Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium
zu Jena.

(Eingelaufen den 22. Juli 1888.)

Beiträge zur Kenntnifs der Valenz des Bors;
von Dr. Richard Lorenz.*Einleitung.*

Das Bor, welches im Jahre 1808 von Gay Lussac und Thenard entdeckt wurde, galt bis zum Jahre 1876 als ein dreiwerthiges Element. In dieser Zeit entdeckte Frankland *) eine metallorganische Verbindung, das Dibormono-äthylpentäthylat, in welcher er fünfwerthiges Bor annehmen zu müssen glaubte.

Ein anderer Vertreter der Fünfwerthigkeit des Bors ist C. Counciler, der in einer ausführlichen Arbeit „Beiträge zur Kenntnifs der Borverbindungen“ **) alle Verbindungen, in denen man fünfwerthiges Bor annehmen kann, ausführlich zusammengestellt und selbst eine ganze Reihe von Versuchen in dieser Hinsicht unternommen hat. Dieselben führten ihn zwar zu einer Anzahl neuer borhaltigen organischen Verbindungen, doch giebt er selbst zu, daß „alle diese Körper die Fünfwerthigkeit des Bors nicht bestätigen.“

Nur eine Verbindung fand er, als Nebenproduct bei der Darstellung von Borchlorid nach der Oerstedt'schen Methode aus Borsäure und Kohle im Chlorstrom, die er Boroxyltrichlorid nennt. Derselben kommt seiner Ansicht nach die

*) Proc. of R. Soc. **25**, N. **132**, 165.**) Journ. f. prakt. Chem. N. F. **18**, 371. Hier wird die Fünfwerthigkeit des Bors meines Wissens zum erstenmale mit aller Entschiedenheit vertreten.

Formel BOCl_3 zu, „bei deren Constitution der Rest der unterchlorigen Säure ausgeschlossen ist vermöge der hohen Temperatur der Bildung.“ Sonach ist in dieser Verbindung das Bor als fünfwerthiges Element zu betrachten.

Dieser Körper ist es auch, auf Grund dessen man angefangen hat die Fünfwerthigkeit des Bors in neuerer Zeit allgemeiner anzunehmen, wie dies u. a. auch von Michaelis und Becker geschehen ist, die in ihrer Arbeit „über Monophenylborchlorid und die Valenz des Bors“ *) das Boroxyltrichlorid und die oben erwähnte Frankland'sche Verbindung als Stützen für die Annahme der Fünfwerthigkeit des Bors bezeichnen.

Die andern Verbindungen, welche Counciller in seiner Arbeit erwähnt**), sind weder von den Darstellern derselben

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1880) **13**, 58.

**) Diese Verbindungen sind :

- a) *Die Borfluorwasserstoffsäuren und deren Derivate.*
- b) *Die Verbindung* $\text{BCl}_3 \cdot \text{NOCl}$. Geuther, Journ. f. prakt. Chem. **8**, 357.
- c) *Die Doppelverbindung von Borchlorid und Chlorcyan.* Berzelius, Pogg. Ann. **2**, 148.
- d) *Die Verbindungen* $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN} \cdot \text{BCl}_3$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN} \cdot \text{BBr}_3$. Gautier, Compt. rend. **63**, 920; diese Annalen **109**, 80.
- e) *Die Doppelverbindung von Borchlorid und Cyanwasserstoff.* Martius, diese Annalen **109**, 80; Jahresber. f. Chem. f. 1858, 71.

Diese Verbindungen erklären sich daraus, dafs der dreiwerthige Stickstoff in fünfwerthigen übergeht, z. B.

- f) Die von Kuhlmann erwähnten aber nicht untersuchten Doppelverbindungen, welche Fluorbor bilden soll bei der Einwirkung auf Stickoxyd, salpetriger Säure, untersalpetriger Säure und Salpetersäure. Diese Annalen **39**, 320.
- g) Fluorbor mit ein, zwei und drei Mischungsgewichten Ammoniak. J. Davy, Phil. trans. 1812, 320.

als Abkömmlinge eines fünfwerthigen Bors angesehen worden, noch ist die Nothwendigkeit einer solchen Annahme vorhanden, da sie sich alle auch ohne dieselbe ungezwungen und als Analoga anderer Verbindungen erklären lassen.

Da also das Boroxytrichlorid den Hauptstützpunkt für die Fünfwerthigkeit des Bors bildet, so war es wichtig, dasselbe einer neuen eingehenden Untersuchung zu unterwerfen. Im Jahre 1881 hatten sich A. Michaelis und P. Becker *), wenn auch auf einem andern Wege, doch vergebens bemüht, dasselbe ebenfalls zu erhalten.

Ich beschlofs daher, den Councley'schen Versuch zu wiederholen und die Bedingungen festzustellen, unter welchen das Boroxytrichlorid entsteht, da Councley dasselbe nur als zufälliges Nebenproduct bei der Bereitung von Borchlorid erhalten hatte, ohne dafs man, wie er sagt, die näheren Umstände der Entstehung desselben angeben könne.

An eine genaue Nachahmung der Councley'schen Versuche war jedoch nicht zu denken, da sein Bericht über die Art und Weise seiner Darstellung des Borchlorides nicht genügend ausführlich abgefaßt ist, was um so bedauerlicher, als in der Literatur nur wenige Fälle von Darstellung des Borchlorids nach der Oerstedt'schen Methode verzeichnet sind.

