

Über eine feste Verbindung von Bor mit Wasserstoff.

Von **B. Reinitzer**,

k. k. Assistenten an der deutschen technischen Hochschule zu Prag.

(Aus dem Laboratorium des Prof. Dr. W. F. Gintl.)

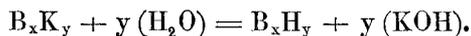
(Vorgelegt in der Sitzung am 14. October 1880.)

Berzelius hebt unter den Eigenschaften des amorphen Bors als besonders bemerkenswerth hervor, dass dasselbe im frisch bereiteten Zustande in nicht unbeträchtlicher Menge in Wasser löslich sei. Nachdem er die Darstellung dieses Elementes aus Borsäure und Borfluorkalium beschrieben hat, fährt er fort: „Das Bor wird auf diese Weise in Gestalt eines dunkelbräunlichen, etwas ins Grüne ziehenden Pulvers erhalten. Beim Auswaschen zeigt es gewöhnlich die Erscheinung, dass, nachdem die erste Flüssigkeit, welche nach den verschiedenen Operationsweisen entweder borsaures Kali oder Fluorkalium enthält, abgeschieden ist, die hierauf durchgehende Flüssigkeit sich zu färben anfängt, so dass endlich, wenn alles Salz weg ist, eine dunkelgelbe Auflösung durchs Filtrum geht. Diess ist eine Auflösung von Bor in Wasser. Man kann sie verhindern, wenn das Auswaschen mit einer verdünnten Salmiakauflösung und zuletzt zur Wegschaffung des Salmiaks mit Alkohol geschieht. Die Auflösung des Bors ist gelb, mit einem Stich ins Grüne. Wird sie mit Salmiakauflösung vermischt, so trübt sie sich und nach einer Weile fällt das Bor zu Boden. Wird sie zur Trockene verdampft, so hinterlässt sie das Bor als einen durchscheinenden, gelblichgrünen Überzug, der bei vollkommenem Austrocknen undurchsichtig wird, Sprünge bekommt, und zu einem gröblichen, dem des ungelösten Theiles des Bors vollkommen gleichenden Pulver zerfällt. Durch Erhitzen im luftleeren Raume oder in nicht Sauerstoff enthaltenden Gasarten verliert das Bor diese Art von Auflöslichkeit im Wasser. Diese Löslichkeit eines nicht gasförmigen und nicht flüchtigen Grundstoffes in Wasser ist bis jetzt eine dem Bor nur allein angehörige

Eigenschaft. Sie scheint auszuweisen, dass auch das Bor verschiedene allotropische Zustände hat, von denen einer entsteht, wenn sich das mit überschüssigem Kalium reducirte Bor mit einer Portion von diesem Überschuss verbindet, welche sich davon auf nassem Wege durch Oxydation auf Kosten des Wassers wieder abscheidet, und der andere eintritt, wenn man Bor für sich der Glühhitze aussetzt“.

Berzelius führt im weiteren Verlaufe seiner Beschreibung des Bors und seiner Verbindungen noch zwei weitere Eigenschaften an, welche seine Ansicht, dass das amorphe Bor in zwei allotropen Modificationen existire, zu bestätigen scheinen. Frisch dargestelltes, noch nicht erhitztes Bor zeigt eine geringere Dichte als concentrirte Schwefelsäure und schwimmt daher auf und in derselben. Wird das Bor aber in einer indifferenten Atmosphäre zum Weissglühen erhitzt, so wird es so kompakt, dass es in concentrirter Schwefelsäure untersinkt.

