

elektromotorisch wirksame Oberfläche, und so wird diese Elektrode nach Stromöffnung, also nach Aufhören der Stromentnahme, an der elektromotorisch wirksamen Oberfläche, stärker sauer bzw. alkalisch sein als vor der Stromentnahme, und mit dieser sauren oder alkalischen Reaktion der Platinoberfläche muß das jeweilige Gas-Platin-Potential stärker hervortreten als zuvor, d. h. die EMK des Elementes ist größer als vor der Stromentnahme.

Ist der Vorrat an Säure bzw. Alkali in der Tonmasse noch sehr bedeutend, was anfangs, bald nach der Tränkung und Tauchung in den Elektrolyten, zutreffen muß, so schnellt die EMK nach Stromentnahme im offenen Element sofort über den früheren Wert hinaus und fällt dann allmählich ab. Wird der Vorrat kleiner, so dauert das Ansteigen einige Sekunden bis zu mehreren Minuten lang, kann aber den anfänglichen Wert noch übersteigen. Nimmt der Vorrat noch mehr ab, dann zeigt sich im offenen Element nach der Stromentnahme nur ein sehr langsames Steigen der EMK bis höchstens zum früheren Wert. Somit dürfte auch die Besonderheit 3. erklärt sein. Doch muß ausdrücklich betont werden, daß diese Erklärungen der Versuchsergebnisse noch tieferer Durcharbeitung bedürfen.

Über die Verwendung der hier behandelten Rohre als Elektroden für die elektrolytische Oxydation und Reduktion wird später berichtet werden.

## 217. Alfred Stock und Ernst Kuß: Reindarstellung von Borchlorid und Borbromid für eine Atomgewichtsbestimmung des Bors.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 19. April 1923.)

Das Vakuumverfahren zur Reinigung niedrigsiedender Stoffe<sup>1)</sup>, wobei Luft, Feuchtigkeit und Fett ausgeschlossen werden und die Reinheitsprüfung möglichst durch Tensionsmessung erfolgt, ist von besonderem Werte für die Reindarstellung luft- und wasserempfindlicher flüchtiger Substanzen, auf welche Atomgewichtsbestimmungen gegründet werden sollen. Es diente uns hier für die Darstellung von Borchlorid und Borbromid, mit denen die HHrn. Hönigschmid und Birckenbach eine Neubestimmung des Atomgewichtes des Bors, durch Bestimmung des Cl- und Br-Gehaltes, vorgenommen haben.

Borchlorid: Der Reinigung wurden drei  $\text{BCl}_3$ -Präparate verschiedener Herkunft unterworfen:

Präparat I (40 ccm), vor längerer Zeit aus Bor (nach Moissan) und Chlor dargestellt und damals für die Bestimmung einiger physikalischer Daten verwendet<sup>2)</sup>.

Präparat II (30 ccm), von uns ebenso neu dargestellt.

Präparat III (50 ccm), käufliches Borchlorid.

Das aus Bor und Chlor gewonnene Chlorid enthält nach Entfernen des überschüssigen Chlors mit Quecksilber und nach Destillieren an nachweisbaren Verunreinigungen nur  $\text{HCl}$  und Siliciumchloride (da das Bor immer Si-haltig ist und das Glasrohr bei der Reaktion angegriffen wird).

<sup>1)</sup> Zusammenfassende Darstellung: B. 54, (A) 142 [1921]. Die dort gemachten Angaben über die experimentellen und apparativen Einzelheiten werden hier als bekannt vorausgesetzt.

<sup>2)</sup> Stock und Prieß, B. 47, 3109 [1914].

Wegen der Verschiedenheit der Siedepunkte ( $\text{HCl}$ :  $-85^\circ$ ;  $\text{BCl}_3$ :  $12.5^\circ$ ;  $\text{SiCl}_4$ :  $57^\circ$ ) lassen sich diese Beimengungen durch fraktionierte Destillation entfernen. Allerdings ist ihre vollständige Beseitigung, wie sich bei der empfindlichen Prüfung nach dem Vakuumverfahren zeigte, viel schwieriger, als man bisher annahm.

Ein  $\text{HCl}$ -Gehalt des  $\text{BCl}_3$  erniedrigt den aus der  $\text{Cl}$ -Bestimmung abgeleiteten Wert für das Atomgewicht des Bors, ein  $\text{SiCl}_4$ -Gehalt erhöht ihn, da Wasserstoff ein kleineres, Silicium ein größeres Äquivalentgewicht besitzt als Bor<sup>3)</sup>. Vom  $\text{HCl}$  abgesehen, könnte das gefundene Bor-Atomgewicht bloß durch eine Beimengung von  $\text{CCl}_4$  herabgedrückt werden, da nur noch das Äquivalentgewicht des Kohlenstoffs unter demjenigen des Bors liegt. Eine Verunreinigung des  $\text{BCl}_3$  durch  $\text{CCl}_4$  kommt aber praktisch nicht in Frage. Auch würde das  $\text{BCl}_3$  von dem schwerer flüchtigen  $\text{CCl}_4$  bei der Destillation leicht befreit werden.