Der wesentlichste Gedanke, der mich hierbei leitete, war,

Diese Verbindungen sind analog den Vereinigungen der Metallchloride mit Ammoniak zu betrachten.

h) *Bormethyl mit Ammoniak.* $\text{NH}_3 + \text{B}(\text{CH}_3)_3$. Frankland, Lond. R. Soc. Proc. **10**, 568; diese Annalen **115**, 319.

Boräthyl mit Ammoniak. $\text{NH}_3 + \text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Frankland, Lond. R. Soc. Proc. **12**, 123; diese Annalen **124**, 129.

Diese Verbindungen sind aufzufassen als :

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1881) **14**, 914.

dafs man vor allen Dingen bei der Darstellung des Borchlorids nach der Oerstedt'schen Methode jede, auch die geringste Spur von Wasser vermeiden müsse, da das Borchlorid, wie bekannt, von Wasser äufserst leicht zersetzt wird. Es liegt somit die Vermuthung nahe, dafs, wenn nur wenig Wasser vorhanden ist, die äufserst fein vertheilt ausgeschiedene Borsäure sich lösen könnte und dafs daher leicht bei dieser Art der Untersuchung Irrthümer entstehen können, welche auf blos physikalische Ursachen zurückzuführen sind.

Einen weiteren Anhaltspunkt, die näheren Umstände der Entstehung des Boroxyltrichlorids zu ermitteln, gab mir die Bemerkung Councilers: „meist erhielt ich es (das Boroxyltrichlorid), wenn ich mit wenig Kohle gemengtes Borsäureanhydrid in einem nicht zu langsamen Chlorstrome erhitzte.“

Es handelte sich also darum, Borsäure und Kohle in verschiedenen Mischungsgewichtsverhältnissen im Chlorstrome zu erhitzen, was bei den folgenden Experimenten auch durchgeführt worden ist.

Zur Darstellung von *Borsäureanhydrid* wurde reine käufliche Borsäure in einer Platinschale erst über dem Bunsenbrenner, dann über dem Gasgebläse so lange geschmolzen, bis keine Blasen in derselben mehr aufstiegen, hierauf liefs man erkalten, wobei das Borsäureanhydrid sich beträchtlich zusammenzieht und von der Schale abspringt. Die hierbei entstandenen Stücke glasiger Borsäure wurden in einem Präparatengläse gesammelt und hierauf in einem Porcellanmörser rasch gepulvert. Dieses Pulver wurde mit fein zerriebener, vorher mit Salzsäure ausgekochter, gewaschener und vor ihrer Verwendung frisch ausgeglühter Holzkohle vorläufig in dem auf Kohlensäure berechneten Verhältnisse gemischt.

Zunächst wurde diese Mischung zur Vertreibung etwa noch vorhandener Feuchtigkeit in einem Rohre aus schwer-

schmelzbarem Glase im trockenen Kohlensäuregasstrom ausgeglüht, um dann erst im Chlorstrome behandelt zu werden.

Hierbei zeigte sich jedoch, nachdem das Rohr Rothgluth erreicht hatte, dafs die Borsäure noch keineswegs vollkommen entwässert war. Dieselbe blähte sich auf und verursachte ein Zerspringen des Rohres.

Zunächst versuchte ich nun die völlige Entwässerung in der Weise zu erreichen, dafs ich Borsäure in kleineren Partien in einem Platintiegel über dem Gasgebläse schmolz und auf ein Platinblech ausgofs. Die so erhaltene glasartige Masse trübt sich jedoch nach drei bis vier Minuten unter Wasseraufnahme und giebt, auch wenn sie in noch glashellem Zustande in einem heifsen Mörser rasch gepulvert und in ein kleines trockenes Proberöhrchen gebracht wird, schon über geringem Feuer unter Aufblähen wesentliche Mengen von Wasser ab.

Da das beobachtete Wasser einerseits davon herrühren konnte, dafs die Borsäure unter den angegebenen Umständen noch nicht ganz wasserfrei geworden war, andererseits davon, dafs dieselbe beim Abkühlen und Pulvern rasch gröfsere Mengen Feuchtigkeit anzieht, so wurde eine gröfsere Quantität schon geschmolzener Borsäure in einen etwas gröfseren Platintiegel gebracht, der in einem Bett aus Magnesia usta in einen hessischen Tiegel gestellt und im Windofen einem vierstündigen heftigen Kohlenfeuer ausgesetzt wurde, bis der hessische Tiegel Weifsglühhitze erreicht hatte. Nach dem Erkalten befand sich in dem Platintiegel ein vollkommen durchsichtiges homogenes Glas, ohne jede Blase, so dafs der Boden des Platintiegels wie unbedeckt hindurchglänzte. Diese Masse wurde nun vor dem Gasgebläse wieder erweicht und ausgegossen. Sie erwies sich leichtflüssiger als die früheren Ausgüsse. Eine kleine Probe dieser so gewonnenen glasigen Borsäure in einem heifsen Mörser rasch gepulvert und sofort

in ein kleines Proberöhrchen gebracht, blähte sich aber ebenfalls auf, während ein nicht gepulvertes ganzes Stück derselben in dem Proberöhrchen ohne aufzublähen ruhig schmolz und kein Wasser abgab. Hiermit war also der Beweis erbracht, daß wasserfreie Borsäure ein außerordentlich hygroskopischer Körper ist, der schon während des Pulverns auch in einem heißen Mörser viel Wasser anzieht.