Nicht geglühtes amorphes Bor entzündet sich in einer Chloratmosphäre von selbst und verbrennt zu Borchlorid. Das geglühte Bor hat die Selbstentzündlichkeit verloren. Neuere Autoren scheinen der Ansicht zu sein, dass diese Verschiedenheit der Eigenschaften nur auf eine Ungleichheit der Dichte, auf eine Verschiedenheit des Grades der Vertheilung zurückzuführen sei, welche dadurch zu Stande kommt, dass das frisch dargestellte, hochgradig fein vertheilte Bor beim Erhitzen auf Weissgluth eine beginnende Sinterung erfährt, wodurch es kompakter und gegen Reagentien widerstandsfähiger wird als vorher. Diese Erklärung verdient wegen ihrer Einfachheit den Vorzug vor der Berzelius'schen; es ist indessen noch eine dritte Art der Auffassung dieser Verhältnisse möglich, welche mir ebensoviele Wahrscheinlichkeit für sich zu haben scheint wie die zweite. Es ist nämlich, wie schon Berzelius bemerkt, anzunehmen, dass bei der Reduction der Borsäure durch Kalium das im Entstehungszustande auftretende Bor wenigstens theilweise mit dem im Überschuss vorhandenen Kalium zu Borkalium sich vereinigt und dass das letztere beim Zusammenbringen der Reactionsmasse mit Wasser oder verdünnter Salzsäure sich zersetzt unter Bildung von Kaliumhydroxyd einerseits und einem festen Borwasserstoff andererseits.



Wenn man sich daran erinnert, dass die festen Wasserstoffverbindungen des Phosphors und Arsens unter ganz gleichen Verhältnissen entstehen, so wird man zugeben, dass diese Reaction viel Wahrscheinlichkeit für sich hat. Es ist daher naheliegend anzunehmen, dass das frisch bereitete amorphe Bor seine geringe Dichte so wie seine hohe Reactionsfähigkeit zum grossen Theil einer Beimengung von einem festen Borwasserstoff verdankt, und es erschien mir weiterhin sehr wahrscheinlich, dass auch die von Berzelius besonders hervorgehobene Löslichkeit des amorphen Bors in Wasser sich auf den festen Borwasserstoff bezieht. Falls sich diese letztere Vermuthung bestätigte, so war damit zugleich der Weg zur Trennung von dem bei derselben Reaction auftretenden amorphen Bor gefunden.

Ich versuchte nun zunächst Borkalium darzustellen durch Reduction von Borsäure mit Kalium. Durch zweimalige Krystallisation gereinigtes Borsäurehydrat wurde durch Einschmelzen und Glühen in Platingefässen in völlig farbloses, glasartiges Bortrioxyd verwandelt, dieses grob gepulvert und mit etwa der gleichen Gewichtsmenge von blankem, in platte Stücke geschnittenem Kalium gemengt, in einen geräumigen Tiegel aus Bessemerstahl eingetragen und das Gemenge mit einer Decke von geglühtem Kochsalz bedeckt. Nach dem Auflegen des Deckels wurde der Tiegel über einem grossen Ringbrenner nach und nach erhitzt, bis die Reaction eintrat. Mit der Steigerung der Temperatur muss man sehr vorsichtig sein, da die Reaction momentan eintritt, und bei zu hoher Temperatur so heftig wird, dass der Tiegelinhalt übersteigt. Nach völligem Erkalten wurde die grün-schwarze schlackige Reactionsmasse losgearbeitet, und in kleinen Portionen in eine grössere Menge von kaltem, mit Salzsäure stark angesäuertem Wasser eingetragen. Unter heftiger Wasserstoffentwicklung zerfällt die Schmelze unter Abscheidung eines grünlich schwarzbraunen Pulvers. Die Reaction der Flüssigkeit wurde während der Auflösung sauer erhalten. Der feste Rückstand wurde wiederholt durch Decantation und Filtration gewaschen. Sowie die Salze weggewaschen sind, beginnt sich das Filtrat zu färben. Man sieht indessen sofort, dass man es hiebei mit jenem eigenthümlichen, zwischen Auflösung und mechanischer Vertheilung stehenden Zustand zu thun hat, den bekanntlich viele Körper

