

in 60. Min 0.4250 g  $\text{BF}_3$  auf. Da hierbei nicht ganz 4 Mol. Borfluorid aufgenommen waren, so wurde Borfluorid nochmals bei der gleichen Temperatur 30 Min. übergeleitet. Die Borfluorid-Aufnahme betrug dann insgesamt 0.4330 g. Ber. (für 4 Mol.  $\text{BF}_3$ ) 0.4463 g. Man erhielt ein porzellanartig erstarrtes, nicht hygroskopisches Reaktionsprodukt.

0.7188 g Sbst. (auf 250 ccm Wasser): 20 ccm Lösg.: 0.3456 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 24  $\text{MoO}_3$ . — 20 ccm Lösg.: 4.4 ccm Barytlaug (1 ccm äquiv. 0.954 mg B). — 60 ccm Lösg.: 0.1332 g  $\text{CaF}_2$ . — 0.1646 g Sbst.: 0.0964 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{BF}_2$  (601.7). Ber. K 25.99, P 10.31, B 7.19, F 37.89.

Gef. „ 26.28, „ 10.36, „ 7.30, „ 37.58.

Das Tetraborfluorid ist in kaltem Wasser bis auf einen kleinen Kalium, Phosphor, Bor und Fluor enthaltenden Anteil löslich. Die wäßrige Lösung gibt bei entsprechender Behandlung mit Silbernitrat die gleichen Fällungsreaktionen in der Kälte und Hitze wie das Natriumpyrophosphat-Tetraborfluorid. Beim Glühen erlitten 0.1310 g Tetraborfluorid einen Gewichtsverlust von 0.0404 g, d. s. 68.4% des vorhanden gewesen Borfluorids.

## 295. Paul Baumgarten und Werner Bruns: Über die Umsetzung von Borfluorid mit Bortrioxyd, Boraten, Carbonaten und Nitraten und zur Kenntnis eines mutmaßlichen Boroxyfluorides ( $\text{BOF}$ )<sub>3</sub>.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. August 1939.)

Bei den Untersuchungen<sup>1)</sup>, Borfluorid an Salze sauerstoffhaltiger Mineral-säuren anzulagern, wurde auch das Verhalten von Alkaliboraten geprüft. Hierbei konnte aber keine Bildung von Anlagerungsverbindungen festgestellt werden; es wurde vielmehr beobachtet, daß Borfluorid aus den erhitzten Boraten Bortrioxyd verdrängt und in eine in der Hitze gasförmige Verbindung überführt, die sich an kälteren Stellen des Reaktionsrohres in zersetzter Form wieder abscheidet. Es wurde daraufhin freies Bortrioxyd auf sein Verhalten im Borfluorid-Strom untersucht und auch hierbei gefunden, daß es in der Hitze flüchtig geht und in der Kälte als festes fluorhaltiges Produkt wieder abgeschieden wird.

Ähnliche Beobachtungen hat vor einiger Zeit O. Ruff<sup>2)</sup> bei Versuchen gemacht, Borfluorid von beigemischtem Siliciumtetrafluorid dadurch zu befreien, daß das Gasgemisch über geschmolzenes Bortrioxyd geleitet und so Siliciumfluorid zu Borfluorid und Siliciumdioxyd umgesetzt wird. Das Borfluorid führt dabei erhebliche Mengen Bortrioxyd zu kälteren Stellen des Reaktionsrohres. Ruff rechnete mit der Möglichkeit, daß sich intermediär eine in der Hitze beständige Verbindung  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{BF}_3$  bildet, die beim Erkalten wieder in ihre Bestandteile zerfällt. Eine Klärung der hier vorliegenden Verhältnisse herbeizuführen, ist von Ruff nicht versucht worden.

Eine solche Klärung zu erbringen, war nun eines der Ziele vorliegender Arbeit. Über die Ergebnisse der hierzu unternommenen Untersuchungen soll zunächst berichtet werden.

<sup>1)</sup> P. Baumgarten u. H. Hennig, B. **72**, 1743 [1939].

<sup>2)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **206**, 59 [1932].

Die Umsetzung von Borfluorid mit Bortrioxyd verläuft erst in der Wärme. Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt weder eine Aufnahme von Borfluorid noch eine sonstige Reaktion, auch nicht bei Verwendung des in feiner Verteilung vorliegenden, sehr reaktionsfähigen Bortrioxys, wie es nach E. Tiede und A. Ragoß<sup>3)</sup> durch Entwässern von Borsäure bei 200° im Vakuum erhalten wird. Bei 100° verflüchtigt sich Bortrioxyd aber bereits merklich, und mit zunehmender Temperatur verstärkt sich diese Erscheinung mehr und mehr, so daß ohne weiteres das gesamte Bortrioxyd verflüchtigt werden kann. Die entstehende flüchtige Verbindung ist, wie schon gesagt, nur bei höherer Temperatur beständig. Kommt sie mit nicht beheizten Stellen des Reaktionsrohres in Berührung, so scheidet sich ein farbloser Stoff ab (Bei den entsprechenden Versuchen wurde im Innern des aus Platin bestehenden Reaktionsrohres eine mit Innenkühlung versehene Glaskerze angebracht. Auf einem darüber geschobenen, passenden, dünnwandigen Reagensglas kam der Stoff zur Abscheidung und konnte so schnell zur Wägung gebracht werden.), der für sich in der Hitze nicht wieder flüchtig geht, aber nicht, wie Ruff vermutete, wieder Bortrioxyd ist, sondern eine Verbindung wechselnder Zusammensetzung, aufgebaut aus Bortrioxyd und Borfluorid. Es wurden Substanzen erhalten, deren Borfluorid- und Bortrioxyd-Gehalt sich zwischen 23% und 34% bzw. 66% und 77% bewegten, deren Zusammensetzung also etwa zwischen  $3B_2O_3 \cdot BF_3$  und  $2B_2O_3 \cdot BF_3$  lag.