Während die Präparate I und II von vornherein ziemlich rein waren, enthielt III zunächst viel  $\text{HCl}$  und höher siedende Bestandteile.

Die Reinigung des  $\text{BCl}_3$  geschah folgendermaßen:

Das rohe Chlorid wurde im zugeschmolzenen, evakuierten, mit einer Ansatzcapillare versehenen Glasgefäß 24 Stdn. mit reinem Quecksilber geschüttelt, nach Öffnen der Capillare (Vakuum-Rohröffner) im Vakuum in ein zweites gleichartiges Gefäß destilliert und noch einmal 24 Stdn. mit Quecksilber behandelt. Darauf kam es zur Reinigung durch Destillation und fraktionierte Kondensation in die Vakuum-Apparatur. Zur Prüfung auf Einheitlichkeit und Reinheit der Fraktionen maßen wir die  $0^\circ$ -Tensionen, die beim reinen  $\text{BCl}_3$  477 mm (Quecksilber von Zimmertemperatur) betragen. Bei der Fraktionierung wurde die zu destillierende Substanz auf  $-100^\circ$  bis  $-80^\circ$ , die erste Vorlage (1) auf  $-90^\circ$  bis  $-85^\circ$ , eine zweite (2) auf  $-120^\circ$  bis  $-115^\circ$ , eine dritte (3) auf der Temperatur der flüssigen Luft gehalten. In 1 kondensierten sich neben etwas  $\text{BCl}_3$  die Siliciumchloride, in 2 die Hauptmenge des — von Fraktionierung zu Fraktionierung schnell reiner werdenden —  $\text{BCl}_3$ , in 3 ein kleiner Rest  $\text{BCl}_3$  und der  $\text{HCl}$ . Die 2-Kondensate wurden solange erneut fraktioniert, bis  $\text{HCl}$  und die Siliciumchloride entfernt waren und die Kondensate in allen drei Vorlagen genau gleiche Tensionen zeigten. Das reine  $\text{BCl}_3$  unterwarfen wir schließlich noch einer Kontrollfraktionierung (Badtemperatur:  $-75^\circ$ ; Volumen der einzelnen, in 3—5 Min. abdestillierten Fraktionen: 0.2—0.7 ccm) und Tensionsprüfung. Die  $0^\circ$ -Tensionen betrugen von der ersten bis zur letzten Fraktion genau übereinstimmend 477 mm<sup>4)</sup>.

Die Tensions-Probe läßt noch sehr kleine  $\text{HCl}$ -Beimengungen deutlich erkennen. Der Betrag der Tensionserhöhung, welche ein bestimmter  $\text{HCl}$ -Gehalt des geprüften  $\text{BCl}_3$  verursacht, hängt von verschiedenen Umständen ab, z. B. davon, wie sich das Flüssigkeitsvolumen zu dem vom Dampf eingenommenen Volumen verhält, ob man die Messungstemperatur  $0^\circ$  von unten oder von oben her erreicht, wie weit man die Temperatur der Flüssigkeit vor der Messung über  $0^\circ$  steigen ließ, u. dgl. m. Die Verschiedenheiten erklären sich dadurch, daß die  $\text{HCl}$ -Konzentration in der Flüssigkeit durch die teilweise Verdampfung der letzteren bei der Tensionmessung

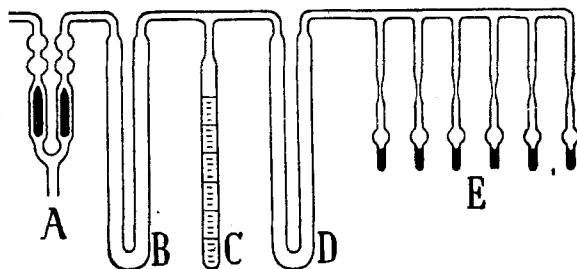
<sup>3)</sup> Und zwar erniedrigt sich das Atomgewicht bei  $1/10\%$   $\text{HCl}$  um 0.008; es erhöht sich bei  $1/10\%$   $\text{SiCl}_4$  um 0.01.