Um das auch quantitativ nachzuweisen, wurden kleine Stückchen der so gewonnenen glasigen Borsäure rasch in einem äußerst heißen Mörser gepulvert, schnell auf ein gewogenes Uhrglas gebracht, gewogen und über Wasser unter eine Glocke gestellt und von Zeit zu Zeit die Gewichtszunahme bestimmt.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate dieser Bestimmungen :

Wasseranziehung entwässerter Borsäure.

1887 December	Zeit der Wägung	Gewicht	Differenz in 30 Minuten
8.	10 ^h 50	0,4359	+
	11 ^h 20	0,4449	0,0090
	11 ^h 50	0,4561	0,0112
	12 ^h 20	0,4642	0,0081
	2 ^h 50	0,5097	0,0091
	3 ^h 50	0,5267	0,0085
9.	10 ^h 50	0,7347	0,0054
			bedeutende Volumvergrößerung
10.	10 ^h 50	0,7622	0,0005
12.	10 ^h 50	0,7622	0,0000

Da das Gewicht der Substanz zuletzt vollkommen constant war und das aufgenommene Wasser sich zum ursprünglichen Gewicht nahezu wie 3 : 1 verhält, so war anzunehmen, daß sich das Borsäureanhydrid in Trihydroxylborsäure umgewandelt hatte. Für die Bildung von $B(OH)_3$ aus B_2O_3

unter Aufnahme von 3 Mgt. Wasser berechnen sich 77,0 pC. H_2O , thatsächlich aufgenommen wurden 75,1 pC. H_2O , Differenz 1,9 pC. H_2O .

Daraus geht hervor, daß das Borsäureanhydrid während des Pulverns im heißen Mörser, das höchstens eine Minute dauerte, bereits 1,9 pC. Wasser angezogen hatte.

Nach diesen Erfahrungen mußte die Anwendung von *gepulverter* Borsäure zur Darstellung von Borchlorid aufgegeben werden. Um aber doch ein möglichst inniges Gemisch von Borsäure und Kohle zu erhalten, wurde gepulverte Borsäure mit der berechneten Menge Kohle gemischt und im Platintiegel über dem Gebläse entwässert. Die Schmelze löste sich leicht von dem Tiegel los, wurde rasch in Stücke gepocht und unter einen Exsiccator bis zur Verwendung gestellt. Sie erwies sich als eine coaksartig aussehende Masse, die beim Erhitzen ohne Wasser abzugeben ruhig schmilzt *).

Versuche Boroxylrichlorid darzustellen.

Das nach oben angegebener Methode bereitete Gemisch von wasserfreier Borsäure und Kohle wurde nun in einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glase zunächst im trockenen Kohlensäuregasstrom geschmolzen. Es floß ruhig und entwickelte nur Spuren von Wasser, welches vollständig ausgetrieben wurde. Hierauf wurde eine vollkommen trockene Vorlage mit dem Rohre luftdicht verbunden und mit einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz umgeben; nun wurde Chlor übergeleitet. Als bald begann sich ein Nebel zu er-

*) Nach häufigen Wiederholungen dieser Operation in demselben Platintiegel verwandelte sich hauptsächlich dessen Boden nach und nach vollständig in ein krystallinisches, hell silberglänzendes, sehr brüchiges Gefüge. Descotils (Ann. chim. phys. **67**, 88) machte beim Zusammenschmelzen von Borax, Platin und Kohle eine ähnliche Beobachtung.

zeugen und in der Vorlage eine Flüssigkeit zu verdichten. Diese Operation wurde so lange fortgesetzt, bis in der Vorlage die grüne Farbe des Chlors zu sehen war.

Nach dieser Methode wurden mehrere Versuchsreihen angestellt, die sich durch das Verhältniß der angewandten Kohle zu Borsäure unterscheiden.

Dieselben sind :

Nummer der Ver- suchs- reihe	wasserfreie Borsäure	Kohle	
I.	4 Gew.-Th.	: 1 Gew.-Th.	entspr. $2 \text{ B}_2\text{O}_3 + 3 \text{ C} + 12 \text{ Cl}$ $= 4 \text{ BCl}_3 + 3 \text{ CO}_2$.
II.	4 "	: 1,5 "	" "
III.	4 "	: 1,75 "	" $4 \text{ B}_2\text{O}_3 + 9 \text{ C} + 24 \text{ Cl}$ $= 8 \text{ BCl}_3 + 6 \text{ CO} + 3 \text{ CO}_2$.
IV.	4 "	: 2 "	" $\text{B}_2\text{O}_3 + 3 \text{ C} + 6 \text{ Cl}$ $= 2 \text{ BCl}_3 + 3 \text{ CO}$.

Im Folgenden werde ich die Versuche nach dieser Tabelle benennen.