Diese Stoffe sind trotz ihrer wechselnden Zusammensetzung als echte Verbindungen und nicht als Bortrioxyd, dem Borfluorid nur adsorptiv gebunden anhaftet, anzusehen. Dafür sprechen der Umstand, daß sie erst beim Erhitzen im Vakuum in Bortrioxyd und Borfluorid zerfallen (wobei eine kleine Menge Bortrioxyd mit Borfluorid sekundär wieder flüchtig geht), während sie bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum kein Borfluorid abgeben, und ferner die schon erwähnte Tatsache, daß feinst verteiltes Bortrioxyd bei Zimmertemperatur kein Borfluorid aufzunehmen vermag. Debyeogramme der fraglichen Substanzen zeigen keine Linien. Der amorphe Charakter der Stoffe ändert sich aber, wenn sie der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt werden. Die dann erhaltenen Röntgenaufnahmen weisen Linien auf, die für Metaborsäure charakteristisch sind. Die in Rede stehenden Verbindungen nehmen also schon an der Luft Feuchtigkeit auf und gehen dabei in Metaborsäure über.

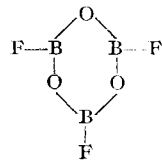
Nach den vorstehend gebrachten Ergebnissen ist der Übergang der sich in der Hitze aus Bortrioxyd und Borfluorid bildenden flüchtigen Verbindung in die farblose, feste, aus den gleichen Komponenten aufgebaute Substanz nicht reversibel. Daher können die beiden Stoffe auch nicht den gleichen Molekülbau besitzen. Da nun die flüchtige Verbindung sich nicht isolieren oder in andere definierte Stoffe überführen ließ, so sollten Anhaltspunkte über ihre Zusammensetzung durch das Studium ihrer Bildungsreaktion aus Bortrioxyd und Borfluorid gewonnen werden, und zwar durch Beobachtung der hier vorliegenden Volumenverhältnisse. Zu diesem Zweck wurde eine gewogene Menge Bortrioxyd in einem mit Borfluorid in großem Überschuß gefüllten Quarzkolben bei konstanter Temperatur (259° bzw. 340°) vergast und an einer mit dem Quarzgefäß

<sup>3)</sup> B. 56, 656 [1923].

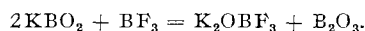
verbundenen Gasbürette die Volumenänderung gemessen. Es zeigte sich, daß unabhängig von der gewählten Versuchstemperatur und der Größe der Bortrioxyd-Einwaage eine Volumenänderung nicht erfolgt. Das bedeutet aber, daß in 1 Mol. der flüchtigen Verbindung stets nur 1 Mol. Borfluorid eintritt, unabhängig von der Zahl der am Aufbau beteiligten Bortrioxyd-Moleküle. Diese ist im einfachsten Falle 1, sie kann aber auch ein Mehrfaches sein.

Der einfachste Fall, daß 1 Mol. Bortrioxyd mit 1 Mol. Borfluorid im Sinne der Bruttogleichung:  $B_2O_3 + BF_3 = B_3O_3F_3$  reagiert, hat wohl die größte Wahrscheinlichkeit für sich, vor allem auch deswegen, weil dann die entstehende flüchtige Verbindung (auf Grund ihres chemischen Verhaltens kommt die Konstitution eines einfachen Bortrioxyd-Borfluorid-Additionsprodukts wohl nicht in Frage) ein trimeres Borfluorid,  $(BOF)_3$ , sein kann und das Auftreten einer solchen Verbindung sämtliche beobachteten Tatsachen am besten erklärt.<sup>4)</sup>

Als Konstitutionsformel für das trimere Boroxyfluorid ist unter Berücksichtigung bekannter strukturchemischer Regeln in erster Linie die nebenstehende Sechsring-Formel in Betracht zu ziehen. Die Bildungstendenz für ein in dieser Weise symmetrisch gebautes Molekül wird verhältnismäßig groß sein, so daß die starken Bindungskräfte, die wir im Bortrioxyd anzunehmen haben, in der Reaktion mit Borfluorid bei erhöhter Temperatur überwunden werden können. Auch die Flüchtigkeit der Verbindung ist mit dieser Formel, in der nur Atombindungen vorkommen, vereinbar. Ferner steht sie keineswegs im Widerspruch zu der gefundenen geringen Beständigkeit der Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur. Bei dieser Temperatur überwiegen eben die starken Bindungskräfte, wie sie im sicherlich hochpolymeren Bortrioxyd vorliegen. Es kommt unter Herausspaltung von Borfluorid zur Ausbildung der Bortrioxyd-Struktur, wobei ein Teil des Borfluorids entweder als solches oder vielleicht auch als Boroxyfluorid, BOF, eingebaut wird.