<sup>4)</sup> Wechselnde Zimmertemperaturen ließen den Wert um wenige Zehntel mm schwanken; auch kleine Verunreinigungen des für das Kühlbad benutzten Eises machten sich in der beobachteten Tension bemerkbar.

geändert wird. Benutzt man für die Tensionsmessung nicht zu kleine Flüssigkeitsmengen, so ist  $\frac{1}{10}\%$  HCl noch mit Leichtigkeit nachzuweisen: Die 0°-Tension einer solchen Mischung (336 ccm  $\text{BCl}_3$  — als Gas bei 0° und 760 mm — und 0.4 ccm HCl; Volumen als Flüssigkeit: 1.2 ccm) war 490 mm, also 13 mm höher als beim reinen  $\text{BCl}_3$ .

Daß die Hauptmenge des HCl aus dem  $\text{BCl}_3$  durch die Fraktionierung zu entfernen ist, unterliegt keinem Zweifel. Erörterung verdient noch die Frage, ob nicht vielleicht kleine Mengen HCl vom  $\text{BCl}_3$  hartnäckig zurückgehalten werden und beim Destillieren als Gemisch von konstantem Siedepunkt mit übergehen. Ersichtlich ist dies nicht der Fall; denn Destillationen bei verschiedenen Drucken (entsprechend verschiedenen Badtemperaturen) führen zu genau demselben  $\text{BCl}_3$ -Präparat von der 0°-Tension 477 mm. Eine ähnliche Erwägung beweist auch, daß alle weniger flüchtigen Beimengungen vollständig entfernt werden.

Für die Analyse wurde das  $\text{BCl}_3$  in Kügelchen gebracht, wie sie Richards in entsprechenden Fällen benutzte<sup>5)</sup>. Die Zeichnung veranschaulicht die Apparatur. Links vom Schwimmerventil befand sich die Vakuum-Apparatur, in welcher die Reinigung des  $\text{BCl}_3$  vorgenommen worden war. Die Apparatur war sorgfältigst gereinigt, getrocknet und evakuiert. Wir destillierten das  $\text{BCl}_3$  zunächst in das mit ccm-Teilung versehene Rohr C (Kühlung mit flüssiger Luft) hinein. Im Vakuum



der Quecksilber-Luftpumpe schlagen sich in gekühlten Gefäßen immer auch kleine Mengen Quecksilber nieder. Gegenwart von Quecksilber in dem für die Analyse benutzten  $\text{BCl}_3$  hätte einen falschen (zu hohen) Wert für das Atomgewicht des Bors finden lassen. Ein in den Destillationsweg eingeschaltetes, auf  $-60^\circ$  gehaltenes U-Rohr (B) hielt alle Quecksilberdämpfe zurück. Das dann folgende Hineindestillieren des  $\text{BCl}_3$  in die einzelnen Kügelchen E wurde zu einer gleichzeitigen sorgfältigen Fraktionierung ausstattet. Wir brachten das  $\text{BCl}_3$  in C auf  $-65^\circ$  und kühlten das erste Kügelchen in flüssiger Luft. Die  $\text{BCl}_3$ -Dämpfe mußten wieder ein auf  $-60^\circ$  abgekühltes U-Rohr (D) durchstreichen, in dem sich übrigens in keinem Falle noch Quecksilber kondensierte. Rohr C und sein  $\text{BCl}_3$ -Inhalt wurden während des Destillierens durch die elektrische Rüttelvorrichtung in dauernder Bewegung gehalten. Falls das  $\text{BCl}_3$  noch nicht ganz rein gewesen wäre und noch Bestandteile verschiedener Flüchtigkeit und Zusammensetzung enthalten hätte, so mußte dies in Verschiedenheiten, in einem »Gange« der bei den einzelnen Fraktionen gefundenen Atomgewichtszahlen zum Ausdruck kommen. In Wirklichkeit stimmten die Zahlen innerhalb der analytischen Fehlergrenzen überein. Dies ist der stärkste Beweis für die Einheitlichkeit der Präparate.

Das einzelne Kügelchen wurde mit etwa 1 ccm ( $\frac{1}{2}$  g)  $\text{BCl}_3$  beschickt (in einigen Fällen mit der doppelten Menge); dazu war ungefähr 2-stündiges Destillieren

<sup>5)</sup> vergl. Richards und Krepelka, Am. Soc. 42, 2221 [1920]. Das einzelne Kügelchen hatte 2–3 ccm Inhalt; es trug zur leichteren Handhabung ein in ein Glasstäbchen endendes Ansatzröhrchen; Leergewicht (nach dem Abschmelzen): etwa 3 g.

erforderlich. Wenn sich die gewünschte Menge  $\text{BCl}_3$  im Kügelchen befand, was am Volumen des  $\text{BCl}_3$ -Restes in C zu erkennen war, kühlten wir auch C in flüssiger Luft und schmolzen das Kügelchen an der capillaren Verengung mit spitzer Gebläseflamme schnell ab. Die weiteren Kügelchen wurden mit den aufeinander folgenden Fraktionen des  $\text{BCl}_3$  (5–7 bei den einzelnen Präparaten) gefüllt.