In der Vorlage condensirte sich, wenn gut gekühlt wurde und der Chlorstrom nicht zu rasch ging, eine gelbliche bis braune Flüssigkeit, zuweilen schwammen darin Flocken von Eisenchlorid, welche sich aber leicht und vollständig zu Boden setzten. Die Flüssigkeit wurde in ein sorgfältigst getrocknetes, kaltes Destillirkölbchen gegossen; sie raucht an der Luft außerordentlich stark und begann in dem Kölbchen gewöhnlich schon freiwillig zu sieden, wobei das in der großen Kälte absorbirte Chlor entwich. Die Flüssigkeit wurde nun aus dem Wasserbade überdestillirt. Sie erwies sich, wie eine qualitative Analyse zeigte, als reines Borchlorid, dem etwas freies Chlor durch Absorption beigemischt war, und wurde deshalb in Röhren über Quecksilber eingeschlossen, wodurch es chlorfrei wurde. Bei Versuch IV, bei dem sie bereits bei 0° zu sieden begann, nahm ich einen Geruch nach Kohlenoxychlorid wahr.

Der Siedepunkt lag der Hauptmenge nach gewöhnlich zwischen 17 und 19°; es gingen jedoch meist auch früher beträchtliche Mengen über.

Bei 20° begann sich der Inhalt des Kölbchens zu trüben und allmählich verwandelte er sich in eine weißlich gelatinöse Masse, die bei 24° fest wurde.

Diese Vorgänge sind, wie sie bei den verschiedenen Versuchen beobachtet wurden, in nachstehender Tabelle zusammengestellt *).

Bezeichnung des Versuches	Siede-Anfang	Siedepunkt (Hauptmenge)	Beginn der Trübung (gelatinös gelb- lich weiß)	Erstarrung (weiß)
I c.		10°	20	
II a.	16°	17 bis 20°		24
II b.		18,5°		
III a.		16 bis 17,5°	22 bis 24°	25
III b.	14 bis 17°	12 " 13°	22 " 23°	25
III c.		17,5°		28,5
IV.		10°	22	24

Hierauf wurde die Temperatur des Wasserbades und im Kölbchen auf 100° gesteigert und hier so lange gelassen, bis kein Tropfen Borchlorid mehr überging. Nun wurde in das Destillirkölbchen statt des Thermometers ein Rohr eingeschoben, welches bis nahe an die feste Substanz herabreichte und durch das ein Strom trockener Kohlensäure bei 100° hindurch geleitet wurde und zwar so lange, bis keine Spur von Rauch mehr aus dem Destillirrohre herauskam, und bis somit jedes freie Borchlorid ausgetrieben war. Nun wurde das Kölbchen sorgfältig verschlossen unter einer Glocke über Schwefelsäure aufbewahrt.

In dem Kölbchen befand sich eine lockere, faserige, man

*) Die kleinen Buchstaben neben den römischen Zahlen, welche die Versuchsreihe bezeichnen, bedeuten die Nummer des Versuches innerhalb der Reihen.

könnte sagen papierweisse Masse, welche an der Luft erst nach längerer Zeit zu rauchen begann.

Brachte man ein Theilchen davon in ein kleines Glühröhrchen und erhitze über freier Flamme, so blähte sich dasselbe unter Entwicklung von Dämpfen auf und schmolz dann zu glasiger Borsäure. Die Dämpfe rauchten an der Luft, reagirten sauer und rochen nach Salzsäuregas. Die Substanz löst sich unter Erwärmen in Wasser.

Außerdem hatte sich aber in dem Glühröhrchen ein weisses nadelförmiges Sublimat gebildet, das sich zum Unterschiede von dem anderen Inhalt des Röhrchens weder in Wasser noch in Ammoniakflüssigkeit löste; dasselbe liefs sich leicht sublimiren und hatte den specifischen Geruch nach Julin's Chlorkohlenstoff *).

Die auf diese Art im Destillirkölbchen gebliebenen Producte wurden quantitativ analysirt. Zur Chlorbestimmung wurde die Substanz in Wasser gelöst, mit Salpetersäure angesäuert und das Chlor als Chlorsilber gefällt **); für die Borsäurebestimmung wurde die Substanz in einem kleinen Glasröhrchen durch Glühen über freiem Feuer zersetzt und die zurückbleibende glasige Borsäure gewogen.

Ic. 0,0788 g Substanz ergaben 0,0522 Borsäureanhydrid = 66,2 pC. B_2O_3 .

IIb. 0,1409 g Substanz mit 4,3 pC. C_6Cl_6 = 0,1348 g reine Substanz ergaben 0,0955 Chlorsilber, entspr. 0,0236 Chlor = 17,5 pC. Chlor ***).

*) Herr Geh. Hofrath A. Geuther theilte mir freundlichst mit, dafs auch er die Bildung des Perchlorbenzols bei analogen Einwirkungen beobachtet hat.

**) Waren hierbei wesentliche Mengen von Perchlorbenzol ungelöst geblieben, so wurden dieselben abfiltrirt und gewogen. Der Gehalt an Perchlorbenzol wurde hierauf von der ursprünglichen Substanzmenge abgezogen. Nach demselben Gehalte wurde auch bei der Borsäurebestimmung die ursprüngliche Substanzmenge corrigirt.

