

363. Alfred Stock und Walter Holle: Über die Darstellung des Borstickstoffes und des Calcumborides.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. Juni 1908.)

So leicht sich Borstickstoff bildet, so schwer ist er in reinem Zustande darzustellen. Balmain, der ihn 1842 als Erster beim Erhitzen von Borsäure mit Cyaniden erhielt und wegen seiner Eigentümlichkeit, in der Flamme ein merkwürdiges Leuchten zu zeigen, »Aethogen« (*αἴθων*, leuchtend) nannte, ermittelte noch nichts über seine Zusammensetzung. Die ersten Analysen machte Wöhler¹⁾ an Material, welches er durch Glühen von Borax mit Salmiak gewann. Er fand 48.1—51.4% N (ber. 56.0) und 40.4—42.7% B (ber. 44.0) und schob die Differenz gegen 100% auf den unvermeidlichen Sauerstoffgehalt des Produktes. Die Formel BN bewies er übrigens auch dadurch, daß er den Borstickstoff mit Wasser quantitativ in Borsäure und Ammoniak überführte. Spätere Arbeiten, welche den Borstickstoff behandelten, brachten wohl neue Darstellungsmethoden, aber, mit einer Ausnahme, keine besser stimmenden Analysenzahlen. Rose (1850), Marignac (1851), Deville und Wöhler (1858), Martius (1859), Darmstadt (1869), Gustavson (1875) übergingen die Resultate ihrer Analysen mit Stillschweigen oder begnügten sich mit der Angabe, der Borstickstoff enthalte immer einige Prozente unauswaschbarer Borsäure. Moeser und Eidmann²⁾ erhitzen eine Mischung von Borax mit Calciumphosphat, welches wegen seiner Unschmelzbarkeit zur Vergrößerung der reagierenden Oberfläche diente, in Salmiak- oder Ammoniak-Dampf. Durch Auswaschen des Glühproduktes bekamen sie Borstickstoff von 47.6—53.8% N (ber. 56.0); eine Erklärung für den Fehlbetrag fanden sie in dem Nachweis, daß Borstickstoff schon in der Kälte langsam durch Wasser angegriffen wird, während die frühere Zeit ihn als einen auch bei 100° noch durchaus wasserbeständigen Stoff angesehen hatte. Die notwendige Behandlung des Rohmaterials mit Wasser brachte also immer von neuem Borsäure hinein.

Stock und Blix³⁾ beschrieben, schon ein Jahr vor der Veröffentlichung von Moeser und Eidmann, zum ersten Male reinen Borstickstoff (43.2% B, 55.3% N statt 44.0% B, 56.0% N), den sie durch Erwärmen des aus Borsulfid-sulphhydrat und Ammoniak darzustellenden Borimides bekamen. Borsulfid-sulphhydrat war aus Schwefelwasserstoff und Borbromid zu gewinnen. Das Verfahren ist aber so

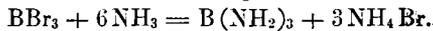
¹⁾ Ann. d. Chem. **74**, 70 [1850]. ²⁾ Diese Berichte **35**, 535 [1902].

³⁾ Diese Berichte **34**, 3046 [1901].

umständlich, daß nur sehr kleine Mengen Borstickstoff danach zu erhalten sind. Weil wir reinen Borstickstoff für andere Versuche brauchten, haben wir eine bequemere Methode für seine Darstellung ausgearbeitet.

Borsäure oder ihre Salze waren, wie nach Moeser und Eidmanns Erfahrungen ja zu erwarten war, leider nicht als Ausgangsmaterial zu gebrauchen. Das zeigten uns Versuche, bei denen wir nach Wöhler Borax mit Salmiak glühten¹⁾; das bewies auch die Analyse des sicher ähnlich dargestellten käuflichen Borstickstoffes. Wir versuchten auch, Magnesium- und Phosphor-Stickstoff auf Bortrioxyd einwirken zu lassen; bei heller Rotglut trat aber noch keine Reaktion ein.

