

allein, dass er Reichenbachs Pittakall „in kleineren Quantitäten“ dargestellt habe, genügt zur Widerlegung meiner Angaben wohl nicht.

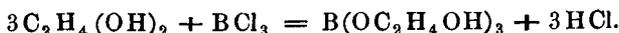
Was übrigens den oben citirten einleitenden Satz anbetrifft, so muss ich die technische Wichtigkeit des „Violaceins“, vorläufig bezweifeln.

### 276. C. Counciler: Ueber einige neue Borverbindungen.

(Eingegangen am 18. Mai.)

#### Aethylenmonoborat.

Leitet man in reines Aethylenglycol gasförmiges Borchlorid, so entweicht Chlorwasserstoff, die Flüssigkeit trübt sich und wird bald so zähe, dass sie dem Borchloridgas den Eintritt nicht mehr gestattet. Man führt alsdann die Reaction zu Ende, indem man einen Ueberschuss von flüssigem Borchlorid zugiebt; hierbei entweicht Salzsäuregas in Strömen. Das gebildete Produkt löst sich fast gar nicht in absolutem Aether, dagegen vollständig, wenn auch langsam, in reinem Chloroform; es kann daher durch Auflösen in dieser Flüssigkeit, Filtriren und Verdampfen im Vacuum gereinigt werden. Man erhält so eine feste, gelblichweisse Masse, die sich unter dem Mikroskop als aus kleinen Blättchen bestehend erweist. Durch Hitze wird dieselbe allmählig erweicht; die Temperatur der Tropfenbildung ergab sich aus 3 Bestimmungen im Mittel =  $161.7^{\circ}$ ; der Erstarrungspunkt liegt viel tiefer. Wasser oder feuchte Luft zersetzt den Körper in Borsäure und Glycol. Er ist selbst nicht brennbar, färbt aber sogar die leuchtende Gasflamme stark grün. Obwohl ein Ueberschuss von Borchlorid angewendet worden war, zeigte die Analyse, dass der Triäthylenmonoborsäureäther entstanden war:



Es greift also Borchlorid, ähnlich wie Chlorwasserstoff, nur das eine Hydroxyl des Aethylenalkohols an.

Verbrennung: 0.1945 Gr. Substanz gaben  $0.263 \text{CO}_2 = 0.072 \text{C} = 37.02 \text{ pCt. C}$  und  $0.130 \text{H}_2\text{O} = 0.01444 \text{H} = 7.43 \text{ pCt. H}$ .

Borbestimmung (nach Marignac):

I. 0.2515 Gr. gaben  $0.043 \text{B}_2\text{O}_3 = 0.014 \text{B} = 5.57 \text{ pCt. B}$ .  
 II. 0.068 - -  $0.0123 \text{B}_2\text{O}_3 = 0.00387 \text{B} = 5.69 - \text{B}$ .

	Berechnet für $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix} )_3 \text{B}$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	37.11	37.02	—	—
H	7.73	7.43	—	—
B	5.67	—	5.57	5.69

## Isopropylborat.

Die Siedepunkte der bisher dargestellten Borsäureäther, in welchen das Bor dreimal mit der Gruppe ( $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ ) verbunden erscheint, zeigen die eigenthümliche Regelmässigkeit, dass je zwei derselben um die dreifache Differenz auseinander liegen, welche die Siedepunkte der beiden zugehörigen [die Gruppe ( $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ ) nur einmal enthaltenden] Alkohole ergeben; es siedet z. B.

Aethylalkohol bei $78^\circ$ ;
normaler Propylalkohol - $96.5^\circ$
Differenz $18.5^\circ$ .

