

150—158° überdestillirte und dessen höher siedender Theil (155—158°) bei 55—59° schmolz, während die niedrigere Fraction erst bei 83° flüssig wurde, wahrscheinlich Bornylen unter den Händen gehabt hat. Ebenso kann wohl kaum bezweifelt werden, dass als identisch mit Bornylen sich auch das von Tshugajew¹⁾ soeben aus Bornylxanthogensäureester gewonnene Terpen vom Sdp. 149° und Schmp. 103—104° erweisen wird.

Die weitere Untersuchung des Bornylens behalten wir uns ausdrücklich vor.

Warschau, 10. Juli 1900.

388. Henry Moissan und Alfred Stock: Ueber die beiden Borsiliciumverbindungen SiB_3 und SiB_5 .

(Eingegangen am 12. Juli.)

Verbindungen des Bors mit dem Silicium waren bis jetzt nicht bekannt. Ihre Existenz liess sich aber voraussehen, seitdem Verbindungen des Bors mit dem Kohlenstoff dargestellt waren. Eine solche ist der Körper CB_6 , den wahrscheinlich schon Wöhler und Deville als einen der Bestandtheile ihres sogenannten »krystallisirten Bors« unter den Händen hatten, dessen Reindarstellung und Analyse Joly zu verdanken ist und für dessen Darstellung im grösseren Maassstabe der Eine von uns mehrere Wege angegeben hat²⁾.

Während man den Borkohlenstoff stets mit Leichtigkeit rein erhalten kann, sobald man nur ein Gemenge seiner Bestandtheile auf genügend hohe Temperatur erhitzt, bietet die Herstellung des Borsiliciums erhebliche Schwierigkeiten. Aus unseren ersten Versuchen ging bereits hervor, dass die Reaction zwischen diesen beiden Metalloiden gleichfalls nur bei sehr hoher, dem Schmelzpunkte des Siliciums naheliegender Temperatur erfolgt. Und da kam dann zu den Schwierigkeiten, welche die Wahl des Gefässmaterials bei diesen hohen Hitzegraden stets bietet, eine weitere, nämlich der schädliche Einfluss der Kohlensäure und des Kohlenoxydes auf das Bor. Da dieselben mit letzterem schon bei niederer Temperatur unter Kohleabscheidung reagiren, so erhielten wir bei einer langen Reihe von Experimenten, die wir im Gebläsefeuer und im gewöhnlichen elektrischen Ofen unternahmen, ausschliesslich durch Carborundum und Borkohlenstoff stark verunreinigte Producte. An deren Entfernung

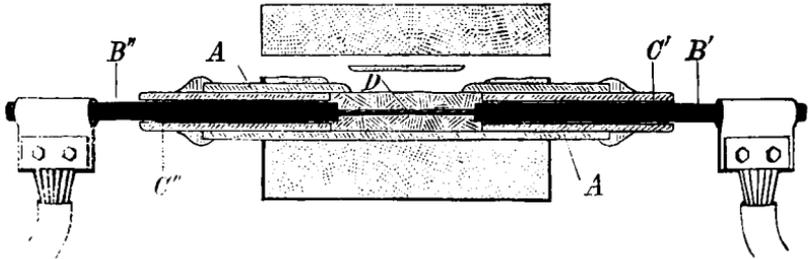
¹⁾ Chem-Ztg. 24, 519.

²⁾ Moissan, Comptes rendus CXVIII, 556.

war natürlich in Anbetracht ihrer Unangreifbarkeit durch fast alle chemischen Mittel nicht zu denken.

Wir mussten also eine Methode anwenden, welche die Bildung einer kohlenstoffhaltigen Atmosphäre vermied. Das geeignetste Mittel hierzu war die elektrische Widerstandserhitzung. Mit ihrer Hilfe gelang es uns denn auch, die Verbindung der beiden Elemente in gewünschter Weise zu erreichen und dadurch, dass wir einen Ueberschuss von Silicium als Lösungsmittel verwendeten, das gebildete Borsilicium in schön krystallisirter Form zu gewinnen.