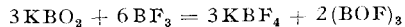
Die Kenntnis der oben geschilderten Verhältnisse bei der Umsetzung von Bortrioxyd mit Borfluorid ist nun von großer Bedeutung für das Verständnis der Reaktionen von Borfluorid mit Boraten und auch mit Salzen anderer Säuren, besonders solcher, deren Anhydride sich leicht verflüchtigen. Läßt man z. B. auf Kaliummetaborat Borfluorid bei 450° einwirken, so kommt es, wie schon eingangs erwähnt, nicht zur Bildung von Anlagerungsprodukten nach Art der Alkalisulfat-Borfluoride, sondern Bortrioxyd wird in Freiheit gesetzt, und an seine Stelle tritt Borfluorid:



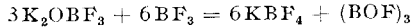
Das ist eine ähnliche Reaktion, wie sie bei der Verdrängung von Phosphor-pentoxyd aus den Phosphaten durch Schwefeltrioxyd aufgefunden<sup>4)</sup> wurde. Da Bortrioxyd mit Borfluorid flüchtig geht, so sollte als Endprodukt die Verbindung  $K_2OBF_3$  entstehen. Tatsächlich erhält man aber nur Kalium-

4) P. Baumgarten u. C. Brandenburg, B. 72, 555 [1939].

fluoborat, und zwar in einer Ausbeute, die einer quantitativen Umsetzung im Sinne der Gleichung:

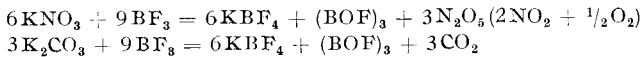


entspricht. Man wird annehmen müssen, daß die Verbindung  $\text{K}_2\text{OBF}_3$  unbeständig ist (sie ist bisher unbekannt) und sich mit Borfluorid sofort nach dem Schema:

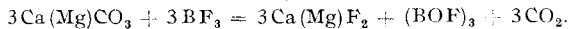


in Kaliumfluoborat und flüchtiges Boroxyfluorid zersetzt.

Wie Kaliummetaborat verhalten sich Kaliumnitrat und Kaliumcarbonat. Auch bei ihnen bleibt beim Erhitzen im Borfluorid-Strom nur Kaliumfluoborat zurück; die entsprechenden Säureanhydride und das bei der Reaktion entstandene Boroxyfluorid entweichen:

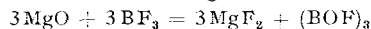


Wird die Reaktion statt mit Alkali- mit Erdalkalisalzen durchgeführt, so werden bei einem sonst entsprechenden Verlauf als Endprodukte nicht Fluoborate, sondern Fluoride erhalten, und zwar deswegen, weil bei den angewandten Versuchstemperaturen (450°) bereits Zerfall von Erdalkalifluoboraten in Fluoride und Borfluorid eintritt. Beispiele dieser Art sind Calcium- und Magnesiumcarbonat:



Lithiumcarbonat nimmt, wie das auch sonst bei Lithiumverbindungen der Fall ist, eine Mittelstellung (zwischen Alkali- und Erdalkalicarbonat) ein. Es gibt bei den betreffenden Temperaturen mit Borfluorid ein Gemisch von Fluoborat und Fluorid, das bei stärkerem Erhitzen in reines Fluorid übergeht.

In der Reihe der Erdalkalien wurden auch die Oxyde auf ihr Verhalten gegenüber Borfluorid untersucht. Gemäß obiger Ausführungen über das intermediäre Auftreten eines Oxyd-Borfluorid-Anlagerungsproduktes und dessen weitere Umsetzungen kommt es hier zur Bildung von Fluoriden. Beim Magnesiumoxyd erfolgt unter den eingehaltenen Bedingungen eine 85-proz. Umsetzung nach der Gleichung:



beim Calciumoxyd verläuft die entsprechende Reaktion aber viel träger. Der Grund hierfür ist wohl in Umständen, wie größerem Verteilungszustand oder dgl., zu suchen, wodurch dem Borfluorid der Weg zu noch nicht in Reaktion getretenen Oxyd-Teilchen erschwert wird.

Die Tatsache, daß Borfluorid aus Salzen von Mineralsäuren deren Anhydride verdrängt, gilt nicht nur im Falle leicht flüchtiger Säureanhydride. Wie das Beispiel der Borate zeigt, wird auch das nicht flüchtige Bortrioxyd verdrängt und dann allerdings sekundär durch Borfluorid verflüchtigt. Bortrioxyd ist eben ein „schwächeres Säureanhydrid“ als das es ersetzende „stärkere Säureanhydrid“ Borfluorid. In der gleichen Weise vermag das „starke“ Borfluorid auch das „schwache“ Kieselsäureanhydrid aus Silicaten zu verdrängen, und auch dieses wird dann durch Borfluorid verflüchtigt, indem es in Siliciumtetrafluorid übergeführt wird. Silicate und also auch Glas geben daher bei der Umsetzung mit Borfluorid bei höherer Temperatur Fluoborate bzw. Fluoride. Darüber soll in einer späteren Arbeit — in Zusammenhang mit anderen Borfluorid-Untersuchungen — berichtet werden.