Aethylborat siedet bei  $119^\circ$ , normales Propylborat  $3 \times 18.5^\circ$  höher, sonach bei  $174.5^\circ$ ; Cahours<sup>1)</sup> fand  $172$ — $175^\circ$ . Isobutylalkohol siedet bei  $109^\circ$ ,  $31^\circ$  höher als Aethylalkohol, Isobutylborat<sup>2)</sup> bei  $212^\circ$ , d. h.  $3 \times 31^\circ$  höher als Aethylborat u. s. f. Selbst der Gährungsamylalkohol, der nach neueren Untersuchungen ein Gemisch von 3 Isomeren ist, folgt dieser Regelmässigkeit; er siedet bei  $129$  bis  $130^\circ$ , also  $51$ — $52^\circ$  höher als Aethylalkohol; der zugehörige Borsäureäther siedet  $3 \times 51$ — $52^\circ$  höher als Aethylborat, d. h. bei  $272$  bis  $275^\circ$ ; Ebelmen und Bouquet fanden  $270$ — $275^\circ$ <sup>3)</sup>. — Es war von Interesse, zu wissen, ob auch secundäre Alkohole von der Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$  dies Verhalten zeigten. Der Isopropylalkohol siedet bei  $85^\circ$ , also nur  $7^\circ$  höher als Aethylalkohol; ich glaubte danach den Siedepunkt des Isopropylborats auf  $119^\circ$  (Siedepunkt des Aethylborats)  $+ 3 \times 7^\circ$ , d. h.  $140^\circ$ , vorausberechnen zu können. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung. Das aus reinem Isopropylalkohol und Borsäureanhydrid durch Erhitzen auf  $110$ — $120^\circ$  dargestellte und mittelst fractionirter Destillation rein erhaltene Isopropylborat zeigt in der That den (corr.) Siedepunkt  $140^\circ$ . Es ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, die dem Aethylborat in sämmtlichen Eigenschaften sehr ähnlich ist.

Verbrennung: 0.1615 Gr. Subst. gaben  $0.343 \text{ CO}_2 = 0.0935 \text{ C} = 57.89 \text{ pCt. C}$  und  $0.1675 \text{ H}_2\text{O} = 0.0186 \text{ H} = 11.52 \text{ pCt. H}$ .

Borbestimmung: 0.324 Gr. Subst. gaben  $0.0595 \text{ B}_2\text{O}_3 = 0.0187 \text{ B} = 5.77 \text{ pCt. B}$ .

	Berechn.f. $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3 \text{ B}$	Gefunden
C	57.45	57.89 —
H	11.17	11.52 —
B	5.85	— 5.77.

Es liegt nahe, aus der oben angegebenen Siedepunktregelmässigkeit weitere Schlüsse über die Natur des Elementes Bor zu ziehen; ich behalte mir dieselben jedoch vor, da entscheidende experimentelle Beweise zur Zeit noch fehlen.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 76, 1883.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 1656.

<sup>3)</sup> Ann. ch. phys. [3], 16, 129.

Einwirkung von Borsäureanhydrid auf (secundären)  
Caprylalkohol.

Käuflicher Caprylalkohol wurde durch fractionirte Destillation von fremden Beimengungen befreit, bis der Siedepunkt (180°) und die Analyse denselben als rein erwiesen.

	Berechnet	Gefunden	
C	73.85	73.82	73.58
H	13.85	—	13.63.

Erhitzt man solchen reinen Caprylalkohol im zugeschmolzenen Glasrohr mit Borsäureanhydrid auf 170°, so scheint sich Caprylborat zu bilden; destillirt man nach dem Erkalten den Röhreninhalt in einer Wasserstoffatmosphäre, so geht nur wenig über, selbst wenn man auf bedeutend mehr als 200° erhitzt. Im Vacuum lässt sich das gewonnene Produkt destilliren; hierbei zersetzt es sich jedoch unter Bildung übelriechender Produkte. So gelang es nicht, das Caprylborat rein zu erhalten. — Wird der Röhreninhalt dagegen in einem lufthaltigen Raume destillirt, so geht Methylhexylketon über, während Borsäure hinterbleibt. Wahrscheinlich sind dies die Oxydationsprodukte des Caprylborats. Das Keton wurde erkannt an seinem Siedepunkte (171°), seiner charakterischen, schon durch heisses Wasser zersetzbaren Doppelverbindung mit saurem schwefligsauren Natron, endlich durch die Analyse.

