

Über künstlichen Korund

von

Otto Hönigschmid.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1907.)

Im Jahre 1904 nahm K. A. Kühne¹ ein Patent für ein Verfahren zur Darstellung von Silicium und Bor in kristallinischer Form. Holleman² überprüfte das Verfahren, soweit es sich auf die Darstellung von Silicium bezieht und fand, daß dieses Element in sehr reinem Zustande erhalten werde. Ich selbst bediente mich der genannten Methode in etwas modifizierter Form zur Gewinnung von verschiedenen Metallsiliciden, die ich schon in früheren Mitteilungen beschrieben habe. Das Wesen des Verfahrens besteht darin, daß sauerstoffhaltige Verbindungen des Siliciums oder Bors durch Aluminium in Gegenwart von Schwefel reduziert werden, und zwar ohne äußere Wärmezufuhr.

Da bis heute reines Bor in kristallinischer Form noch nicht erhalten worden war, vielmehr alle Versuche, die darauf hinzielten, Borverbindungen mittels Aluminium bei sehr hoher Temperatur zu reduzieren und das entstehende Bor aus letzterem Metall kristallisieren zu lassen, stets nur Aluminiumboride, respektive kohlenstoff- und aluminiumhaltige Verbindungen des Bors geliefert hatten, so erschienen mir Zweifel an der Reinheit des Kühne'schen Bors berechtigt und ich unternahm deshalb eine Untersuchung desselben.

Nach Kühne's Patentvorschrift verfahren, erhielt ich tatsächlich ein farbloses Kristallpulver, welches sich gegen

¹ Kühne, Chem. Centralbl, I, 64 (1904); D. R. P. Ke. 12*i*, Nr. 147871.

² Holleman, R. T. Pays-Bas, 23, 381 (1904).

alle chemischen Reagentien als äußerst resistent erwies und eine über den Topas hinausgehende Härte besaß. Die Analyse des als Bor in kristallinischer Form angesehenen Produktes ergab nun, daß dasselbe keine Spur dieses Elementes enthalte und nichts anderes als künstlicher Korund, d. h. kristallisierte Tonerde sei.

Tonerde wurde zuerst von Ebelmen¹ auf künstlichem Wege in kristallinischer Form dargestellt. Ebelmen löste Tonerde in Borax bei hoher Temperatur auf, wobei sich der Borax verflüchtigte und die Tonerde kristallisiert zurückblieb. In jüngster Zeit hat nun Marcel Houdard² dieselben Tonerdekristalle beim Zusammenschmelzen von Aluminiumsulfid und -oxyd im elektrischen Ofen erhalten. Beim Kühne'schen Patentverfahren wird nun die verwendete Borverbindung durch Aluminium zu Bor reduziert, wobei Aluminiumoxyd entsteht, das sich seinerseits in dem gleichzeitig entstehenden Aluminiumsulfid auflöst und darin beim Erkalten der Schmelze kristallisiert. Das gebildete Bor wird in amorphem Zustande ausgeschieden.

Dieser künstliche Korund entsteht auch dann, wenn irgend ein Metalloxyd mittels Aluminium in Gegenwart von Schwefel reduziert wird. Für seine Bildung ist demnach die Gegenwart von Borverbindungen nicht wesentlich, es findet vielmehr derselbe Vorgang statt, den Marcel Houdard im elektrischen Ofen realisiert hat.

Experimentelles.

Zur Gewinnung des künstlichen Korunds wurde in folgender Weise verfahren: Ein Gemisch von

100 g geschmolzenem und pulverisiertem Borax,
100 g Aluminiumgries,
125 g Schwefelblumen

wurde mittels eines Zündgemisches, bestehend aus Bariumsuperoxyd und Magnesiumpulver (5:1), zur Entzündung gebracht.

¹ Ebelmen, *Ann. Ch. Ph.*, 33, 34 (1851).

² Houdard, *Thèse, Université, Paris 1907*, p. 26.

Das Thermitgemisch brennt sehr leicht ab und schmilzt zu einer dünnflüssigen weißglühenden Masse zusammen. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit verdünnter Ammoniaklösung behandelt, wodurch die lästige Entwicklung von Schwefelwasserstoff vermieden werden konnte. Das entstehende Tonerdehydrat kann leicht durch kalte verdünnte Salzsäure entfernt werden und es finden sich dann im Rückstande vereinzelt Aluminiumkugeln sowie ein farbloses Kristallmehl nebst einem amorphen braunen Pulver. Letzteres ist amorphes Bor, das durch Reduktion des Borax mittels Aluminium entstanden war. Die Metallkugeln wurden ausgelesen und separat behandelt, die farblosen Kristalle hingegen durch Schlemmen und Behandlung mit heißer konzentrierter Salpetersäure gereinigt. Letztere löst bekanntlich amorphes Bor in der Wärme leicht auf. Um etwa vorhandene Kieselsäure, die aus der Tiegelwandung in die Schmelze gelangt sein konnte, zu entfernen, wurde das gereinigte Produkt noch mit konzentrierter Flußsäure ausgekocht, sodann gründlich gewaschen und getrocknet.

