

verwandelt, wie wir es weiter vorn vom Dioxy-phenyl-naphthylamin beschrieben haben.

Ganz entsprechende Erscheinungen wurden auch gelegentlich der Aufarbeitung der Dimethyl-phenazoxin-Schmelze¹⁾ beobachtet.

Genf, Universitätslaboratorium, Juli 1906. Lausanne, 6. November 1914.

440. Alfred Stock und Otto Priess:

Zur Kenntnis des Bortrichlorids. Ein fettloses Glasventil.

[Aus dem Anorgan.-chemisch. Institut der Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 11. November 1914.)

Bei Untersuchungen über die Reaktion zwischen Borwasserstoffen und Chlor bestimmten wir einige bisher nicht richtig oder garnicht bekannte physikalische Daten des Bortrichlorids, BCl_3 .

Wir gewannen das Chlorid, indem wir nach Moissan dargestelltes Bor bei erhöhter Temperatur mit Chlor reagieren ließen, das bei -80° kondensierte Rohprodukt zur Entfernung des freien Chlors mit Quecksilber schüttelten und bei Atmosphärendruck fraktioniert destillierten. Das Chlorid enthält als Verunreinigungen noch ein wenig Chlorwasserstoff, welcher von der nicht ganz auszuschließenden Feuchtigkeit herrührt, und Siliciumchlorid. Letzteres bildet sich zum kleinen Teil, weil das Bor infolge des Kieselsäuregehalts des bei seiner Darstellung benutzten Bortrioxyds stets etwas siliciumhaltig ist, und in größerer Menge, weil Bor in der Hitze aus dem bei der Chlorierung verwendeten Glasrohr Silicium freimacht. Den kleinen Siliciumgehalt des Moissanschen Bors kann man, wie von Hrn. Udo Ehrhardt ausgeführte Versuche zeigten, durch Behandeln des Bors mit heißer Natronlauge vermindern. Die Einwirkung des Bors auf das Glasrohr bleibt um so geringer, je niedriger man die Temperatur hält. Da die nachträgliche Trennung von Bor- und Siliciumchlorid nur unter erheblichem Substanzverlust durch fraktioniertes Destillieren vorzunehmen ist, darf das Rohr, in welchem Bor und Chlor reagieren, nur schwach und dort, wo sich eben die unter Erglühen verlaufende Reaktion abspielt, überhaupt nicht von außen erwärmt werden. Die leichter zu regelnde Gasheizung ist dabei der elektrischen Erhitzung vorzuziehen.

¹⁾ A. 322, 19 [1902].

Für die Zwecke der eingangs erwähnten Versuche interessierte uns besonders die Befreiung des Borchlorids von Chlorwasserstoff durch fraktionierte Destillation. Sie läßt sich, wie so oft, viel wirk-samer im Hochvakuum¹⁾ als bei Atmosphärendruck vornehmen.

Die folgende Zusammenstellung zeigt den Verlauf der Fraktionierung einiger Kubikzentimeter HCl- und SiCl₄-haltigen Borchlorids im Hochvakuum. Das Ausgangsmaterial befand sich im Kohlendioxyd-Aceton-Bad (−78°); die Destillate wurden mit flüssiger Luft kondensiert. Wir bestimmten bei jeder Fraktion das Gewicht (in Prozenten des Gesamtgewichts angeführt), die Tension bei 0°, den Schmelzpunkt und bei den letzten Fraktionen den Si-Gehalt²⁾.

Fraktion	1	2	3	4
% vom Gesamtgewicht	17	21	20	11
0°-Tension	526—486	482—478	477	477 mm
Schmelzpunkt	−108.5 bis −107°	−107°	−107°	−107°
Si-Gehalt	0	0	0	0
Fraktion	5	6	7	8
% vom Gesamtgewicht	6	13	9	3
0°-Tension	477	477	476	476—310 mm
Schmelzpunkt	−107°	−107°	−108.5 bis −107°	−113 bis −111°
Si-Gehalt	0.05	—	0.17	1.2%

Die Fraktionen 1, 2 und 8 hatten wir zunächst in kleineren Anteilen kondensiert; bei jedem maßen wir die 0°-Tension. Die Tabelle läßt u. a. die höhere Tension der ersten, HCl-haltigen Fraktionen und das allmähliche Ansteigen des Si-Gehalts in den letzten Fraktionen erkennen. Fraktion 5 enthielt 0.05% Si entsprechend 0.27% SiCl₄. Eine Beimengung von 1/2% SiCl₄ beeinflusste Schmelzpunkt und Tension des Borchlorids noch nicht merklich (vergl. Fraktion 6). Der kleine, analytisch nicht nachweisbare, HCl-Gehalt der ersten Fraktionen ist am Schmelzpunkt kaum, an der 0°-Tension sehr leicht zu erkennen (Fraktion 1 und 2). Auf die Überlegenheit der Tensionsmessung gegenüber der Schmelzpunktsbestimmung bei der Reinheitsprüfung genügend flüchtiger Stoffe haben wir wiederholt hingewiesen.