Die Glaskügelchen waren frisch geblasen, so daß ihre Oberfläche nicht verwittert war, vor dem Ansetzen an die Apparatur gründlich mit Wasser gespült und durch starkes Erhitzen im Vakuum besonders sorgfältig getrocknet worden. Dadurch war möglichste Gewähr gegeben, daß die Differenz zwischen dem Gewichte des  $\text{BCl}_3$ -gefüllten Kügelchens und dem Gewichte der Glasscherben, welche nach dem Zertrümmern des Kügelchens unter Wasser später zurückgewogen wurden, dem Gewichte des analysierten  $\text{BCl}_3$  entsprach. Hätte das Glas an das zur Zersetzung des  $\text{BCl}_3$  benutzte Wasser etwas abgegeben oder hätten die Kügelchen vor dem Einfüllen des  $\text{BCl}_3$  noch Feuchtigkeit enthalten, so würde dies das scheinbare Atomgewicht des Bors vergrößern, weil in beiden Fällen das Leergewicht des Kügelchens zu klein und das  $\text{BCl}_3$ -Gewicht zu groß in Rechnung gesetzt wären.

Borbromid: Auch das  $\text{BBr}_3$  wurde im wesentlichen in der früher beschriebenen Weise<sup>6)</sup> aus Bor und reinstem Brom gewonnen. Hr. Hönigschmid stellte uns das erforderliche chlorfreie<sup>7)</sup> »Atomgewichts-Brom« zur Verfügung<sup>8)</sup>. Das  $\text{BBr}_3$  kam bei der Darstellung und Reinigung mit keinem anderen Material als mit Glas und Quecksilber in Berührung; Kork, Gummi, Fett blieben von Anfang an ausgeschlossen. Zur Reinigung dienten dieselben Verfahren und Apparaturen wie beim  $\text{BCl}_3$ : 2-maliges 24-stündiges Schütteln mit Quecksilber in zugeschmolzenen Gefäßen und fraktionierte Kondensation in der Vakuum-Apparatur. Dabei wurde das zu destillierende  $\text{BBr}_3$  auf  $-45^\circ$  bis  $-30^\circ$ , die drei Vorlagen auf  $-40^\circ$ ,  $-65^\circ$  und in flüssiger Luft gehalten. Die ursprünglichen Beimengungen,  $\text{HBr}$  und Siliciumbromide, ließen sich auch hier anscheinend glatt entfernen. Nach der fünften Fraktionierung war mittels der 0°-Tensionen (18 mm) keine Verunreinigung mehr nachzuweisen. Wir nahmen noch weitere 5 Fraktionierungen vor und unterwarfen das Endprodukt, in Menge von etwa 6 ccm, sorgfältigster Reinheitsprüfung. Es wurde durch langsame Destillation in 15 Fraktionen zerlegt. Weil die Kleinheit der 0°-Tension keine genügend scharfe Beurteilung der Reinheit erlaubte, bedienten wir uns der in diesem Falle weit empfindlicheren Schmelzpunktsbestimmung, wobei wir die Temperatur mit dem  $\text{NH}_3$ -Tensionsthermometer maßen. Die Schmelzpunkte waren bei den drei Fraktionen, die wir untersuchten, nämlich der 1., der 2. und der letzten 15., ganz genau gleich; das Bromid schmolz scharf bei  $-46.0^\circ$  (387 mm  $\text{NH}_3$ -Tension). Dieses reine Präparat verteilten wir in der oben beschriebenen Weise auf 7 Kügelchen; jedes von ihnen wurde mit etwa 0.8 ccm (2 g)  $\text{BBr}_3$  beschickt.

Wir danken Frau Käthe Petrasch bestens für ihre eifrige und gewissenhafte Hilfe bei diesen Arbeiten. Den weiteren Bericht erstatten nunmehr die HHrn. Hönigschmid und Birckenbach.

<sup>6)</sup> Stock und Kuß, B. 47, 3113 [1914].

<sup>7)</sup> Auf Cl-Freiheit kam es hier besonders an. Bei Anwesenheit von Cl wäre in das  $\text{BBr}_3$  auch  $\text{SiCl}_4$  hineingekommen, das wegen der Ähnlichkeit seines Siedepunktes vom  $\text{BBr}_3$  schwer wieder zu trennen ist.

<sup>8)</sup> Beschreibung der Darstellung: Hönigschmid und Birckenbach, B. 54, 1885 [1921].