### Beschreibung der Versuche.

Das bei den Untersuchungen verwandte Borfluorid wurde meist nach dem Schiffschen Verfahren<sup>5)</sup> in einem im Sandbad erhitzten Gasentwicklungs-Glaskolben aus einem Gemisch von z. B. 4 g Bortrioxyd, 36 g Kaliumborfluorid und 150 ccm konz. Schwefelsäure entwickelt. Um etwa mitentwickelten Fluorwasserstoff zu entfernen, durchstrich das Borfluorid, bevor es zur Reaktion kam, ein U-Rohr, das mit gepulvertem Bortrioxyd bestreute Glaswolle und Natriumfluorid in abwechselnden Schichten enthielt und das in einer Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt wurde. Sämtliche Verbindungen der Teile untereinander in den benutzten Versuchsanordnungen bestanden aus Normal-Glasschliffen. Die Reinheit des so erhaltenen Borfluorids wurde durch Analyse (eine Borfluorid-Analyse scheint bisher noch nicht ausgeführt worden zu sein) geprüft. Hierzu absorbierte man in einem mit der Entwicklungsapparatur durch Glasschliff verbundenen Kaliapparat, wie er in der organ. Elementaranalyse benutzt wird, der aber im vorliegenden Fall mit 10-proz. Natronlauge beschickt wurde, eine gewogene Menge Borfluorid (1.8211 g), füllte den Inhalt auf 500 ccm auf und bestimmte in je 20 ccm Fluor als Calciumfluorid<sup>6)</sup> (gef. 0.1246 g und 0.1254 g  $\text{CaF}_2$ ) und Bor<sup>7)</sup> (gef. 9.56 ccm Barytlauge [1 ccm äquiv. 1.2032 mg B]).  $\text{BF}_3$ . Ber. B 15.95, F 84.04. Gef. B 15.79, F 83.25, 83.78.

In einigen Versuchen wurde zur Kontrolle Borfluorid verwandt, das nach W. Hellriegel<sup>8)</sup> durch starkes Erhitzen eines Gemisches von 6 g Bortrioxyd und 8 g Kaliumborfluorid erhalten wurde. Das Gemisch befand sich hierbei in einem Platin-Fingerringel, der in einem Quarzgefäß, das durch eine ein Gasableitungsrohr tragende, aufgeschliffene Kappe verschlossen war, mit einem Teclubrenner erhitzt wurde. Das so gewonnene Borfluorid war wegen der im Quarzgefäß vorgenommenen Entwicklung stets mit Siliciumtetrafluorid (dieses bildet sich bei den angewandten Temperaturen aus Borfluorid und Siliciumdioxyd) verunreinigt.

Auch das durch thermische Zersetzung von intensiv getrocknetem, völlig wasserfreiem Phenylidiazoniumborfluorid nach G. Balz und G. Schiemann<sup>9)</sup> entstehende, sehr reine Borfluorid (das ebenfalls sich bildende Fluorbenzol wurde durch Kondensation im Kühlbad von  $-40^{\circ}$  zurückgehalten) wurde gelegentlich benutzt.

### Umsetzung von Borfluorid mit Bortrioxyd.

Bei den verschiedenen Versuchen, die zur Kenntnis der in Rede stehenden Reaktion angestellt wurden, verhielt sich Borfluorid der verschiedenen Darstellungsmethoden völlig gleichwertig. Anfangs wurde in einem Reaktionsrohr aus Glas gearbeitet. Wegen des erheblichen Angriffs von Borfluorid auf Glas bei höheren Temperaturen wurde aber in den weiteren Versuchen ein Rohr aus Platin von etwa 30 cm Länge und 2.5 cm Durchmesser benutzt, in dem sich in einem Platinschiffchen das zur Umsetzung kommende Bortrioxyd befand. Die Erhitzung auf die Versuchstemperatur wurde mittels eines über das Reaktionsrohr geschobenen elektrisch beheizten Quarzrohres vorgenommen. Die Verbindung des Platinrohres mit dem Borfluorid-Entwicklungsapparat und dem Gasableitungsrohr erfolgte über eingeschliffene Ansatzstücke aus Glas, wobei als auch bei höherer Temperatur noch funktionierendes Dichtungsmittel für die Schliffe Platin-Glas eine Mischung aus Talkum und wenig Vakuum-Hahnfett verwendet wurde. Den Abschluß der Apparatur bildete hier wie auch in den anderen Versuchsanordnungen

<sup>5)</sup> A. Suppl. 5, 172 [1867].

<sup>6)</sup> Pflaum u. Wenzke, Ind. engin. Chem. Analyt. Ed. 4, 392 [1932]. Bei den in vorliegender Arbeit ausgeführten Fluor-Bestimmungen wurde die Analysesubstanz stets erst mit Natriumhydroxyd geschmolzen.