***) Nachträglich nach den Gehalten an Perchlorbenzol von IIIb. und IIIc. corrigirt.

- 0,0710 g Substanz mit 4,3 pC. C_6Cl_6 = 0,0680 g reine Substanz ergaben 0,0559 Borsäureanhydrid = 82,2 pC. B_2O_3 *).
- III a. 0,0860 g Substanz mit 4,3 pC. C_6Cl_6 = 0,0823 g reine Substanz ergaben 0,0679 Borsäureanhydrid = 82,5 pC. B_2O_3 *).
- III b. 0,5485 g Substanz ergaben 0,0230 C_6Cl_6 = 4,2 pC. C_6Cl_6 und 0,4296 g Chlorsilber, entspr. 0,1062 Chlor, für (corr.) 0,5255 g reine Substanz = 20,2 pC. Chlor.
- 0,1129 g Substanz mit 4,2 pC. C_6Cl_6 = 0,1082 g reine Substanz ergaben 0,0841 Borsäureanhydrid = 77,8 pC. B_2O_3 .
- III c. 0,3220 g Substanz ergaben 0,0145 C_6Cl_6 = 4,5 pC. C_6Cl_6 und 0,2925 g Chlorsilber, entspr. 0,0723' Chlor, für (corr.) 0,3075 g reine Substanz = 23,5 pC. Chlor.
- 0,1465 g Substanz mit 4,5 pC. C_6Cl_6 = 0,1399 g reine Substanz ergaben 0,1025 Borsäureanhydrid = 74,8 pC. B_2O_3 .
- III d. 0,2331 g Substanz ergaben 0,0050 C_6Cl_6 = 2,1 pC. C_6Cl_6 und 0,2275 g Chlorsilber, entspr. 0,0563 Chlor, für (corr.) 0,2281 g reine Substanz = 24,6 pC. Chlor.
- IV. 0,3245 g Substanz ergaben 0,2552 Chlorsilber, entspr. 0,0631 Chlor = 19,5 pC. Chlor.
- 0,1060 g Substanz ergaben 0,0830 Borsäureanhydrid = 78,3 pC. B_2O_3 .

Ich stelle die gefundenen analytischen Resultate mit den für das Counciler'sche Boroxytrichlorid berechneten zusammen **) :

*) Nachträglich nach den Gehalten an Perchlorbenzol von III b. und III c. corrigirt.

**) Im Anschlusse an diese Zusammenstellung sei noch bemerkt, daß es mir nur in den beiden fehlenden Fällen Ia. und Ib. nicht gelang eine Substanz zu erhalten. Da sich einerseits in Folge des zu raschen Chlorstromes überhaupt nichts condensirte, andererseits aber die Versuche I. noch die besondere Schwierigkeiten bieten, daß in Folge des großen Ueberschusses von Borsäure die Kohle alsbald von derselben, wenn sie geschmolzen ist, umzogen wird und sodann eine Berührung des Chlors mit der Kohle nicht mehr stattfindet. Ich habe deshalb noch nachträglich den Versuch Ic. angestellt, um zu beweisen, daß man die Substanz auch in

	Berechnet für						
	$\text{BOCl}_3 = \text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{O} + 3[\text{B} + \text{Cl}_3]$						
<i>Chlor</i>	79,8						
<i>Borsäureanhydrid</i>	10,5.						
	Gefunden						
	I c.	II b.	III a.	III b.	III c.	III d.	IV.
<i>Chlor</i>	—	17,5	—	20,2	23,5	24,2	19,5
<i>Borsäureanhydrid</i>	66,2	82,2	82,5	77,8	74,8	—	78,3.

Das Boroxetylchlorid müßte sich nach der von mir angewandten analytischen Methode, den Gehalt an Borsäure zu bestimmen, nach der Gleichung umsetzen :

Obige Versuche ergaben also, daß unter keinen Umständen ein, wie Counciler behauptet, nach der Formel BOCl_3 zusammengesetzter Körper entsteht !

Hingegen bildete sich unter allen Verhältnissen regelmäßig ein Körper, der allerdings aus Bor, Sauerstoff und Chlor zusammengesetzt ist und also ein Boroxylchlorid darstellt. Auf die Bildung dieses Körpers haben die verschieden angewandten Verhältnisse zwischen Borsäure und Kohle keinen Einfluß gehabt, da die gefundenen analytischen Resultate mit denselben in keinem Zusammenhange stehen, auch bildete sich derselbe ohne die Mitwirkung von Feuchtigkeit.

Die gefundenen analytischen Resultate legen die Annahme nahe, daß das vermeintliche Boroxylchlorid vielleicht nur ein Gemisch von Borchlorid und Borsäure ist, da die Zahlen unter einander nicht sehr genau übereinstimmen. Es könnte dies aber, da Feuchtigkeit ausgeschlossen ist, nur dann der Fall sein, wenn das Borsäureanhydrid bei der hohen

diesem Falle erhalten kann, habe aber sehr große Mengen Material und einen nicht zu raschen Chlorstrom angewandt. — Das erhaltene Product von II a. wurde zur qualitativen Analyse verwendet.

Temperatur etwa unter Beihülfe des Chlorstromes flüchtig wäre. Nach Bloxam^{*)} verflüchtigt sich jedoch das Bortrioxyd ohne Mitwirkung eines Gasstromes auch bei Hellrothgluth noch so gut wie gar nicht, vielmehr nach Ebelmann^{**)} erst in der Hitze des Porcellanofens.

