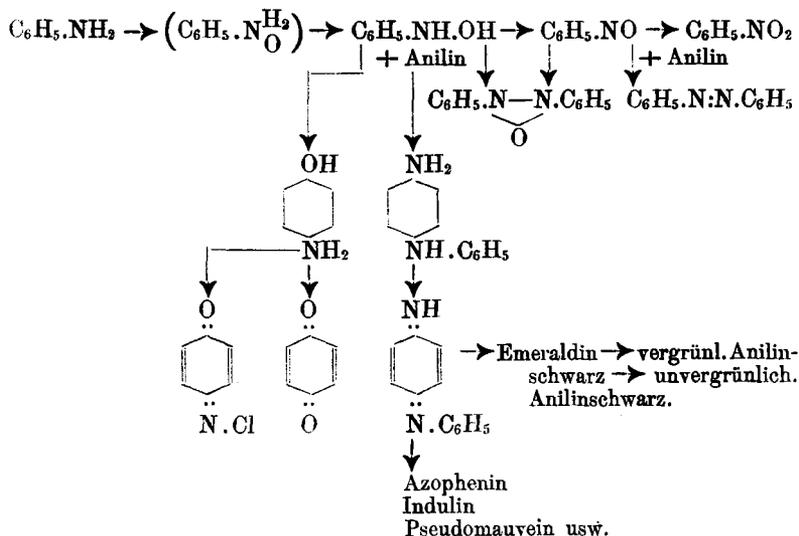


Im folgenden ist die Tabelle, in die die Abzweigung eingetragen ist, wiedergegeben:



Darmstadt, Oktober 1906.

Chem.-techn. und elektrochem. Institut der Hochschule.

#### 44. E. Wedekind und K. Fetzter: Über Chromborid.

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.

(Eing. am 8. Januar 1907; mitget. in d. Sitz. von Hrn. F. W. Hinrichsen.)

Vor einiger Zeit teilten wir mit<sup>1)</sup>, daß wir mit Versuchen beschäftigt seien, das aluminothermische Verfahren für synthetische Zwecke, besonders für die Gewinnung von Verbindungen der Metalloide mit den Metallen, nutzbar und dadurch den elektrischen Lichtbogenofen — wenigstens in einigen Fällen — entbehrlich zu machen (mit beiden Hilfsmitteln erreicht man die erforderlichen hohen Temperaturen von 2000—3000°). Der erste Erfolg unserer Bemühungen war die Darstellung des Manganborides,  $\text{MnB}_2$ <sup>2)</sup>, das wegen seiner ausgesprochenen ferromagnetischen Eigenschaften<sup>3)</sup> Interesse verdient.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **38**, 1228 ff. [1905].

<sup>2)</sup> Auf die beiden Boride  $\text{MnB}$  und  $\text{MnB}_2$  gedenken wir demnächst zurückzukommen.

<sup>3)</sup> Vergl. Zeitschr. für Elektrochem. **1905**, 850; Physikal. Zeitschr. **7**, 805 [1906] und Verhandlungen der Deutschen Physikal. Gesellsch. **8**, 412 ff. [1906].

Inzwischen gelang die Darstellung von Siliciden, Boriden, Antimoniden, Arseniden und Phosphiden des Mangans, Eisens und Chroms<sup>1)</sup>. Mit Rücksicht auf die noch nicht abgeschlossenen magnetischen Untersuchungen der erhaltenen Verbindungen hatten wir auch die Publikation der präparativen Versuche zunächst zurückgestellt; da aber mittlerweile von anderer Seite<sup>2)</sup> ähnliche Untersuchungen — wie es scheint mit geringerem Erfolg — unternommen worden sind, so berichten wir in den nachstehenden Zeilen zunächst über Darstellung und Eigenschaften des Chromborides, CrB<sup>3)</sup>.