unter denselben Verhältnissen zeigen.¹ Im auffallenden Lichte erscheint die Flüssigkeit schmutzig, dunkelgrün opalisirend. Im durchfallenden Lichte erscheint sie klar, braungelb. Selbst durch das Mikroskop lassen sich keine aufgeschwemmten festen Theilchen in ihr erkennen. Das Waschen kann tagelang fortgesetzt werden, ohne das man es dahin bringt, die Flüssigkeit klar durchlaufen zu sehen. Die Filtrate zeigen indessen ein nicht ganz gleiches Verhalten. Sie wurden in mehreren Partien getrennt aufgefangen. Die zuerst aufgesammelten waren viel intensiver gefärbt und zeigten auch nach längerem Stehen nur Spuren eines Absatzes. Beim nochmaligen Filtriren veränderten sie ihre Beschaffenheit nicht und hinterliessen auf dem Filter nahezu nichts. Die späteren Partien ergaben schon nach 24stündigem Stehen eine deutliche, wenn auch schwache Absatzbildung. Die Hauptmasse des Bors war am Filter verblieben. Die ersten Filtrate wurden nun auf dem Wasserbade concentrirt, und eine concentrirte Chlorcalciumlösung hinzugegossen. Nach wenigen Minuten wurde die Flüssigkeit farblos, während sich ein zarter, schleimiger, grünlichbrauner Niederschlag absonderte. Derselbe wurde abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen, zunächst über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur dann im Kohlensäurestrom bei 110° C. getrocknet.

In derselben Weise wurde nun auch die zweite Parthe der Filtrate verarbeitet, mit dem Unterschiede, dass das Trocknen bei 110° im Luftstrome stattfand. Ebenso wurde das feinste Pulver des am Filter verbliebenen Bors behandelt. Die drei Proben unterschieden sich schon äusserlich. Die aus dem ersten Filtrate gewonnene war ein grünschwarzes Pulver, das unter dem Mikroskop keine Spur von Krystallisation zeigte. Die aus den späteren Filtraten gewonnene Partie erschien olivengrüngrau. Unter dem Mikroskop zeigten sich Einmengungen von perlmutterglänzenden Schuppen. Die am Filter verbliebene Hauptmasse des Bors endlich (dritte Partie) stellte ein grünlichbraunes Pulver dar, das nach dem Trocknen unter dem Mikroskop dieselben schuppigen Einmengungen zeigte wie die zweite Partie. Diese Schuppen sind, wie

¹ Schwefel, wenn er durch Zersetzung wässeriger Lösungen von schwefeliger Säure mit Schwefelwasserstoff entsteht, oder Titansäurehydrat.