Die Fraktionierung des Chlorids und die Tensionsmessungen nahmen wir in einem Apparat vor, dessen Teile durchweg mit einander verblasen waren und welcher an Stelle von Hähnen die unten

¹⁾ Vergl. Stock: »Über die experimentelle Behandlung kleiner Mengen flüchtiger Stoffe«, B. 47, 154 [1914].

²⁾ Durch Zersetzen mit Wasser, Eindampfen mit Salzsäure, mehrstündiges Erwärmen des Rückstandes auf 130°, Glühen der Kieselsäure und Wägen des SiO₂.

beschriebenen fettlosen Ventile trug. Fett aller Art ist vom Borchlorid sorgfältig fernzuhalten, weil es damit augenblicklich unter Braunfärbung und Entwicklung von Chlorwasserstoff reagiert. Bei früheren Tensionsmessungen benutzten wir noch gefettete Hähne und bekamen ganz unzuverlässige schwankende Werte. Quecksilber reagiert mit BCl_2 auch in der Wärme nicht.

Eine reine Probe des Chlorids, die Fraktionen 3 und 4 der obigen Darstellung, benutzten wir für die folgenden Bestimmungen.

Chlorbestimmung. Ein Kügelchen mit BCl_2 wurde in einer trocknen 1 l-Stöpselflasche, in welcher sich noch ein aufrecht stehendes Reagensglas mit verdünnter Natronlauge befand, zortrümmt. Wir ließen die Flasche mehrere Stunden verschlossen stehen, bis das BCl_2 durch den Wasserdampf zersetzt war, neigten sie dann, so daß die Lauge ausfloß, öffneten sie und bestimmten Chlor als AgCl .

0.1319 g Sbst.: 0.4850 g AgCl .

BCl_2 . Ber. Cl 0.1195 g. Gef. Cl 0.1199 g.

BCl_2 addiert weder bei Zimmertemperatur, noch bei -80° Chlor. Schon die kleinste Spur überschüssigen Chlors macht sich durch intensiv gelbe Farbe, durch Einwirkung auf Quecksilber und durch die größere Flüchtigkeit bemerkbar. Ein halogenreicheres Borchlorid müßte weniger flüchtig sein als BCl_2 .

Dampfdichte und Molekulargewicht stimmen genau auf die Formel BCl_2 . Volumen von 0.3671 g Sbst. bei 379 mm Druck und 19° : 149.8 ccm. Es berechnen sich Gewicht eines ccm (0° , 760 mm): 5.252 mg, Dampfdichte: 58.43 (Theorie: 58.24), Molekulargewicht: 117.8 (Theorie: 117.4).

Schmelzpunkt: scharf -107° .

Tensionen, mit 7 mm weitem Manometer gemessen, in mm Hg
von Zimmertemperatur:

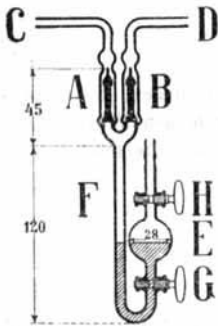
-80°	-75°	-70°	-65°	-60°	-55°	-50°	-45°	-40°	-35°
4	6	9	13	18	26	37	51	67	89 mm
-30°	-25°	-20°	-15°	-10°	-5°	0°	5°	10°	12.4°
116	151	197	251	314	387	477	579	695	753 mm

Das Manometer stellte sich bei den Bestimmungen schnell und zwar beim Hinauf- und Herabgehen mit der Temperatur auf genau den gleichen Wert ein, der sicherste Beweis für die Einheitlichkeit des untersuchten Chlorids. Th. Tate, der allein bisher die Tensionen des BCl_2 maß (1863), hat viel niedrigere Werte angegeben, z. B. für -10° 251 mm, 0° 381 mm, 10° 563 mm. Vermutlich enthielt sein Borchlorid viel Siliciumchlorid.

Der Siedepunkt des BCl_2 bei 760 mm berechnet sich aus unseren obigen Messungen zu 12.5° . Im Einklang hiermit fanden wir ihn

durch eine direkte Bestimmung bei einer Außentemperatur von -10° zu 13° bei 764 mm. Er wurde vor uns schon häufig bestimmt, merkwürdigerweise aber bis in die jüngste Zeit hinein stets zu $17-19^{\circ}$ angegeben. Augenscheinlich haben die Autoren immer die Zimmertemperatur gemessen.