Ein Borid des Chroms ist noch nicht als definierte Verbindung beschrieben worden<sup>4)</sup>, obwohl die Darstellung desselben von Interesse ist, nachdem sich gezeigt hat, daß die Boride der verwandten Metalle, Eisen, Kobalt und Nickel, nach der denkbar einfachsten Formel MeB zusammengesetzt sind<sup>5)</sup>. Der Grund hierfür liegt in der außerordentlichen Schwierigkeit, ein reines Chromborid nach der üblichen Methode durch Erhitzen der Komponenten bzw. eines Gemenges von Bor und Chromoxyd im elektrischen Ofen zu bereiten; hierbei ist nämlich der Kohlenstoffdampf (aus den Elektroden) hinderlich: das schmelzende Produkt nimmt den Kohlenstoff auf, welcher z. T. gebunden wird, zum größten Teil aber beim Erkalten als Graphit zur Ausscheidung gelangt<sup>6)</sup>. Eine völlige Entfernung des Kohlenstoffs, welcher auf Aussehen und Eigenschaften des Produktes den größten Einfluß hat, ist kaum möglich.

Bei unserem Verfahren — Einwirkung des aus Chrom-Thermit gebildeten, feurigflüssigen Metalls auf die berechnete Menge Bor — wird dieser Übelstand vermieden und ohne Schwierigkeit das durch bemerkenswerte Eigenschaften ausgezeichnete Chromborid gewonnen.

1) Vergl. Sitzungsbericht der Tübing. Chem. Gesellsch. vom 9. Juli 1905, Chem.-Ztg. **29**, 790.

2) A. Colani, Compt. rend. **141**, 33 [1905]; vergl. Matignon und Frannoy, a. a. O. **141**, 190.

3) Hierüber hat der eine von uns bereits in der Sitzung der Tübing. Chem. Gesellsch. vom 24. November 1905 vorgetragen; vergl. Chem.-Ztg. **29**, 1274 [1905].

4) Jüngst teilte Binet du Jassoneix Versuche mit, welche die Einwirkungsprodukte von Bor auf Chromoxyd betreffen; vergl. Sitzungsbericht d. Acad. d. sc., Chem.-Ztg. **30**, 1264 [1906]; vergl. auch Moissan, Le four électrique, Paris, 1897, S. 212.

5) Vergl. H. Moissan, Le four électrique, Paris, 1897, S. 356, 360.

6) Ähnliche Erfahrungen hat der eine von uns bei Versuchen zur Darstellung von Zirkoniumborid (aus Zirkonoxyd und Bor) gemacht; vergl. diese Berichte **35**, 3929 ff. [1902].

Da es uns mit Rücksicht auf den Wert des reinen, elementaren Bors<sup>1)</sup> darum zu tun war, mit relativ kleinen Mengen Chrom-Thermit zu arbeiten, so wurde letzterer, um sichere Zündung und völliges Durchschmelzen zu garantieren, kurz vor Beginn des Versuches mit flüssiger Luft<sup>2)</sup> zu einem dicken Brei angerührt. Auf dem Boden eines möglichst spitz zulaufenden hessischen Tiegels mit Korundfütterung wurden 5.5 g amorphes Bor festgestampft und mit 60 g Chrom-Thermit überschichtet, auf welchen dann der aus 40 g Thermit bereitete Brei aufgefüllt wurde. Nachdem die obere Schicht mit einem Gemenge von Bariumsuperoxyd und Aluminium durchmischt ist, wird mit einer Zündkirsche die Reaktion eingeleitet; dieselbe verläuft außerordentlich heftig; nach dem Erkalten findet man unter der Korundschicht einen spröden Regulus von krystallinischem Aussehen vor. Das Bor war bis auf geringe Mengen verbraucht. Der erhaltene Regulus wurde im Stahlmörser zerkleinert und zunächst einige Zeit mit warmer, verdünnter Salzsäure behandelt, zwecks Entfernung des ungebundenen Chroms, darauf mit Salpetersäure und schließlich mit Königswasser.

Nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen erhält man ein silberweißes, krystallinisches Pulver, das durch seine erstaunliche Widerstandsfähigkeit gegen saure und alkalische Reagenzien ausgezeichnet ist. Salzsäure wirkt überhaupt nicht ein, ebensowenig verdünnte Schwefelsäure, während Salpetersäure und Königswasser nur sehr langsam angreifen. Selbst Flußsäure und Mischungen von dieser mit Salpetersäure lösen das Borid nicht auf. Konz. Schwefelsäure wird beim Erhitzen in Gegenwart von Chromborid zu schwefliger Säure reduziert. Andererseits wird der neue Körper auch in der Soda-, Salpeter- bzw. Kaliumchloratschmelze anscheinend nur wenig verändert; selbst in der Kalischmelze gelingt der Aufschluß nicht, und wir wären für die Durchführung der quantitativen Analyse in Verlegenheit geraten, wenn sich uns nicht in dem Natriumsuperoxyd ein Mittel geboten hätte, die Verbindung in ihre Komponenten zu zerlegen; beim Erhitzen mit Natriumsuperoxyd — im Silbertiegel — erfolgt die Bildung von Chromat und Borat unter Feuererscheinung.

Für die Analyse wurde die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, aufgekocht und von dem ausgeschiedenen Chromoxyd abfiltriert. Das klare Filtrat wurde mit einigen Tropfen Helianthin und dann mit Salzsäure bis zur neutralen Reaktion versetzt. Nach kurzem, vorsichtigem Erhitzen auf dem Wasserbade (um etwa vorhandene Kohlen-

<sup>1)</sup> Dasselbe war nach dem Moissanschen Verfahren aus Borsäureanhydrid und Magnesium dargestellt.

<sup>2)</sup> Flüssige Luft hat zuerst Stavenhagen zur Darstellung des schwer schmelzbaren Wolframmetalles benutzt; vergl. diese Berichte 32, 3064 [1899].

säure zu entfernen) wurde etwa  $\frac{1}{3}$  des Gesamtvolums reines, säurefreies Glycerin zugefügt, hierauf einige Tropfen Phenolphthalein, und sodann mit  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge bis zur Rotfärbung titriert (1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH = 0.0011 g B). Das abfiltrierte Chromhydroxyd wurde in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt, ausgewaschen und gegläht.

0.218 g Sbst.: 0.266 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und 33 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (0.0363 g B). —  
 0.212 g Sbst.: 0.260 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und 31 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (0.0341 g B).

CrB. Ber. Cr 82.5, B 17.5.

Gef. » 83.5, 83.9, » 16.2, 16.0.

Wie man sieht, ist das Chromborid noch nicht ganz rein; es hält hartnäckig etwas ungebundenes Metall zurück<sup>1)</sup>. Immerhin kann kein Zweifel sein, daß das Borid der einfachen Formel CrB entspricht und sich den bisher bekannt gewordenen Boriden FeB, CoB, NiB und MnB der naheverwandten Metalle anschließt.

Das spezifische Gewicht des Chromborides beträgt bei 17° 5.4. Das rohe kompakte Borid leitet den elektrischen Strom und ist sehr hart; es ritzt Glas und Quarz mit Leichtigkeit: die Härte beträgt fast 8. Die neue Verbindung scheint noch schwieriger schmelzbar zu sein als das Chrom selbst; wenigstens gelang es bisher nicht, das Präparat zum Schmelzen<sup>2)</sup> zu bringen; selbst in der großen Knallgasflamme<sup>3)</sup> des Nürnberglichtbrenners konnten die scharfen Ränder eines kompakten Stückes nicht rund geschmolzen werden (die Oberfläche wird dabei allmählich dunkelgrünlich).

Chromborid kann längere Zeit im Sauerstoffstrom auf Rotglut erhitzt werden, ohne eine andere Veränderung als schwache Anlauf-farben zu zeigen; Chlorwasserstoffgas wirkt nur langsam ein<sup>4)</sup>.