So empfahl es sich, von sauerstofffreien Borverbindungen auszugehen. Die Borhalogenverbindungen und Borsulfid kamen hier in erster Linie in Betracht. Wir entschieden uns für Borbromid, das verhältnismäßig leicht rein darzustellen ist und vor dem Borchlorid (Siedepunkt 18°) den Vorzug geringerer Flüchtigkeit hat (es siedet bei 90°). Nach Joannis²⁾ reagiert Borbromid mit Ammoniak, indem sich Ammoniumbromid und Boramid, $B(NH_2)_3$, gemischt mit Borimid, $B_2(NH)_3$, bildet, nach einer Gleichung wie



Borimid verwandelt sich beim Erwärmen in Borstickstoff; Ammoniumbromid ist leicht zu verflüchtigen. Daß die Erhitzung des Reaktionsproduktes von Ammoniak und Borbromid Borstickstoff geben würde, stand also fest. Es handelte sich nur darum, geeignete experimentelle Bedingungen zu finden, die ein reines Produkt lieferten. Wegen der außerordentlichen Heftigkeit der Reaktion zwischen Ammoniak und Borbromid, sowie wegen der großen Empfindlichkeit der Zwischenprodukte gegen Feuchtigkeit war dieses Ziel nicht ganz einfach zu erreichen. Ähnliche Erfahrungen machte offenbar Joannis, da er in seiner genannten Arbeit keinerlei Analysen anführt.

Grundbedingung für das Gelingen war die Reinheit der Ausgangsmaterialien. Das Ammoniak stellten wir aus Salmiak und Kalk dar und reinigten es in bekannter Weise, indem es zunächst in einem Kältebade von technischem flüssigen Ammoniak kondensiert und durch Zugabe von Natrium getrocknet wurde.

Borbromid gewannen wir aus Brom und Bor, das nach Moissan³⁾ aus Bortrioxyd und Magnesium erhalten worden war. Über Versuche, das Magnesium hierbei durch Calcium zu ersetzen, soll weiter unten berichtet werden. Das Borbromid wurde wiederholt destilliert und von den letzten Resten Brom

¹⁾ Die experimentelle Ausführung erfolgte nach H. und W. Biltz, Übungsbeispiele aus der anorganischen Experimentalchemie [1907], S. 87.

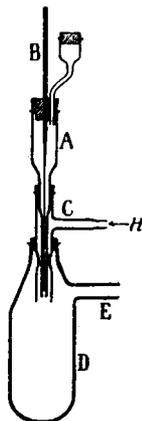
²⁾ Compt. rend. 139, 364 [1904]. ³⁾ Compt. rend. 114, 392 [1892].

durch Schütteln mit Quecksilber befreit. Die Analyse ergab unter Beobachtung der Vorsichtsmaßregeln, welche Gautier bei der Atomgewichtsbestimmung des Bors anwandte¹⁾, im Mittel 95.6% Br und 4.6% B (ber. 95.6% Br und 4.4% B). Das Bromid war offenbar recht rein; das war aber auch durchaus notwendig, da jede Verunreinigung bei der Überführung des Bromides in Borstickstoff sehr stark zur Geltung kommt. 1% einer im Borstickstoff enthaltenen Beimengung würde, wenn sie unverändert in den Borstickstoff übergeht, schon 10% von diesem ausmachen.