später gezeigt werden wird, krystallisirte Borsäure, entstanden durch Oxydation der Substanz während des Trocknens. Es wurde nun zum Behufe des Nachweises einer festen Borwasserstoffverbindung zunächst etwas von der dritten Partie, die zwar voraussichtlich am wenigsten von der gesuchten Verbindung enthielt, von welcher mir aber am meisten zur Verfügung stand, in die Kugel eines aus einer schwer schmelzbaren Glasröhre gefertigten Kölbchens gebracht, und das Ende der Glasröhre hierauf in eine feine Spitze ausgezogen. Die Kugel des Kölbchens wurde nun erwärmt und der Ausströmungsöffnung eine Flamme genähert. Bei einem gewissen Grade der Erwärmung trat plötzlich Erglühen des Inhaltes ein, und aus der Öffnung des Röhrechens traten Gase aus, die sich entzündeten und mit grünesäumter Flamme auch dann noch einige Secunden weiterbrannten, als die Flamme entfernt wurde. Dieser Versuch wurde mehrmals stets mit demselben Erfolg wiederholt. Es enthält also jedenfalls selbst das ausgewaschene amorphe Bor eine beträchtliche Quantität einer Borwasserstoffverbindung, und es war kaum daran zu zweifeln, dass die Waschwässer die Hauptmasse davon enthielten. Da von beiden Parteien nur geringe Mengen vorhanden waren, so wurde die Nachweisung mit der quantitativen Bestimmung verbunden. Die in Platinschiffchen befindlichen Proben wurden in einem für Elementaranalysen vorgerichteten, mit Kupferoxyd beschickten Rohre im Luft- und Sauerstoffstrom verbrannt. Die Erscheinung war hier ebenso deutlich wie bei dem qualitativen Versuche. Die Substanz erglühte an dem stärker erwärmten Ende des Schiffchens, ohne dass letzteres schon glühend geworden wäre, und dieses schwache Erglühen pflanzte sich ziemlich rasch gegen das andere Ende fort. Gleichzeitig erhob sich über dem in Zersetzung begriffenen Theile eine grünesäumte Flamme, die sich so rasch vergrößerte, dass sie den ganzen Querschnitt des Rohres erfüllte und ebenso wie das Erglühen fortschritt. In demselben Momente zeigte sich auch in dem vorgelegten Chlorcalciumrohre der thanartige Beschlag von dem bei der Verbrennung gebildeten Wasser. Nachdem das Erglühen und die Flammenerscheinung ihr Ende erreicht hatten, wurde Sauerstoff eingeleitet und das Bor stärker erhitzt. Nun erst beginnt das Bor unter Verbreitung eines blendend weissen Lichtes, aber ohne Flamme, zu verbrennen, wobei das Platin durch das

weissglühende Bor stark angegriffen wird. Der grössere Theil desselben bleibt dabei unverbrannt, da er durch gebildetes B_2O_3 eingehüllt wird. Durch Wägung des vorgelegten Chlorecalciumrohrs wurde nun die Menge des gebildeten Wassers bestimmt.

I. Partie, aus den ersten, wiederholt filtrirten Washwässern durch $CaCl_2$ gefällt, mit Alkohol gewaschen, bei $110^\circ C.$ im CO_2 Strom bis zu constantem Gewicht getrocknet.

$$0.0743 \text{ Grm. Substanz liefern } 0.0179 \text{ Grm. } H_2O \\ = 24.09 \% H_2O = 2.67 \% H.$$

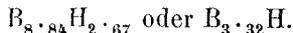
II. Partie, aus den späteren Washwässern ebenso gewonnen wie I. aber bei $110^\circ C.$ im Luftstrom getrocknet.

$$0.0899 \text{ Grm. Substanz liefern } 0.0190 \text{ Grm. } H_2O \\ = 22.24 \% H_2O = 2.35 \% H.$$

III. Partie, bestehend aus dem feinsten Theil des am Filter gebliebenen Bors bei $110^\circ C.$ im Luftstrom getrocknet.

$$0.2663 \text{ Grm. Substanz liefern } 0.0397 \text{ Grm. } H_2O \\ = 14.91 \% H_2O = 1.65 \% H.$$

Diese Resultate bestätigen zunächst die Richtigkeit der Vermuthung, dass die sogenannte Löslichkeit des Bors im Wasser sich eigentlich auf einen festen Borwasserstoff bezieht. Sie zeigen aber auch weiter, dass man es selbst in der ersten Partie mit keiner reinen Verbindung, mit keinem Individuum zu thun hat. Versucht man nämlich eine Formelberechnung, so erhält man



Nach dem Resultate der Analyse der zweiten Partie ist diess auch nicht zu erwarten, denn es ist aus derselben ersichtlich, dass je länger man wäscht, desto mehr von amorphem Bor mit dem Borwasserstoff durch das Filter geht. Da nun offenbar eine scharfe Grenze zwischen den beiden Stadien nicht besteht, so ist auch an eine exacte Trennung auf diesem Wege nicht zu denken. Man könnte der Ansicht sein, dass eine Reindarstellung der Borwasserstoffverbindung mit Rücksicht auf den Umstand möglich wäre, dass aus den Filtraten nach längerem Stehen das amorphe Bor sich absetzt, so dass also durch genügend langes Stehen und wiederholtes Filtriren der Washwässer endlich eine vollständige

