden des Quarzrohres, die nicht auf höchste Temperatur kommen, verwerfen wir vorsichtshalber immer eine Schicht des Präparates von ca. 3 cm auf jeder Seite.

Der Inhalt des Rohres ist ein weißes, außerordentlich leichtes, lockeres Pulver. Die Ausbeute beträgt 80—85 %, auf das angewandte Borchlórid berechnet. Bei den gegebenen Versuchsdaten werden 20—22 g Bornitrid gewonnen. Die Dichte und die Beständigkeit des Präparates gegen Wasser hängen von der Endtemperatur des Versuches ab. Bei 800° und langer Versuchsdauer resultieren außerordentlich lockere Pulver, die nach einiger Zeit an der Luft nach Ammoniak zu riechen beginnen. Höher erhitze Präparate zeigen erst nach langem Lagern einen schwachen Ammoniakgeruch.

Zur Analyse wurde die Substanz mit Salzsäure im Bombenrohr aufgeschlossen. Der Stickstoff wurde als Ammoniak bestimmt und das Bor als Borsäure nach Jones<sup>1)</sup> und Stock<sup>2)</sup> titriert.

Analyse: Einwage 654.4 mg, gelöst zu 250 ccm.

Bor: Theorie 43.98 %.

Angewandt je 25 ccm Lösung.

I.	26.04 ccm $\frac{1}{10}$ -Ba(OH) <sub>2</sub> ,	43.78 %	B.
II.	26.02   »	43.74   »	
Mittel 43.76 % B.			

Stickstoff: Theorie 56.02 %.

Angewandt je 25 ccm Lösung.

I.	50 ccm $\frac{1}{10}$ -HCl,	28.95 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH,	55.77 %	N.
II.	50   »	24.03   »	55.60   »	
Mittel 55.68 % N.				
Summe 99.44 » BN.				

## 67. Friedrich Meyer und H. G. Keßler: Notiz über die Darstellung von Chlor-heptoxyd.

(Eingegangen am 24. Dezember 1920.)

Das Anhydrid der Perchlorsäure ist im Jahre 1900 von Michael und Conn<sup>3)</sup> zum ersten Male dargestellt worden. Es entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf die explosive wasserfreie Perchlorsäure. Die Autoren haben mit der reinen Substanz, die infolge ihrer ebenfalls hohen Explosionskraft nicht ungefährlich zu handhaben ist, unter großen Vorsichtsmaßregeln einige Versuche ausgeführt. Nach Michael und Conn wird das Chlorheptoxyd nur noch einmal in der Literatur erwähnt. Walden<sup>4)</sup> bestimmte die Molekulargröße der Verbindung. Weitere Untersuchungen der Sub-

<sup>1)</sup> J. Jones, C. 1899, I 903.   <sup>2)</sup> Stock, C. r. 130, 516 [1900].

<sup>3)</sup> Michael und Conn, Am. 23, 444 [1900]; 24, 89 [1901].

<sup>4)</sup> Z. a. Ch. 68, 307 [1910].