<sup>7)</sup> Wherry u. Chapin, Journ. Amer. chem. Soc. 30, 1691 [1908].

<sup>8)</sup> B. 70, 689 [1937]. <sup>9)</sup> B. 60, 1186 [1927].

eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure zur Aufnahme unverbrauchten Borfluorids und zur Verhinderung des Eindringens von Luftfeuchtigkeit. Nach Beendigung eines jeden Versuches wurde das noch im Reaktionsrohr befindliche Borfluorid durch Hindurchleiten eines trocknen Luftstromes verdrängt.

Über 1.5 g geschmolzenes Bortrioxyd wurde (im Glasrohr) nacheinander bei 20°, 100°, 200° und 300° jeweils 1 Stde. Borfluorid geleitet. Der Bortrioxyd-Verlust betrug nach jedesmaligem Überleiten 0.2 mg, 11.3 mg, 34.1 mg und 68.1 mg. Bei einem anderen Versuch (im Platinrohr) betrug die Gewichtsabnahme von anfänglich 1.470 g geschmolzenem Bortrioxyd, über das bei 200°, 300° und 400° je 1 Stde. Borfluorid geleitet wurde, 0.130 g, 0.473 g bzw. 0.703 g.

Bortrioxyd, das durch Entwässern von Borsäure in einer Trockenpistole im Vak. bei 200° in besonders reaktionsfähiger, fein verteilter Form erhalten wurde, zeigte nach 1-stdg. Überleiten von Borfluorid bei etwa 20° keine Gewichtsänderung. Wurde aber die Behandlung mit dem gleichen Bortrioxyd bei 300° unter sonst gleichen Bedingungen wiederholt, so verflüchtigte sich fast das gesamte Bortrioxyd (0.6774 g); der im Platinschiffchen verbliebene Rückstand (0.008 g) war schwarz und bestand aus in der Borsäure ursprünglich vorhandenen Verunreinigungen, die etwas Bortrioxyd eingeschlossen enthielten.

Zur Abscheidung der in der Kälte aus der flüchtigen Verbindung sich bildenden Zersetzungsprodukte diente eine etwa 10 cm lange, von Leitungswasser durchströmte Kühlkerze aus Glas, die in dem das Gasableitungsrohr tragenden Ansatzstück eingeschmolzen war und die noch in die beheizte Zone des Reaktionsrohres (aus Platin) ragte. Die eigentliche Abscheidung des Niederschlags erfolgte auf einem vorher gewonnenen, dünnen Reagensglas, das gerade auf die Kühlkerze paßte. Man konnte so den Niederschlag (mit dem Reagensglas, auf dem er fest haftete) schnell in ein Wägegläschen bringen, ohne ihn durch Feuchtigkeitsaufnahme während dieser Operationen und der Wägung in seiner Zusammensetzung zu ändern. Vor den eigentlichen Versuchen wurden Blindversuche ausgeführt, wobei man Borfluorid durch das erhitzte Reaktionsrohr, in dem sich aber kein Bortrioxyd befand, schickte und die Gewichtszunahme des Reagensglases auf der Kühlkerze feststellte. Die Gewichtszunahme betrug nur wenige mg und rührte offenbar von an Glas adsorbiertem Borfluorid her, wie das Rauchen des an die Luft gebrachten Reagensrohres anzeigte. Von dem im Borfluorid-Strom verflüchtigten Bortrioxyd (0.6774 g, 0.3362 g, 0.1674 g, 0.2520 g) schied sich auf der Kühlkerze fast die Hälfte, mitunter auch etwas mehr, als farblose, Bortrioxyd und Borfluorid enthaltende Verbindung (0.4300 g, 0.1268 g, 0.0658 g, 0.1134 g) wieder ab.

Zur Analyse des an der Kühlkerze zur Abscheidung gekommenen Produktes (eine qualitative Probe ergab nur die Anwesenheit von B, F und O) spülte man es von dem Reagensglas mit verd. Natronlauge herunter, füllte die erhaltene Lösung auf 100 ccm auf und verwandte aliquote Teile zur Fluor- und Bor-Bestimmung. Zur Bor-Bestimmung wurde die entnommene Lösung vor der Destillation auf etwa 10 ccm eingeeengt.

0.1268 g Sbst.: 0.0289 g  $\text{CaF}_2$  (aus 50 ccm), 13.74 ccm Barytlauge (1 ccm äquiv. 1.1013 mg B) (aus 45 ccm).

Gef. B 26.52, F 22.2, entspr. einer (aus dem Fluor-Wert berechneten) Zusammensetzung aus 73.6 %  $\text{B}_2\text{O}_3$  und 26.4 %  $\text{BF}_3$ .

0.1792 g Sbst. : 0.0358 g  $\text{CaF}_2$  (aus 50 ccm), 10.85 ccm Barytlauge (1 ccm äquiv. 1.1013 mg B) (aus 25 ccm).

Gef. B 26.67, F 19.45, entspr. einer Zusammensetzung aus 76.9 %  $\text{B}_2\text{O}_3$  und 23.1 %  $\text{BF}_3$ .