Der einfache Ofen, dessen wir uns bedienten, wird durch die Figur veranschaulicht. Sein Hauptbestandtheil ist das in seinem



mittleren Theile oben mit einer länglichen Oeffnung versehene Thonrohr *A*, dessen innere Weite $4\frac{1}{2}$ cm beträgt. Von seinen beiden Enden aus sind die beiden 3 cm starken Kohleelektroden *B'* und *B''* eingeführt, gehalten durch die passend gewählten Thonrohrstücke *C'* und *C''*. Die Elektroden müssen innerhalb ihrer Führung verschiebbar sein; der Abstand zwischen beiden beträgt etwa 12 cm. Um die Stromleitung zu Beginn des Versuches zu sichern, wurde ein Bündel dünner Kupferdrähte *D* zwischen ihnen befestigt¹⁾. Danach erfolgte die Beschickung des Hohlraumes mit einem Gemenge von fünf Theilen krystallisirten Siliciums auf einen Theil Bor. Verbraucht wurden davon für einen Versuch 100 bis 120 g. Nun wurde die Oeffnung durch einen Deckel aus dem Materiale des Ofens verschlossen und die Ritzen mit Thou verschmiert. Der ganze Ofen befand sich in einer mit trockenem Sande angefüllten Blechkiste.

Zur Erhitzung stand uns ein Wechselstrom von 45 Volt zur Verfügung. Wir regulirten seine Stärke mit Hülfe eines Widerstandes so, dass das Ampèremeter während der 50—60 Secunden dauernden Erhitzung ca. 600 Ampère anzeigte. Durch diese sehr erhebliche Strommenge wurde das Borsiliciumgemisch vollständig zum Schmelzen

¹⁾ Dieses Kupfer, das sich später natürlich in dem geschmolzenen Silicium vorfindet, beeinträchtigt die Reinheit des darzustellenden Borsiliciums nicht. Eine Borkupferverbindung ist nicht bekannt, und Siliciumkupfer wird schon durch verdünnte Salpetersäure mit Leichtigkeit zersetzt.

gebracht. Auch das Thonrohr schmilzt innen meistens oberflächlich; doch bleibt die Schmelzung in Folge der kurzen Dauer der Erhitzung stets sehr beschränkt und beeinflusste das Gelingen des Versuches in keiner Weise. Wichtig ist es, die Elektroden nach Einsetzen des Stromes auf beiden Seiten möglichst weit in den Ofen hineinzuschieben, da die Beschickungsmasse beim Beginn des Schmelzens stark schwindet, sich dann leicht durch Unterbrechung des Contactes ein Lichtbogen bildet und eine ganz ungleichmässige, uncontrolirbare Erhitzung veranlasst.

Unter Innehaltung dieser Vorschriften findet man nach dem Erkalten die ganze Masse geschmolzen als länglichen Regulus vor. Man reinigt seine Oberfläche sehr sorgfältig und zerkleinert ihn gröblich, wobei man die den Kohleelektroden anhaftenden, durch Carborundum verunreinigten Partien verwirft. Der Regulus gleicht im Bruche völlig an Glanz und Farbe dem geschmolzenen Silicium, ist aber von zahlreichen, kleineren und grösseren Hohlräumen durchsetzt, in denen häufig glitzernde Kryställchen mit blossem Auge zu erkennen sind. Man löst nun den Ueberschuss des Siliciums in einem Gemenge von Fluss- und Salpeter-Säure auf. Es ist sehr wesentlich, dabei für gute Kühlung zu sorgen und immer nur kleine Mengen der Substanz einzutragen, da die Reaction viel Wärme entwickelt und das Flusssäure-Salpetersäure-Gemisch in der Wärme auch das gebildete Borsilicium stark angreift. Trotzdem empfiehlt es sich nicht, zum Fortlösen des Siliciums etwa Kalilauge zu benutzen; dieselbe lässt zwar das Borsilicium gänzlich unversehrt, greift aber auch das Silicium selbst nur langsam an. Zudem bleibt schliesslich immer noch ein grosser Theil unkrystallisirten, borhaltigen Siliciums neben den gesuchten Krystallen unangegriffen zurück und kann doch nur durch Behandlung mit Salpeter-Fluss-Säure entfernt werden. Sobald die Einwirkung des Säuregemisches aufgehört hat, wäscht man den Rückstand durch Decantation und trocknet bei 130°. Es hinterbleiben neben den gewünschten schwarzen Krystallen zahlreiche Verunreinigungen in Form amorpher weisser und brauner Stücke. Ihre völlige Entfernung gelingt leicht, nachdem man die grössten Theile durch Sieben entfernt hat, durch etwa halbstündiges Schmelzen mit nicht entwässertem Aetzkali. Man erhitzt nur wenig über den Schmelzpunkt und sorgt durch Rühren mit einem Spatel für die Vertheilung der Krystalle in der Schmelze. Nach Fortlösen des Kalis in Wasser, Waschen mit verdünnter Salpetersäure, Wasser und Trocknen bei 130° sind die Krystalle jetzt in der Regel rein. Falls eine mikroskopische Prüfung doch noch das Vorhandensein amorpher Theile ergeben sollte, ist die Behandlung mit Aetzkali zu wiederholen.