Anfangs versuchten wir, wie es Joannis auch tat, gasförmiges Ammoniak unter Kühlung auf überschüssiges Borbromid einwirken zu lassen. Es zeigte sich aber, daß eine vollständige Reaktion so nicht zu erreichen war. Die entstehenden festen Massen schlossen trotz kräftigen Rührens unverändertes Borbromid ein, welches durch seine große Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit die Weiterverarbeitung des Materiales erschwerte. Nach vielen vergeblichen Versuchen zogen wir es schließlich vor, das Borbromid in einen Überschuß flüssigen Ammoniaks tropfen zu lassen. Dabei ergab sich die neue Schwierigkeit, daß sich das Rohr, durch welches das Bromid zufloß, sofort verstopfte, sobald es mit der Ammoniakatmosphäre in Berührung kam. Hier half uns ein Apparat, der ausführlicher beschrieben werden möge, weil er in manchem ähnlichen Falle von Vorteil sein kann.

Zur Aufnahme des Borbromides diente das einige cm weite, unten zu einer Capillaren ausgezogene Rohr *A* (s. d. Figur). In der Capillaren bewegte sich ein an einem leicht auf und nieder zu schiebenden Glasstab *B* befindlicher Glasfaden. Er ließ sich so weit senken, daß er aus der Capillaren herausragte und sie frei machte, falls sie sich verstopfte; andererseits konnte man durch Veränderung seiner Höhe das Heraustropfen des Borbromides aus der Capillaren regeln. Das T-Rohr *C* umschloß die Capillare, deren zentrale Lage durch eine Verengung gesichert war, und ragte nach unten noch einige Millimeter über ihr Ende hinaus. Durch das seitliche Ansatzrohr von *C* trat mit Phosphorperoxyd getrockneter Wasserstoff in kräftigem Strome ein.

Vor Beginn des Versuches verflüssigten wir in dem gut gekühlten, starkwandigen Gefäß *D* 25 ccm Ammoniak, die es zu etwa ein Fünftel füllten. Dann befestigten wir in der oberen Öffnung von *D*, dessen 1½ cm weites Seitenrohr *E* mit einem Kalirohr in Verbindung stand, schnell den zuvor sorgfältig getrockneten Aufsatz und füllten etwa.



¹⁾ Compt. rend. 129, 678 [1899].

12 g Borbromid durch das Trichterchen in *A* ein. Das Bromid begann alsbald in das flüssige Ammoniak zu tropfen, wobei das Ende der Capillaren dank dem durch *C* geleiteten Wasserstoffstrom nicht mit Ammoniakgas in Berührung kam, sodaß hier keine Abscheidung fester Substanzen erfolgte. Die Geschwindigkeit des Zuließens wurde so reguliert, daß in der Minute ungefähr 20 Tropfen in das Ammoniak fielen, mit dem sie sofort unter starkem Zischen reagierten. Das Ammoniumbromid löste sich, während sich das Boramid als Niederschlag abschied. Auch der Raum über dem flüssigen Ammoniak in *D* und das Ableitungsrohr *E* füllten sich allmählich mit lockeren weißen Massen. Das letztere sowie das daran befestigte Kalirohr mußten daher weit gewählt werden, damit sie sich nicht verstopften. Sobald alles Borbromid verbraucht war, ersetzten wir den Aufsatz durch einen Gummistopfen und ließen das Ammoniak langsam durch *E* abdunsten. Die hinterbleibende weiße Masse wurde aus dem Gefäß entfernt und in einem Porzellanrohr unter Überleiten von trockenem Ammoniak ganz allmählich auf 750° erhitzt. Das Ammoniumbromid sublimierte fort, während Borstickstoff in theoretischer Ausbeute zurückblieb.

Zur Analyse wurde der Borstickstoff im Einschlußrohr mit Salzsäure aufgeschlossen. Die Borsäure bestimmten wir nach Jones¹⁾ und Stock²⁾ durch Titrieren mit Barytlösung unter Zusatz von Mannit; das Ammoniak wurde mit Natronlauge abdestilliert, in Schwefelsäure aufgefangen und ebenfalls titriert. Eine Stickstoffbestimmung führten wir durch Verbrennen mit Bleichromat aus.

Ber. B 44.0, N 56.0.
Gef. » 43.2, 43.1; » 55.4, 55.4, 55.6.