0.1402 g Sbst. : 0.0410 g  $\text{CaF}_2$  (aus 50 ccm), 9.41 ccm Barytlauge (1 ccm äquiv. 1.1013 mg B) (aus 30 ccm).

Gef. B 24.64, F 28.46, entspr. einer Zusammensetzung aus 66.1 %  $\text{B}_2\text{O}_3$  und 33.9 %  $\text{BF}_3$ .

Um von der Substanz ohne Feuchtigkeitsaufnahme ein Röntgen-diagramm aufnehmen zu können, wurde an das über die Kühlkerze geschobene Reagensglas ein dünner Glasstab angeschmolzen, der nach beendeter Reaktion sofort abgebrochen und mit der fest auf ihm haftenden Substanz in ein Mark-Röhrchen gebracht und dort eingeschmolzen wurde. Eine Röntgenaufnahme ergab keine Linien. Ließ man dagegen das Glasstäbchen mit der Substanz vor dem Einsmelzen nur kurze Zeit an der Luft liegen, so traten im Diagramm 2 Linien auf, die sich bei einem Vergleich als identisch mit Linien der Metaborsäure erwiesen.

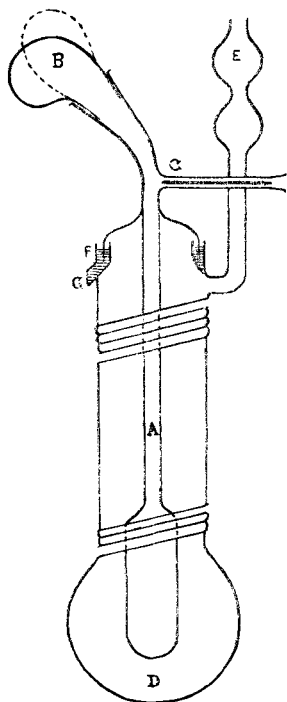
Zersetzung des Bortrioxyd und Borfluorid enthaltenden Produktes zu Bortrioxyd: Die Substanz wurde samt dem Reagensglas, auf dem sie sich abgeschieden hatte, in eine elektrisch beheizte Trockenpistole, in der als Absorptionsmittel von außen gekühlte konz. Schwefelsäure verwendet wurde, gebracht und darin  $2\frac{1}{2}$  Stdn. im Vak. auf  $300^\circ$  erhitzt. Dabei entwich Borfluorid, mit ihm ging auch eine geringe Menge Bortrioxyd flüchtig und schied sich an den kalten Stellen hinter dem elektrischen Heizrohr wieder in Form der Borfluorid enthaltenden Verbindung als hauchdünner Belag ab, während die Substanz auf dem Reagensglas sich aufblähte und faserige Struktur annahm. Nach Beendigung des Versuches wurde der Rückstand (0.1016 g) von dem Reagensglas heruntergespült und die erhaltene Lösung auf 100 ccm aufgefüllt. 20 ccm davon verbrauchten bei der Titration 5.87 ccm Barytlauge (1 ccm äquiv. 1.1013 mg B).  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Ber. 31.07. Gef. B 31.81. Fluor ließ sich in der bei  $300^\circ$  behandelten Substanz nicht mehr nachweisen.

Wurde das Bortrioxyd und Borfluorid enthaltende Produkt (0.4300 g) in der Trockenpistole in der gleichen Weise, aber bei gewöhnlicher Temperatur 90 Min. unter Vakuum belassen, so konnte keine Gewichtsabnahme, also kein Entweichen von Borfluorid festgestellt werden.

Die bei der Umsetzung von Bortrioxyd mit Borfluorid beobachteten Volumenverhältnisse: Die Umsetzung wurde bei Temperaturen von  $259^\circ$  (siedender Diphenyläther)<sup>10)</sup> und  $340^\circ$  (siedendes Phenanthren) vorgenommen. Da das bei diesen Temperaturen nur in Frage kommende Jenaer Glas wegen seines Gehaltes an Bortrioxyd mit Borfluorid merklich reagiert, mußte als Material für das Reaktionsgefäß Quarz verwendet werden, der bei den genannten Temperaturen von Borfluorid nicht feststellbar angegriffen wird. Das Reaktionsgefäß (s. Abbild.) bestand aus dem unten kolbenförmig erweiterten Rohr A — Durchmesser des Mittelstückes 0.8 cm — von etwa 120 ccm Inhalt, das oben eine eingeschliffene Birne B zur Aufnahme des Bortrioxys besaß. Durch Drehen der Birne nach oben konnte die darin befindliche Substanz während des Versuches zur Umsetzung in das Reaktionsgefäß gebracht werden. Um das eingewogene Bortrioxyd quantitativ in das

<sup>10)</sup> Die Literaturangaben über den Siedepunkt des Diphenyläthers weichen etwas voneinander ab. Sie wurden hier nicht nachgeprüft.