Um mich aber dennoch davon zu überzeugen, ob unter den Umständen, unter welchen ich meine Versuche ausgeführt hatte, Borsäureanhydrid durch Sublimation in die Vorlage gelangen konnte oder nicht, stellte ich noch einmal einen Versuch in ganz derselben Weise, wie die vorhergegangenen an, nur mit dem Unterschiede, dafs ich glasige Borsäure in Stücken, ohne Kohle anwandte. Das Wasser, welches in derselben noch vorhanden war, wurde wie gewöhnlich im Kohlensäurestrom ausgetrieben und hierauf Chlor eingeleitet. Es zeigte sich auch nach mehrstündigem Erhitzen auf Rothgluth, weder im kalten Theile des Rohres noch in der durch Kältemischung gekühlten Vorlage, auch nur die geringste Spur eines Sublimates von Borsäureanhydrid.

Es ist also die entwässerte Borsäure bei den von mir angewandten Temperaturen auch im trockenen Chlorstrome nicht flüchtig und es spricht diese Thatsache mit aller Entschiedenheit gegen die Annahme, dafs der erhaltene Körper ein Gemisch von Borchlorid und Borsäure sein könne.

Aufserdem ergiebt sich aus den analytischen Resultaten, dafs der Körper um so weniger Chlor enthält, je gröfser sein Borsäuregehalt ist. Auch diese Thatsache spricht dafür, dafs der Körper eine Verbindung ist. Da derselbe durch Feuchtigkeit zersetzbar ist, so ist es möglich, dafs die Verschiedenheiten in der gefundenen Zusammensetzung von dem gröfseren oder geringeren Zutritt

^{*)} Chem. Soc. J. **12**, 117; Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1859, 71.

^{**)} Ann. Chim. Phys. [3] **22**, 211.

von dieser veranlaßt sind. Dies vorausgesetzt, müßte der höchst gefundene Chlorgehalt als der richtigere anzunehmen sein.

Nimmt man dagegen aus allen Beobachtungen das Mittel, um sich ein ungefähres Bild von der Zusammensetzung zu machen, und berechnet danach eine Formel, so erhält man Zahlen, welche ganz genau mit einem Körper von der Zusammensetzung :

übereinstimmen.

Letzterer würde in der Hitze nach der Gleichung zerfallen :

	Berechnet für $\text{B}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2$	Gefunden im Mittel
Chlor	21,2	20,98
Borsäureanhydrid	76,6	76,9
Bor	2,2	($\Delta = 2,12$)
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,00.

Bekannte Beispiele für ähnlich zusammengesetzte Oxychloride *) bieten das Algarothpulver :

sowie ferner die Verbindung :

Ganz dieselbe Zusammensetzung haben aber :

Alle diese Verbindungen haben ganz ähnliche Eigenschaften wie das von mir erhaltene $\text{B}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2$, sind ebenfalls meist weißfe feaserige, oft krystallisirte Körper, die entweder durch Zersetzung der betreffenden Halogenverbindung mit Wasser, oder aber durch directes Zusammenbringen von dem Säure-

*) Siehe Geuther, Lehrb. d. Chemie 1870, 134 ff.

anhydrid zu der Halogenverbindung entstehen. Sie zersetzen sich auch in der Glühhitze wieder in diese Bestandtheile.

Nimmt man aber einmal an, dafs das Boroxychlorid nach einem derartigen Schema zusammengesetzt ist, so lassen sich die erhaltenen analytischen Resultate auf ähnliche verschiedene Oxychloride zurückführen, wie sie beim trivalenten Arsen und Antimon bekannt sind.

Im Folgenden habe ich diese Möglichkeiten unter Bezeichnung des Versuches zusammengestellt *) :

	Berechnet für $2 BCl_3 + 9 B_2O_3$	Gefunden	
		IIIc.	III d.
Chlor	24,4	23,5	24,2
Borsäureanhydrid	72,8	74,8	—
Bor	2,5	—	—
	$2 BCl_3 + 11 B_2O_3$	IIIb.	
Chlor	21,2	20,2	
Borsäureanhydrid	76,6	77,8	
Bor	2,2	—	
	$2 BCl_3 + 12 B_2O_3$	IV.	
Chlor	19,5	19,5	
Borsäureanhydrid	78,1	78,3	
Bor	2,0	—	
	$2 BCl_3 + 14 B_2O_3$	IIb.	IIIa.
Chlor	17,5	17,5	—
Borsäureanhydrid	80,5	82,2	82,2
Bor	1,8	—	—

Versuche durch Einwirkung von Borchlorid auf Borsäureanhydrid Boroxychloride zu erhalten.

Veranlaßt durch eine Bemerkung Gustavson's, der im Jahre 1870 bei seinen Versuchen „über die Haloidverbindungen

*) Bei der Anfertigung der Tabelle habe ich hauptsächlich auf die gefundenen Werthe für Chlor Rücksicht genommen, da bei der Art, wie ich den Gehalt an Borsäure bestimmte, sowohl durch den Sauerstoff der Luft als auch durch Feuchtigkeit leicht eine geringe Zersetzung des weggehenden Borchlorides unter Vermehrung des zurückbleibenden Borsäureanhydrides eintrat.

des Bors“*) eine dem Phosphoroxychlorid analoge Verbindung, das (einfache) Boroxychlorid, vermuthete, kam ich auf den Gedanken, auf die von ihm angegebene Weise die beschriebenen Boroxychloride zu erzeugen. Er sagt nämlich: „Erhitzt man äquivalente Mengen Borsäure und Borchlorid auf 150°, so verwandelt sich der Röhreninhalt in eine weisse gelatinöse Masse, die beim Erwärmen auf 100° die Hälfte des angewandten Chlorbors entwickelt“. Eine Bestimmung der darin enthaltenen Bestandtheile hat Gustavson jedoch nicht vorgenommen.