Die Differenzen fallen um so weniger ins Gewicht, da der Borstickstoff nur das kleine Molekulargewicht 25 besitzt.

Stock und Blix hatten früher gefunden, daß der bei niedrigen Temperaturen dargestellte Borstickstoff auch schon von kaltem Wasser stark angegriffen wird, jedoch durch Glühen viel widerstandsfähiger gemacht werden kann. Der von uns erhaltene Borstickstoff reagierte mit Wasser nur langsam, löste sich aber bei fortgesetztem Kochen mit Wasser in einem Platingefäß im Laufe einiger Tage vollständig auf. Es schien uns interessant, die Beständigkeit des Phosphorstickstoffes P_3N_5 damit zu vergleichen. 0.1824 g Phosphorstickstoff wogen, nachdem sie 200 Stunden lang mit siedendem Wasser behandelt waren, noch 0.1802 g. Ihr Stickstoffgehalt betrug danach noch 42.4% (ber. 42.9). Der Phosphorstickstoff wird also durch Wasser

¹⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. **20**, 216 [1899].

²⁾ Compt. rend. **130**, 516 [1900].

bei 100° nur ganz außerordentlich wenig angegriffen. Wurde er aber mit Wasser im Einschlußrohr auf 180° erhitzt, so ging er in wenigen Stunden in Lösung. Vielleicht wirkte hier das Alkali des Glases mit.

Wir kommen nun noch einmal auf die Gewinnung des Bors das wir für die Borbromiddarstellung benutzten, zurück. Das nach Moissan aus Bortrioxyd und Magnesium zu erhaltende Bor ist wenig rein, falls man es nämlich nicht bei Luftabschluß darstellt, was ja nur bei kleinen Mengen möglich ist. Wir fanden darin etwa 86% B und 8% Mg. Da Moissan gelegentlich der Beschreibung des Calciums¹⁾ die Ansicht äußerte, es reagiere mit Borsäure unter Bildung reinen Bors, und da das Metall jetzt so leicht zugänglich ist, so probierten wir, die Reduktion des Bortrioxydes mit Calcium (wir benutzten den sog. Calciumgries) vorzunehmen. Neuerdings wurde bereits die bei 1400° verlaufende Reaktion zwischen Calcium und Calciumborat durch Muthmann und Weiss²⁾ untersucht; dabei entstand ein Gemenge des von Moissan und Williams³⁾ zuerst im elektrischen Ofen dargestellten Calciumborides, CaB_6 , mit Bor. Auch die schon bei dunkler Rotglut erfolgende Reaktion zwischen Bortrioxyd und Calcium führt nicht zu elementarem Bor, wie Moissan vermutete, sondern vielmehr zu fast reinem Calciumborid, wie die folgenden Analysen des mit Salzsäure gewaschenen Produktes zeigen:

CaB_6	Ber. Ca	37.8,	B	62.2.
	Gef. »	38.3, 38.3, 38.3,	»	61.5, 61.4, 61.5.

Zur Analyse schlossen wir die Substanzen mit Salpetersäure bei 180° auf; vor der Calciumbestimmung wurde die Borsäure nach Gooch und Jones⁴⁾ durch Destillation mit Methylalkohol entfernt.

Obwohl wir die Mengenverhältnisse von Calcium und Bortrioxyd in weiten Grenzen änderten, auch zur Verringerung der bei der Reaktion entstehenden Hitze indifferente Stoffe wie Kochsalz beimengten, gelangten wir immer nur zu Calciumborid. Für die Borsäuredarstellung ist man also nach wie vor auf Moissans Methode angewiesen.

1) Compt. rend. **127**, 584 [1898]. 2) Ann. d. Chem. **355**, 137 [1907].

3) Compt. rend. **125**, 629 [1897]. 4) Ztschr. f. anorg. Chem. **19**, 417 [1899].