Reaktionsgefäß befördern zu können, wurde es in festhaftender Form auf ein längliches Geflecht aus Platindraht gebracht. Zu diesem Zweck wurde eine konz. Borsäure-Lösung auf dem vorher gewogenen Platingeflecht zum Verdunsten gebracht und die dann anhaftende feste Borsäure im Vak. bei 200° zu Bortrioxyd (bis zur Gewichtskonstanz) entwässert. Bei C befand sich ein seitlicher Ansatz aus Capillarrohr, der das Reaktionsgefäß über eine Glasrohrleitung mit dem Borfluorid-EntwicklungsKolben, einer Hochvakuum-pumpe mit MacLeod-Manometer und einer Gasbürette (Quecksilber als



Sperrflüssigkeit) zum Ablesen der Volumenänderung verband. Die Verbindungsstücke der einzelnen Teile waren entweder miteinander verschmolzen oder eingeschliffen. Zum Einlaß und Absperren dienten einfache und Dreizeige-Hähne. Schmier- bzw. Dichtungsmittel war Ramsay-Fett „R“, die Schliffe wurden außerdem noch mit Siegelack gedichtet. Zur Konstanthaltung der Temperatur im Reaktionsgefäß wurde in dem Kolben D (aus Jenaer Glas) reines Diphenyloxid bzw. Phenanthren zum Sieden erhitzt. E war ein Luftkühler, F ein Verschluss, in dem als Sperrflüssigkeit Lipowitzsches Metall verwendet wurde. Um ein Platzen beim Erstarren des Metalls zu vermeiden, mußte das warme, flüssige Metall zuvor bei G abgelassen werden. Das Siedegefäß war zur Wärmeisolierung mit Asbestschnur umwickelt und gegen weitere Wärmeabstrahlung noch durch Asbestpappe abgedeckt. Da die Schliffe der Birne B und bei C während des Versuches warm wurden, so wurden sie, um einen Angriff von Borfluorid auf das Dichtungsmittel möglichst herabzusetzen, durch von Kühlwasser durchflossene Bleirohrschlangen gekühlt. Sämtliche Teile der Apparatur wurden im Verlaufe des Versuches auf konstanter Temperatur gehalten.

Die Durchführung der Versuche gestaltete sich folgendermaßen. Nachdem die Konstanz der Versuchstemperatur erreicht war, wurde auf etwa 0.03 mm Hg evakuiert. Der Verbindungshahn der ganz mit Quecksilber gefüllten Gasbürette war dabei geschlossen. Darauf wurden die Apparatur und zur Hälfte auch die nunmehr angeschlossene Gasbürette mit luftfreiem, reinem Borfluorid bis auf Atmosphärendruck (gleiche Höhe der Hg-Säule in Bürette und Niveauruhr) gefüllt. In der ersten Stunde trat, wohl wegen einer gewissen Reaktion des Borfluorids mit dem Fett der Schliffe und Hähne, eine kleine Volumenabnahme (etwa 2—3 ccm) ein, auch in der zweiten und mitunter auch noch in der dritten erfolgte eine weitere, doch wesentlich geringere Abnahme, dann aber blieb das Volumen über mehrere Stunden praktisch konstant, wie in besonderen Blindversuchen festgestellt wurde. Nach Einstellung auf Volumenkonstanz wurde durch Drehung der Birne B das Drahtgeflecht mit dem Bortrioxyd in die Erweiterung des Reaktionsgefäßes A fallen gelassen. Eine Volumenabnahme erfolgte hierbei nicht, und auch während der Verflüchtigung des gesamten Bortrioxys (bis auf die darin enthaltenen, gering-



fügigen Verunreinigungen) blieb das Volumen konstant. Erst dann trat eine langsame Abnahme ein, die ihre Ursache in der Diffusion des Boroxyfluorids zu den kalten oberen Teilen des Reaktionsrohres und der dort stattfindenden Zersetzung hat. Tatsächlich konnte an der Innenseite des gekühlten Schliffes der Birne B nach Beendigung des Versuches eine geringe Abscheidung des farblosen Zersetzungsproduktes beobachtet werden.

Als Beispiel seien die Volumenänderungen bei zwei Versuchen bei 259° und 340° angeführt.

Versuch bei 259° mit 11.2 mg B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Versuch bei 340° mit 12 mg B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Zeit in Min.	Ablesung a. d. Bürette in ccm	Zeit in Min.	Ablesung a. d. Bürette in ccm
0	12.9	0	11.0
30	11.1	30	9.5
60	10.5	60	8.7
120	10.3	120	8.9
150	9.9	150	8.4
165	10.0	180	8.4
180	10.1	210	8.2
225	10.1 (Beginn d. Reaktion	240	8.2 (Beginn d. Reaktion
230	mit B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	245	mit B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
285	10.1	270	8.2
315	10.0 (Ende d. Reaktion)	300	8.2
330	10.0	330	8.1 (Ende d. Reaktion)
360	9.2	345	8.1
		360	7.5

#### Umsetzung von Kaliummetaborat mit Borfluorid.

Diese und auch die im folgenden beschriebenen Umsetzungen wurden im Platinschiffchen im Platinrohr ausgeführt. Kaliummetaborat wurde durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen Kaliumcarbonat und Bortrioxyd vor dem Gebläse hergestellt und vor der Anwendung im Achatmörser fein gepulvert. Die Reaktionstemperatur betrug 450°, die Dauer des Überleitens von Borfluorid 75 Min. Bei Verwendung der Kühlkerze schied sich auf ihr die aus Boroxyfluorid entstehende feste Verbindung ab.