Die Menge der so erhaltenen Krystalle beträgt übrigens stets nur wenig mehr als die Hälfte des angewandten Bors. Der Rest des Bors

befand sich in der Siliciumschmelze als eine durch Fluss-Salpetersäure zerstörbare Verbindung. Dafür spricht auch das oben geschilderte Verhalten des Regulus beim Behandeln mit wässrigem Aetzkali. Die Krystalle sind schwärzlich-grau und von ausserordentlich lebhaftem Glanze. Sie erscheinen, selbst unter dem Mikroskop, völlig homogen; dass dem aber trotz dieses Augenscheins nicht so sei, lehrten uns die Analysen, deren Resultate stets um mehrere Procente schwankten und insbesondere regelmässigen Veränderungen unterworfen waren, je nachdem bei den einzelnen Analysen — es wurde mit Aetzkali aufgeschlossen — ein grösserer oder geringerer Theil der angewandten Substanz zersetzt worden war. Durch näheres Studium und vornehmlich an der Hand zahlreicher fractionirter Analysen (d. h. solcher, bei denen nur ein Theil der Krystalle aufgeschlossen und analysirt, der Rest dann für sich zur Analyse gebracht wurde) gelang es uns, aus dem vorliegenden Gemenge zwei definirte Körper zu isoliren und ihre Formeln zu ermitteln.

Leider bot sich uns kein Mittel, eine einfache Scheidung der beiden Verbindungen zu bewerkstelligen. Der Unterschied der specifischen Gewichte beider, an dessen Verwendung wir zunächst dachten, erwies sich als zu gering, um darauf eine Trennungsmethode zu gründen. Dagegen fanden wir in heisser, concentrirter Salpetersäure und schmelzendem entwässertem Aetzkali zwei Reagentien, die zwar auf beide Borsiliciumverbindungen einwirken, jedoch mit so verschiedener Geschwindigkeit, dass sie die eine völlig zu zerstören gestatten, während die andere grösstentheils erhalten bleibt.

Erhitzt man einerseits das oben erhaltene Krystallgemenge mit Aetzkali, das man diesmal entwässert anwendet, zum Schmelzen, so erfolgt anfangs heftige Einwirkung und Wasserstoffentwicklung, die eine Zeit lang anhält, um dann merklich nachzulassen. Durch Analysen kann man sich in der That überzeugen, dass dadurch ein und zwar siliciumreicherer Theil zerstört wird, und gleichfalls durch Analysen kann man den Zeitpunkt feststellen, wo eine weitere Behandlung mit dem geschmolzenen Alkali die Zusammensetzung der Substanz nicht mehr ändert. Die hierzu nothwendige Schmelzdauer hängt natürlich von der Grösse der Krystalle und dem Gehalte des Krystallgemenges an seinen beiden Bestandtheilen ab; in der Regel genühten etwa zwei Stunden. Die Analysen der jetzt zurückbleibenden Krystalle stimmen, mag man nun einen kleinen oder grossen Theil davon aufschliessen, sämmtlich auf die Formel SiB_6 .

Dieses SiB_6 andererseits, an Menge in dem Gemische übrigens stets weit überwiegend (80–90pCt.), ist verhältnismässig leicht durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure zu zerstören, und man erhält so aus einem Gemenge der beiden Verbindungen das zweite Borsilicium von der Formel SiB_3 . Es empfiehlt sich, längere Zeit, etwa 10 Stunden,

mit Salpetersäure am Rückflusskühler zu erhitzen, dann durch Waschen mit heisser Kalilauge die gebildete, die Krystalle umhüllende Kieselsäureschicht zu entfernen und das Kochen mit Salpetersäure fortzusetzen, bis dadurch keine Aenderung mehr in der chemischen Zusammensetzung des Rückstandes bewirkt wird. Die Analysen ergeben dann für den gegen Salpetersäure beständigeren Theil die Formel SiB_3 .