Gegen alle anorganischen Säuren erwies es sich als ganz indifferent, selbst gegen Salpeter-Flußsäure sowie auch gegen Alkalilösungen in höchster Konzentration. Schmelzendes Ätznatron wirkte ähnlich wie ein Gemisch von Soda und Salpeter bei Rotglut nur äußerst langsam ein. Nur geschmolzenes primäres Kaliumsulfat zersetzte die Kristalle spielend leicht. Diese Auflösungsmethode wurde auch zum Zwecke der quantitativen Analyse angewendet. Letztere ergab, daß reiner, künstlicher Korund vorliege.

Viel zu hart, um in einer Achatreibschale gerieben zu werden, mußten die Kristalle in einer Stahlschale gepulvert werden, wobei ein durch abgeriebenes Eisen schwarz gefärbtes feines Pulver erhalten wurde. Durch Waschen mit konzentrierter Salzsäure wurde es nahezu weiß und die später ausgeführte Analyse ergab die Abwesenheit jeder Spur von Eisen. Die feine Verteilung, in welcher es so erhalten wurde, verminderte keineswegs die Widerstandsfähigkeit des Korunds gegen die oben genannten chemischen Agentien, ja selbst Chlor blieb bei heller Rotglut ganz ohne Einwirkung auf dasselbe.

Physikalische Eigenschaften. Dr. A. Gareiss, dem ich auch an dieser Stelle danke, war so liebenswürdig, die farblosen Kristalle einer kristallographischen Untersuchung zu unterziehen und sendet mir folgenden Befund:

»Die mikroskopischen Kriställchen zeigen die Kombination eines Rhomboeders mit der Basis und sind bald isometrisch, bald tafelig nach oR ausgebildet. Die Messung eines Rhombenwinkels an der Polecke gab eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit einem solchen am Grundrhomboeder von Korund. Der optische Charakter der Kriställchen ist, wie bei diesem Mineral, negativ.«

»Topas wird von ihnen leicht geritzt.«

Das spezifische Gewicht, bezogen auf Wasser von 24°C ., ist gleich $3 \cdot 95$.

Analyse: Zur Analyse wurde die feingepulverte Substanz mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen und die Schmelze in Wasser gelöst. Es hinterblieb kein Rückstand, was darauf hinweist, daß die Kristalle frei von Silicium waren. Die qualitative Untersuchung ergab die Abwesenheit jeder Spur Bor, hingegen die Anwesenheit großer Mengen von Aluminium. Letzteres wurde durch Fällung mit Ammoniak und Glühen des so erhaltenen Oxydhydrates in gewöhnlicher Weise bestimmt.

Die Analyse ergab:

$0 \cdot 2064 \text{ g}$ Substanz gaben $0 \cdot 2084 \text{ g}$ Al_2O_3 .

$0 \cdot 1525 \text{ g}$ Substanz gaben $0 \cdot 1500 \text{ g}$ Al_2O_3 .

Das Resultat der Analyse sowie die kristallographische Untersuchung ergeben, daß das untersuchte Produkt künstlicher Korund, d. h. in Rhomboedern kristallisierte Tonerde sei.

Die in dem geschmolzenen Aluminiumsulfid sporadisch verteilten Aluminiumkugeln wurden nun einer separaten Untersuchung unterzogen. Beim Auflösen des Metalls in verdünnter Salzsäure hinterblieben schwarzgraue, sehr harte Kristalle, die sich allmählich in kochender konzentrierter Salpetersäure auflösen, sonst aber gegen chemische Reagentien äußerst resistent sind. Schmelzendes Kaliumbisulfat zersetzt sie sehr leicht. Die Schmelze löst sich ohne Rückstand in Wasser und die klare Lösung gibt mit Ammoniak einen starken Nieder-

schlag von Tonerdehydrat. Anwesenheit von Bor konnte leicht durch die grüne Flammenfärbung nachgewiesen werden. Es liegt offenbar eines der Aluminiumboride vor, von denen zwei schon in der Literatur beschrieben werden. Ich behalte mir die nähere Untersuchung dieses Körpers für einen späteren Zeitpunkt vor. Jedenfalls konnte reines kristallisiertes Bor weder in dem geschmolzenen Aluminiumsulfid noch in den spärlich vorhandenen Aluminiumkugeln nachgewiesen werden.

Zusammenfassung.

Das Kühne'sche Patent zur Darstellung von kristallisiertem Bor, dadurch gekennzeichnet, daß Gemenge von Borverbindungen mit Aluminium und Schwefel zur Entzündung gebracht werden, liefert neben beträchtlichen Mengen an amorphem Bor, als Hauptprodukt der Reaktion, kristallisierte Tonerde, d. h. künstlichen Korund, als Nebenprodukt geringe Mengen von kristallisierten Aluminiumboriden, deren nähere Untersuchung noch aussteht. Keineswegs entsteht aber, wie es die Patentbeschreibung besagt, die bereits Aufnahme in Handbücher¹ gefunden hat, Bor in kristallinischer Form.

¹ Abegg R., Handbuch der anorg. Chemie, 3. Bd., I, 17.