0.1843 g KBO<sub>2</sub>. Gef. 0.2825 g KBF<sub>4</sub>. Ber. 0.2833 g KBF<sub>4</sub>.

0.2391 g Stbst.: 0.1638 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

KBF<sub>4</sub>. Ber. K 31.05. Gef. K 30.74.

Eine Debye-Scherrer-Aufnahme des erhaltenen Kaliumfluoborates stimmte mit einer Vergleichsaufnahme von Kaliumfluoborat anderer Darstellung (natürlich der Modifikation, die man oberhalb des Umwandlungspunktes 276—280° erhält) überein.

#### Umsetzung von Kaliumcarbonat mit Borfluorid.

Über fein gepulvertes wasserfreies Kaliumcarbonat wurde bei 450° 1 Stde. Borfluorid geleitet.

0.1958 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Gef. 0.3582 g KBF<sub>4</sub>. Ber. 0.3568 g KBF<sub>4</sub>.

0.3062 g Stbst.: 0.2101 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

KBF<sub>4</sub>. Ber. K 31.05. Gef. K 30.79.

## Umsetzung von Kaliumnitrat mit Borfluorid.

Da die Umsetzung von Kaliumnitrat bei höherer Temperatur zu lebhaft unter Verspritzen von Substanz verläuft, wurde das gepulverte Nitrat mit Borfluorid zunächst 1 Stde. bei 220° und dann noch eine weitere Stde. bei 350° behandelt.

0.1231 g  $\text{KNO}_3$ . Gewichtszunahme bei 220° 0.0284 g und bei 350° noch 0.0024 g.  
 Gef. 0.1539 g  $\text{KBF}_4$ . Ber. 0.1533 g  $\text{KBF}_4$ .  
 0.1500 g Sbst.: 0.1036 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .  
 $\text{KBF}_4$ . Ber. K 31.05. Gef. K 30.99.

## Umsetzung von Lithiumcarbonat mit Borfluorid.

0.0961 g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  wurden mit Borfluorid 1 Stde. bei 300° behandelt. Es entstanden 0.2231 g eines geschmolzenen Produktes, das aus 96.2%  $\text{LiBF}_4$  und 3.8%  $\text{LiF}$  bestand; denn 0.2108 g dieses Produktes verloren beim Glühen 0.1467 g  $\text{BF}_3$  und hinterließen 0.0641 g  $\text{LiF}$ .

0.0641 g Sbst.: 0.1356 g  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ .  
 $\text{LiF}$ . Ber. Li 26.75. Gef. Li 26.71.

## Umsetzung von Borfluorid mit Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat.

Glatte Reaktion mit Calciumcarbonat trat nur bei dessen Verwendung in fein verteilter Form ein, wie es z. B. in dem nach Lawrence-Smith zur Silicatanalyse gebrauchten Präparat vorliegt. Die Reaktionstemperatur betrug 450°, die Dauer 1 $\frac{1}{4}$  Stdn. Das Reaktionsprodukt bestand aus reinem Calciumfluorid.

0.1177 g  $\text{CaCO}_3$ . Gef. 0.0926 g  $\text{CaF}_2$ . Ber. 0.0919 g  $\text{CaF}_2$ .  
 0.0919 g Sbst.: 0.1598 g  $\text{CaSO}_4$ .  
 $\text{CaF}_2$ . Ber. Ca 51.31. Gef. Ca 51.18.

Magnesiumcarbonat kam als fein gepulverter Magnesit zur Anwendung. Nach 1-stdg. Reaktion bei 450° war die Umsetzung zu 79% vor sich gegangen; das erhaltene Produkt enthielt daher neben Magnesiumfluorid noch etwas Carbonat, zeigte aber sonst alle Reaktionen von Magnesiumfluorid. Bor war darin nicht nachzuweisen.

0.1037 g  $\text{MgCO}_3$ . Gewichtsabnahme: Gef. 0.0214 g. Ber. 0.0271 g.

## Umsetzung von Borfluorid mit Calciumoxyd und Magnesiumoxyd.

Calciumoxyd reagierte sehr träge mit Borfluorid, am besten noch ein durch 2-stdg. Glühen von Calciumcarbonat (nach Lawrence-Smith) bei 1000° erhaltenes Präparat. 0.1481 g zeigten bei 450° nach 1 $\frac{1}{4}$ -stdg. Einwirkung von Borfluorid eine Gewichtszunahme von 0.0101 g statt der für den vollständigen Übergang in Fluorid berechneten von 0.0582 g. Es war also nur eine 17-proz. Umwandlung eingetreten.

Magnesiumoxyd wurde durch 2 $\frac{1}{2}$ -stdg. Glühen von Magnesit bei 1000° hergestellt und 1 Stde. bei 450° mit Borfluorid behandelt, wobei sich rund 85% zu Magnesiumfluorid umsetzten.

0.1188 g  $\text{MgO}$ . Gewichtszunahme: Gef. 0.0550 g. Ber. 0.0648 g.

Das Produkt war ausweislich seiner Reaktionen ein aus Oxyd und hauptsächlich Fluorid bestehendes Gemisch, in dem Bor nicht nachgewiesen werden konnte.