0.169 Gr. gaben 0.4625 CO<sub>2</sub> = 0.1261 C = 74.62 pCt. C und 0.190 H<sub>2</sub>O = 0.0211 H = 12.48 pCt. H.

	Berechnet	Gefunden
C	75.00	74.62
H	12.50	12.48.

Auch aus dem käuflichen Caprylalkohol, der kein Methylhexylketon enthält, lässt sich dasselbe auf diesem Wege in Menge gewinnen, und zwar sehr rein, wie folgende durch Verbrennungen erhaltenen Zahlen zeigen:

	Berechnet		Gefunden		
C	75.00	74.62	74.55	75.30	74.67
H	12.50	12.77	12.48	12.95	12.89.

Im Mittel aus 4 Versuchen:

C	74.79 pCt.
H	12.77 -

Boroxytrichlorid BOCl<sub>3</sub>.

Als Nebenprodukt bei der Bereitung von flüssigem Borchlorid erhielt ich häufig eine gelbgrüne Flüssigkeit, die ich anfänglich für unreines Borchlorid hielt. Da dieselbe jedoch auch beim Erhitzen auf 100° keine Dämpfe ausgiebt, somit leicht von jeder Spur noch vorhandenen Borchlorids getrennt werden kann, untersuchte ich dieselbe

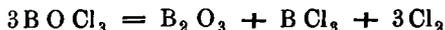
genauer und fand, dass sie eine chemische Verbindung ist, welcher die Formel  $\text{BOCl}_3$  zukommt.

Analyse I: 0.299 Gr. gaben 0.968  $\text{AgCl}$  = 0.2395  $\text{Cl}$  = 80.10 pCt.  $\text{Cl}$ .

Analyse II: 0.51525 Gr. gaben 0.127 Gr.  $\text{B}_2\text{O}_3$  = 0.040  $\text{B}$   
= 7.76 pCt.  $\text{B}$ .

	$\text{BOCl}_3$ verlangt	Gefunden
B	8.24	7.76
Cl	79.78	80.10.

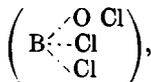
Beim Erhitzen zerfällt der Körper in Borchlorid, Chlor und Borsäureanhydrid. Da keine anderen Zersetzungsprodukte auftraten, dürfte dieses Zerfallen nach der Gleichung:



vor sich gehen. Mit Wasser zersetzt sich der Körper nur langsam, und man erhält Borsäure, Salzsäure und (gelöstes) Chlor.

Die Umstände, unter welchen dieser Körper entsteht, kann ich nicht genau angeben. Meist erhielt ich ihn, wenn ich mit wenig Kohle gemengtes Borsäureanhydrid in einem nicht zu langsamen Chlorstrome erhitzte und das gewonnene Gas durch eine in einer Kältemischung befindliche Glasröhre passiren liess. Es verdichtete sich neben Borchlorid das Boroxytrichlorid; verjagte ich das Borchlorid durch Wärme, so blieb  $\text{BOCl}_3$  zurück. Doch gelang die Darstellung auf diesem Wege nicht immer.

Da die hohe Temperatur der Entstehung dieses Körpers die Annahme nicht zulässt, dass derselbe den Rest der unterchlorigen Säure enthalte



so dürfte die Existenz des Boroxytrichlorids ein Beweis dafür sein, dass das Bor die Rolle eines fünfwerthigen Elementes zu spielen vermag.

Leipzig, 11. Mai 1878.

Phys.-chem. Laborat. d. Hrn. Prof. Wiedemann.

### 277. H. Schröder: Das Sterengesetz.

(Eingegangen am 14. Mai.)

1) In einer der k. Akademie der Wissenschaften zu München am 1. Dezember 1877 vorgelegten, und in deren Sitzungsberichten S. 302 bis 322 publicirten Abhandlung habe ich das Sterengesetz näher begründet. Es lautet:

In jeder festen Verbindung waltet das Volummaass, d. i. die Stere eines ihrer Elemente, welches durch die bei