Trennung möglich wäre. Es zeigt sich indessen, dass auch nach dieser Richtung keine Grenze existirt und dass die Absatzbildung, wenn sie auch immer schwächer wird, doch so lange fort dauert als die Flüssigkeit überhaupt noch gefärbt ist. Die Ursache dieser Erscheinung kann entweder die sein, dass auch die Borwasserstoffverbindung nicht in dem Zustande einer eigentlichen Lösung sich befindet und daher nach sehr langem (wochenlangem) Stehen sich doch absetzt, oder die Verbindung befindet sich wirklich in einem der Lösung verwandten Zustand, wird aber allmählig unter Wasserbildung und Borabscheidung oxydirt. Für den ersten Fall spricht der Umstand, dass die einmal trocken gewordene Verbindung von Wasser nicht mehr gelöst wird. Für die letztere Annahme spricht die von mir gemachte Beobachtung, dass selbst amorphes Bor, wenn es nur genügend fein vertheilt ist, schon beim Liegen an der Luft zu Borsäure oxydirt wird. Fein vertheiltes, vollkommen ausgewaschenes Bor, welches, zwischen zusammengefaltetem Filtrirpapier liegend, längere Zeit (8—10 Tage) der Luft ausgesetzt war, zeigte sich unter dem Mikroskope durchsetzt von schuppigen, perlmutterglänzenden Krystälchen, von denen es frisch bereitet nichts enthalten hatte.

Einige Filter, auf denen sich die Reste von sehr fein vertheiltem Bor, das durch viele Tage hindurch ununterbrochen gewaschen worden war, befanden, waren im zusammengefalteten Zustande ein Jahr lang aufgehoben worden. Nach dieser Zeit war beinahe die ganze innere Papierfläche, die früher grünlichbraungrau und matt erschien, mit einer stark flimmernden Schichte überzogen. Unter der Loupe löste sie sich in ein Aggregat dicht aneinanderliegender, perlmutterartig glänzender Krystalschuppen auf. Als ich ein solches Filter mit heissem Wasser extrahirte, verschwanden die Schuppen sofort und in der Flüssigkeit erhielt ich die unzweideutigsten Borsäurereactionen. Diese Verhältnisse machen es sehr wahrscheinlich, dass die in den Waschwässern befindliche Borwasserstoffverbindung einer langsamen Oxydation unter Borabscheidung unterliegt, welche Oxydation wahrscheinlich auch während des Trocknens ihren weiteren Verlauf nimmt, wenn dasselbe nicht in einer indifferenten Atmosphäre vorgenommen wird. Erwähnenswerth ist, dass die an der Borwasserstoffverbindung reichste Partie eine so eminente Oxydationsfähigkeit

zeigt, dass sie von concentrirter Salpetersäure unter Flammenerscheinung oxydirt wird. Aus dem Angeführten geht hervor, dass man durch Anwendung erhöhter Vorsichtsmassregeln auf dem beschriebenen Wege wohl zu wasserstoffreicheren Verbindungen wird gelangen können, dass aber dieses Resultat von keinem besonderen Werthe sein kann, da man zu Folge der Unvollkommenheit der Methode nicht entscheiden kann, ob man es bloss mit einer einzigen Verbindung, oder mit einem Gemenge einer solchen mit amorphem Bor, oder endlich mit einem Gemenge mehrerer Borwasserstoffverbindungen zu thun hat. Ein weiterer Fortschritt in dieser Frage dürfte erst dann möglich sein, wenn der gasförmige Borwasserstoff genau bekannt sein wird, und man diesen in derselben Weise wie den Phosphorwasserstoff oder Arsenwasserstoff zur Darstellung der festen Verbindung wird benützen können.