Diese beiden neuen Borsiliciumverbindungen gehören derselben Körperklasse an wie das Carborundum und der Borkohlenstoff. Wie die Letzteren sind sie von ausserordentlich hoher Härte: Dieselbe liegt zwischen der der Diamanten und der des Rubins, welcher von ihnen geritzt wird. Dabei sind aber die Krystalle in so hohem Grade spröde, dass man sie mit Leichtigkeit im Achatmörser zu feinem Pulver verreiben kann. Als Merkwürdigkeit sei hier erwähnt, dass sich beim Zerkleinern deutlich, wenn auch schwach, Geruch nach Borwasserstoff bemerkbar macht, dessen Entstehung einer in Spuren vorhandenen Verunreinigung unbekannter Natur entspringen muss.

Das spec. Gewicht ist 2.52 für SiB_3 ; SiB_6 ist etwas leichter, von der Dichte 2.47.

Die Krystalle von SiB_3 bestehen zur Mehrzahl aus rhombischen Täfelchen, die manchmal sehr dünn sind und dann mit gelber bis brauner Farbe durchscheinen. SiB_6 dagegen bildet mehr rundliche, immer undurchsichtige Krystalle mit sehr unregelmässigen spiegelglänzenden Flächen. Beide Körper leiten die Elektrizität.

Ueber ihr chemisches Verhalten ist Folgendes zu sagen.

Fluor greift bei geringem Erwärmen unter starker Licht- und Wärme-Entwickelung an; gleichfalls unter Erglühen vollzieht sich die Einwirkung des Chlors, allerdings erst bei Rothglut. Brom reagiert bei Erweichungstemperatur des böhmischen Glases nur langsam und unvollständig, Jod nicht mehr.

Beim Erhitzen an der Luft laufen die Krystalle durch Bildung einer dünnen Oxydschicht blauschwarz an, ohne ihren Glanz zu verlieren. Bei lange fortgesetztem starken Glühen im Sauerstoffstrom geht die Oxydation zwar tiefer, bleibt aber in Folge der schützenden Oxydecke doch immer nur oberflächlich.

Stickstoff verändert bei ca. 1000° die Krystalle nicht.

Vollständig widerstandsfähig sind sie ferner gegen die wässrigen Lösungen der Halogenwasserstoffsäuren, sowie gegen verdünnte Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure reagirt nahe ihrem Siedepunkte langsam mit Entwickelung von Schwefeldioxyd. Das Verhalten der Salpetersäure haben wir schon oben besprochen und zur Isolirung von SiB_3 benutzt; sie zerstört bedeutend rascher SiB_6 als SiB_3 .

Das Umgekehrte gilt von der Wirkung entwässerten schmelzenden Alkalis. Seine Wirkung auf SiB_3 ist so energisch, dass sich die

Krystalle dabei gelegentlich bis zum Glühen erhitzen; SiB_6 wird unter denselben Umständen nur recht langsam angegriffen, geht aber gleichfalls unter Wasserstoffentwicklung in Lösung, sobald man die Temperatur des Alkalis genügend hoch steigert. Auch ein Gemenge der Alkalicarbonate reagirt bei hinreichender Hitze, desgleichen eine Mischung von Carbonat und Nitrat. Nitrat allein dagegen ist ohne Wirkung.

Eine besonders erwähnenswerthe Eigenschaft der Krystalle ist es, mit Platin bei Rothgluth leicht schmelzbare Legierungen zu bilden. Dieser Grund verbot uns bei der Ausführung der Analysen alle Prozeduren, bei denen die Substanz hätte in Platingefässen erhitzt werden müssen.

Wir benutzten daher zum Aufschliessen Silbertiegel und Aetzkali. Durch stärkeres und schwächeres Heizen, sowie durch veränderte Dauer des Schmelzens hatten wir es in der Hand, nach Belieben grössere oder kleinere Mengen der abgewogenen Krystalle zu zersetzen. Diese Maassregel gab uns ein Mittel, uns von der Einheitlichkeit der analysirten Körper zu überzeugen.