Da er aber äquivalente Mengen von Borsäure und Borchlorid angewandt hat, so kann das bei 100° zurückbleibende Product nicht, wie er annimmt, eine Verbindung sein:

sondern müfste nach seiner Angabe zusammengesetzt sein:

d. h. die Verbindung würde eine Zusammensetzung haben ähnlich den von mir gefundenen Boroxychloriden. Daher wurde folgender Versuch ausgeführt.

Borsäure wurde in einem Platintiegel über dem Gebläse entwässert und durch Ausgiefsen auf ein Platinblech in dicke Fäden gegossen. Hierauf wurde in ein Einschlufsrohr etwas reines farbloses Borchlorid hineindestillirt. Danach brachte ich die geschmolzenen Borsäurefäden als solche hinein, da ich auch hier die Wasseranziehung durch Pulvern derselben vermeiden wollte. Hierauf wurde das Rohr zugeschmolzen.

Mehrere auf diese Art gefertigte Rohre wurden in steigender Temperatur im Luftbade erhitzt. Es löste sich die Borsäure allmählich nach 24 und 30 stündigem Erhitzen auf 160° mehr oder minder vollständig auf. Als das 30 Stunden lang auf 160° erhitze Rohr, in welchem sich infolge der

*) Zeitschr. f. Chemie **6**, 521. 1870.

längern Erhitzung mehr Borsäure gelöst hatte als in den übrigen, behufs Eröffnung in eine Kältemischung gestellt wurde, schied sich in demselben eine weisse Substanz aus, welche das noch überschüssige Borchlorid mit in sich einschlofs, so dafs der ganze Röhreninhalt erstarrt war. Diese Masse wurde in Zimmertemperatur wieder flüssig.

Nach dem Oeffnen der Röhren wurde der flüssige Inhalt derselben in ein trockenes, kaltes Destillirkölbchen sorgsam ausgegossen, so dafs nichts von der unverändert gebliebenen Borsäure mit überging, und hierauf im Wasserbade, wie gewöhnlich, das Flüchtige, zuletzt unter Anwendung des trockenen Kohlensäurestromes überdestillirt. Die Erscheinungen hierbei waren ganz dieselben, wie bei den beschriebenen bei der Darstellung von Borchlorid erhaltenen Producten :

Siedepunkt :	Erstarrung :
14 bis 20°	22°.

Es hinterblieb schliesslich eine Substanz, die den bisher gewonnenen zwar sehr ähnlich war, nicht aber genau gleich.

Einestheils war dieselbe nicht so consistent und faserig, wie die bisher beschriebenen, sondern sah mehr einem erstarrten Schaume gleich, anderntheils war sie auch weniger weifs und etwas mehr durchscheinend.

Die Analysen wurden wie gewöhnlich vorgenommen*). Sie ergaben, unter Zugrundelegung des Chlorgehaltes, einen Körper von der Zusammensetzung $2\text{BCl}_3 + 7\text{B}_2\text{O}_3$.

Gustavson's Annahme — denn analysirt hat er sein Product nicht — dafs das bei 100° Zurückbleibende die Zusammensetzung BOCl habe, bestätigt sich in keiner Weise.

*) Das Product ist infolge seines Gehaltes an Borchlorid an der Luft viel zersetzlicher, und ist daher auch das beim Erhitzen desselben entstehende Mehr an Borsäureanhydrid naturgemäfs gröfser als bei weniger borchloridhaltigen Körpern.

	Berechnet für $2\text{BCl}_3 + 7\text{B}_2\text{O}_3$	Gefunden		Berechnet für BOCl
		I.	II.	
Chlor	29,3	28,9	28,1	56,8
Borsäureanhydrid	67,6	74,2	72,4	37,3
Bor	3,0	—	—	5,8
				99,9.

Aus den von mir angestellten Versuchen über Boroxychloride geht hervor, dafs weder ein Boroxyttrichlorid, BOCl_3 , noch das einfache Boroxychlorid, BOCl , existirt, sondern dafs unter den Umständen, unter denen diese beiden entstehen könnten, Verbindungen gebildet werden, welche auf ein Mischungsgewicht Borchlorid mehr als ein Mischungsgewicht Borsäure enthalten. Alle diese Producte aber sind Verbindungen nur dieser beiden Substanzen, enthalten also nur *trivalentes Bor*.

Die Ansicht, dafs das Bor nach Art anderer trivalenten Elemente auch fünfwerthig auftreten könne, ist somit als durch nichts bewiesen zu betrachten, und die von Counciler vermuthete Analogie des Bors mit Stickstoff und Phosphor ist durch die Erkenntnifs der Zusammensetzung der Boroxychloride als hinfällig anzusehen.

Demselben Schicksal, wie die vorher behauptete Aehnlichkeit der Eigenschaften des Bors mit Kohlenstoff und Silicium, verfällt auch diejenige mit Stickstoff und Phosphor. Konnten sich schon damals A. Etard*) und L. F. Nilson und O. Petterson**) die Schwierigkeiten nicht verhehlen, welche in Bezug auf das periodische System der Elemente dadurch hervorgerufen wurden, dafs man in Folge des Boroxyttrichlorids das Bor dem Stickstoff und Phosphor an die Seite stellen zu müssen meinte, so tritt jetzt an die Stelle

*) Compt. rend. **91**, 627.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13, 1451 ff.

dieser Anschauungen eine nach dem periodischen System vollkommen unerwartete Aehnlichkeit des Bors mit trivalentem Arsen und Antimon hervor.