Wie erwähnt, reagiert BCl_3 sehr schnell mit Fett, so daß bei der Reindarstellung und bei den Tensionsbestimmungen gefettete Hähne nicht zu verwenden waren. Wir konstruierten darum für diese Versuche ein fettloses Glasventil. Seine wesentlichsten Teile sind (vgl. die Abbildung)¹⁾ zwei massive Glasschwimmer *A* und *B*. Bei *C* und *D* fügt sich das Ventil in den übrigen Apparat ein. Die Kugel *E* und der anstoßende Teil des U-Rohrs *F* werden vor der Benutzung des Ventils mit Quecksilber gefüllt. Hahn *G* ist zunächst geschlossen. Die Schwimmer *A* und *B* liegen mit je drei Füßchen in ihrer tiefsten Stellung auf und lassen *C* mit *D* kommunizieren.



Um *C* und *D* von einander abzusperren, bringt man das Quecksilber in *F* zum Steigen, bis es die beiden Schwimmer hebt und mit ihren oberen geschliffenen Enden in die darüber liegenden Schliffe drückt. Das Quecksilber dringt nur bis an die Schliffe vor und bildet einen gasdichten Abschluß zwischen *C* und *D*, der nach Schließen des Hahns *G* unabhängig von den zwischen *C* und *D* entstehenden Druckunterschieden erhalten bleibt. Für das Hochdrücken des Quecksilbers in *F* genügt, sofern in den an *C* und *D* anstoßenden Apparatteilen Unterdruck herrscht, wie es bei allen unseren Versuchen der Fall war, einfaches Öffnen der Hähne *G* und *H*. Sonst muß man in der Kugel *E* etwas Überdruck erzeugen. Soll das Ventil wieder geöffnet werden, so evakuiert man *E*, z. B. mit der Wasserstrahl-Luftpumpe, und öffnet Hahn *G*: Das Quecksilber sinkt in *F* und fließt größtenteils nach *E* zurück; die Schwimmer *A* und *B* fallen und geben die Verbindung zwischen *C* und *D* wieder frei. Schließt man dann Hahn *G*, so bleibt das Ventil unabhängig von Druckänderungen bei *C* und *D* offen. Das Öffnen des Ventils geht am glattesten, wenn

¹⁾ Die in Millimeter eingeschriebenen Abmessungen haben sich als zweckmäßig erwiesen. Durchmesser der Schwimmer *A* und *B*: 5 mm, des sie umgehenden Rohrs: innen 9, außen 11 mm, des Rohrs *F*: innen 3 mm, außen 7 mm. Die Teile *G*, *E*, *H* sind der Übersichtlichkeit halber seitlich von *F* gezeichnet; sie lagen in Wirklichkeit vor *F*.

bei *C* und *D* annähernd gleicher Druck herrscht¹⁾, läßt sich aber auch bei größerem einseitigem Überdruck bewerkstelligen. Hat man z. B. bei *C* Druck, bei *D* Vakuum, so sinkt beim Herabgehen des Quecksilbers in *F* Schwimmer *A* sofort, *B* wird durch den von unten wirkenden Überdruck zunächst noch gegen den Schliff gepreßt. Da dieser aber von Quecksilber entblößt ist und daher nicht mehr gasdicht schließt, gleicht sich der Druckunterschied zwischen *C* und *D* allmählich aus, und nach kurzer Zeit fällt — besonders bei leisem Klopfen — auch Schwimmer *B* herab. Man darf die Hähne *G* und *H* nur schwach fetten und muß beim Eingießen des Quecksilbers in *E* vorsichtig sein, damit das Metall nicht durch Fett verschmutzt wird. An das Rohrende über Hahn *H* setzt man am zweckmäßigsten ein T-Stück an, durch welches die Kugel *E* nach Belieben mit der Atmosphäre oder mit der Luftpumpe verbunden werden kann.

Diese fettlosen Ventile schließen absolut dicht und sind fast so einfach zu handhaben wie gewöhnliche Hähne. Sie haben sich bei andauerndem Gebrauch, nicht nur hier, vortrefflich bewährt und werden in vielen Fällen als Ersatz für Hähne gute Dienste leisten. Nur mit ihrer Hilfe konnten wir die später zu beschreibenden Versuche über die Einwirkung von Halogenen auf Borwasserstoffe durchführen.

441. Alfred Stock und Ernst Kuß: Zur Kenntnis des Bortribromids.

[Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 11. November 1914.)

In ähnlicher Weise wie das Bortrichlorid (vergl. die vorangehende Abhandlung) untersuchten wir auch das Bortribromid, BBr_3 . Wir gewannen es durch Erhitzen von Moissan'schem Bor im Bromdampfstrom auf dunkle Rotglut. Das durch Schütteln mit Quecksilber von Brom befreite Rohprodukt enthielt noch Bromwasserstoff und Siliciumbromid, und zwar letzteres in erheblicher Menge, weil das Glas bei der hohen für die Bildung des Bromids

¹⁾ Dies ist, wenn die Apparatur keine schwer kondensierbaren Gase, wie Wasserstoff, enthält, immer zu erreichen, indem man bei *C* und *D* durch genügende Kühlung, z. B. mit flüssiger Luft, Vakuum herstellt.