So präsentiert sich denn das Chromborid, CrB, als ein Körper von auffallender Widerstandsfähigkeit, sowohl gegen chemische Eingriffe, als auch gegen hohe Temperaturen; die bekannten Eigenschaften des Chrommetalles<sup>5)</sup> treten in dieser Verbindung im verstärkten Maße hervor. Der naheliegende Gedanke, aus dem Chromborid Gerät-

<sup>1)</sup> Wahrscheinlich wird man dasselbe durch öfteres Behandeln mit Flusssäure entfernen können, sobald man über ein sehr feines Pulver verfügt.

<sup>2)</sup> Versuche mit dem elektrischen Lichtbogenofen wurden nicht angestellt, um die Bildung von Carbiden zu vermeiden.

<sup>3)</sup> Elementares Chrom läßt sich bekanntlich im Knallgasgebläse nur schwierig schmelzen.

<sup>4)</sup> Chlor- bzw. Schwefelwasserstoffgas bewirkten bei Rotglut eine teilweise Veränderung; ersteres läßt ein Sublimat von pflirsichrotem Chromchlorid entstehen.

<sup>5)</sup> Das aus Chromchlorid durch Reduktion mit Natrium dargestellte kristallisierte Chrom soll ebenfalls der Einwirkung aller Säuren, selbst des Königswassers, widerstehen.

schaften oder Apparate herzustellen, wird sich wohl kaum realisieren lassen, nicht so sehr wegen des Preises der einen Komponente, als wegen des hohen Schmelzpunktes und der Sprödigkeit der Verbindung.

Endlich sei erwähnt, daß das Chromborid schwach ferromagnetische Eigenschaften besitzt; es wird zwar von einem gewöhnlichen Hufeisenmagneten nicht in merklicher Weise angezogen, wohl aber von einem kräftigen Elektromagneten. Das Chrom vermag also wie Mangan ferromagnetische Verbindungen zu geben, eine Beobachtung, die nicht vereinzelt dasteht; denn in den Lehrbüchern der anorganischen Chemie<sup>1)</sup> findet sich die von Wöhler und Geuther<sup>2)</sup> stammende Angabe, daß das aus Chromylchloriddampf bei 300° entstehende Chromoxyd, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, magnetisch ist. Dieser interessante Versuch wurde wiederholt: das durch Zersetzung von Chromylchlorid erhaltliche schwarzgrüne Chromoxyd ist etwa so magnetisch, wie das von dem einen von uns dargestellte Manganphosphid. Es sei bei dieser Gelegenheit erwähnt, daß das bei der Einwirkung von feuerflüssigem Chrom auf Kohle entstehende Carbíd, welches feine Nadeln bildet, ebenfalls deutlich magnetisch ist.

Die weitere Untersuchung des Chromborides behalten wir uns vor.

#### 45. Hermann Leuchs und Oskar Splettstößer: Über das δ-Chlor-γ-valerolacton und einige verwandte Körper.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. Januar 1907.)

Während beim Erwärmen des Chlorvalerolactoncarbonsäureesters<sup>3)</sup>,



mit Alkali das Chlor gegen Hydroxyl ausgetauscht wird, bleibt es bei 0° zum größten Teil intakt, und es wird im wesentlichen die Carbäthoxylgruppe verseift. Diese Verseifung läßt sich jedoch viel besser durch Kochen mit Salzsäure bewirken, das auf die chlorhaltige Gruppe fast gar nicht einwirkt. Wir haben so zuerst die nicht rein zu erhaltende δ-Chlor-γ-valerolactoncarbonsäure dargestellt und daraus

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. H. Erdmann, Anorganische Chemie, Braunschweig, S. 641.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 111, 117 [1859] und 118, 62 [1861].

<sup>3)</sup> W. Traube und E. Lehmann, diese Berichte 32, 720 [1899]; 34, 1971 [1901].