Der ungelöste Theil wurde nach dem Auflösen des Aetzkalis in Wasser auf einem Goochtiiegel mit Asbestschicht filtrirt, zur Entfernung des stets vorhandenen Silbers mit heisser verdünnter Salpetersäure, sodann mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 130° zurückgewogen.

Hatten sich genügende Mengen dieser Rückstände angesammelt, so wurden sie durch Sieben und längeres Schmelzen mit nicht entwässertem Aetzkali von Asbestfasern befreit und ihrerseits zur Analyse gebracht, wobei durch hohe und lange Erhitzung für möglichst vollständige Aufschliessung gesorgt wurde. Dadurch, dass die so erhaltenen Zahlen mit den ersten Analysen übereinstimmten, war die Einheitlichkeit der dargestellten Körper dann zweifellos bewiesen.

Die Bestimmung des Bors und Siliciums erfolgte stets gleichzeitig in einer Analyse. Zu dem Zwecke wurde das alkalische Filtrat vom Unaufgeschlossenen in zwei Theile getheilt. Im einen wurde durch Ansäuern, Eindampfen, Erhitzen auf 130° die Kieselsäure abgeschieden und als SiO_2 zur Wägung gebracht. Wir überzeugten uns, dass die Gegenwart der Borsäure die Kieselbestimmung nicht beeinflusste, eine vorherige Entfernung der Borsäure also nicht nöthig war. In dem zweiten Theile des Filtrates wurde die Borsäure nach dem Jones'schen¹⁾ Verfahren unter Innehaltung der von dem Einen von uns angegebenen Abänderungen²⁾ mittels Natronlauge und Mannit titirt.

¹⁾ Amer. Journ. of Science 7, 147.

²⁾ Stock, Comptes rendus 130, 516.

Si B₆ enthielt, wahrscheinlich als Siliciumverbindung, etwas Eisen, das in einer besonderen Analyse bestimmt wurde.

Wir erhielten so folgende Zahlen (die aufgeführten Analysen entstammen Proben verschiedener Darstellungen):

Si B ₃ :		1.	2.	3.	Theorie	
	Bor	54.38	53.10	54.43	53.75	
	Silicium	44.86	46.44	46.25	46.25	
Si B ₆ :		1.)	2.	3.	4.	Theorie
	Bor	69.07	69.36	69.09	—	69.91
	Silicium	29.89	30.10	29.45	—	30.09
	Eisen	—	—	—	0.99	—

Paris, Juli 1900.

339. Hugo Kauffmann: Isomerienzahlen beim Naphtalin.

(Eingegangen am 13. Juli.)

1) Im letzten Hefte der »Berichte« beschäftigt sich Hermann Rey mit der Berechnung der Anzahl isomerer Naphtalinsubstitutionsproducte und giebt an, dass er trotz der ihm zugänglichen, sehr reichhaltigen Litteratur nirgends entsprechende Angaben finden konnte. Den Fachgenossen, die sich mit der Chemie des Naphtalins eingehender befasst haben, wird aber nicht entgangen sein, dass die Berechnung dieser Isomerienzahlen schon längst ausgeführt worden ist.

Meines Wissens ist Fulda der erste, der diese Berechnung in ihrem ganzen Umfange bewältigt hat. Die von Fulda gefundenen Zahlen sind schon vor mehreren Jahren von Noelting²⁾ im *Moniteur scientifique* veröffentlicht worden. Auf Veranlassung meines Freundes Fulda habe ich eine mathematische Einkleidung der erhaltenen Zahlen versucht. Der Versuch war von bestem Erfolge begleitet, indem ich nicht nur das Problem lösen konnte, sondern auch noch auf ganz merkwürdige und eigenartige mathematische Functionen gestossen bin, die nach allem, was ich seither hierüber zu erfahren vermochte, von Seiten der Mathematiker noch sehr wenig gewürdigt werden. Die erste Mittheilung über diesen Gegenstand habe ich in der *Société de Chimie in Genf* im Jahre 1894 gemacht; Referate finden sich in den *Archives des Sciences physiques et naturelles*³⁾ und in der *Chemikerzeitung*.

¹⁾ In dieser Analyse wurde die Zersetzung durch Salpetersäure bewirkt.

²⁾ [4] 8 I, 178—180; 1894. ³⁾ *Troisième periode*, t. XXXI, p. 516.