Es ist dies wieder ein Beispiel zu den so häufig vorhandenen, dafs die Eigenschaften der Elemente untereinander weit mannigfaltigere und ineinandergreifendere Beziehungen haben, als sich in einem Coordinatensystem mit blos zwei Axen ausdrücken läfst.

Die bei der Reduction von Borsäureanhydrid durch Kohle im Chlorstrome auftretenden Gase.

Bei den von mir angestellten Versuchen, Borsäureanhydrid durch Kohle im Chlorstrome zu reduciren, beobachtete ich, dafs, während bei den Versuchen I und auch bei II in dem Rohre, wie zu erwarten, eine grofse Quantität geschmolzener Borsäure, die auch noch Kohle einhüllte, zurückgeblieben war, bei IV ein ziemlicher Ueberschufs von Kohle frei von Borsäure übrig blieb, hingegen bei den Versuchen III die ganze angewandte Substanz in Reaction gegangen war, so dafs nach Beendigung derselben in dem Rohr so gut wie nichts übrig geblieben war. Diese Mischung ist also eine solche, wie sie dem wirklichen Umsetzungshergang entspricht. Da nun bei diesem Verhältnifs nicht genug Kohle vorhanden ist, um nur Kohlenoxyd zu erzeugen, so lag die Vermuthung nahe, dafs neben demselben auch Kohlensäure als normales Umsetzungsproduct mitgebildet wird.

Um mich davon zu überzeugen, stellte ich noch einmal mit der Mischung III *) einen derartigen Versuch an und leitete die gebildeten Gase, nachdem dieselben eine zur Con-

*) D. i. also die Mischung :

densation des Borchlorids wohl gekühlte Vorlage passirt hatten, zunächst durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche und sodann in eine Baryumhydroxydlösung. Selbstverständlich wurde diesmal vorher nicht im Kohlensäurestrom geglüht, sondern gleich Chlor zugeleitet. Es entstand in dem Barytwasser alsbald eine sehr große Menge Niederschlag, der sich als Baryumcarbonat erwies.

Ueber die bei der Reduction von Borsäureanhydrid durch Kohle im Chlorstrome beobachtete Bildung von Perchlorbenzol.

Es ist oben erwähnt worden, daß sich bei allen den Einwirkungen von Chlor auf ein Gemenge von Borsäure und Kohle Perchlorbenzol bildete, welches sowohl im Rohre als in der Vorlage in Form einer weißen, sublimirbaren, organischen, chlorhaltigen Substanz erschien, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem, sowie in Aether leicht löslich, und daraus in weißen seidenglänzenden Haaren krystallisirend, welche den charakteristischen Geruch nach Julins Chlorkohlenstoff besaßen.

Eine Schmelzpunktbestimmung ergab 215°. Für Perchlorbenzol wird der Schmelzpunkt zu 222 bis 225° angegeben.

Um zu versuchen, ob dieser Körper wirklich unter den gegebenen Umständen regelmäßig entsteht, führte ich folgenden Versuch aus :

Sorgfältigst mit concentrirter Salzsäure ausgekochte, fein gepulverte Holzkohle wurde nach dem Wiederauswaschen der Säure in einem Rohre aus schwer schmelzbarem Glase im trockenen Chlorstrome anhaltender Rothgluth ausgesetzt.

Darauf wurde über dieselbe ebenfalls in der Rothgluth ein Gemenge von trockener Kohlensäure und Chlorgas geleitet, um zu sehen, ob sich das Perchlorbenzol durch Vorhandensein von Chlor, Kohlensäure, Kohlenoxyd im status

nascendi und Kohle in der Glühhitze bildet. Es entstand jedoch auch nach anhaltender Einwirkung nichts von dieser Verbindung.

Darauf wurde dieselbe Kohle mit vorher geschmolzener und gepulverter Borsäure im Verhältniss der Versuche III zusammengeschmolzen und abermals eine Darstellung von Borchlorid und Boroxychlorid wie gewöhnlich unternommen*). In dem Rohre sowohl wie in der Vorlage befanden sich ansehnliche Mengen Perchlorbenzol.

Hiermit ist erwiesen, dass zu seiner Bildung die Anwesenheit der Borsäure nothwendig ist.

Versuche über Borwasserstoff.

Reinitzer untersuchte im Jahre 1880 das von Berzelius als „lösliche“ Modification bezeichnete Bor**), welches er durch Reduction von Borsäureanhydrid durch Kalium dargestellt hatte und entdeckte darin einen Gehalt an Wasserstoff, den er auf die Anwesenheit eines festen Borwasserstoffes zurückführt. Um zu versuchen, ob dies in der That der Fall ist, wurde auf gewöhnliche Weise mit *Natrium* dargestellte Bor, nachdem die Salze und Salzsäure durch wiederholte Decantation gewegewaschen worden waren, auf eine Anzahl nicht zu grosser Filter vertheilt und mit destillirtem Wasser ausgewaschen. Sobald die Salzsäure gewegewaschen war, begannen die Filtrate sich zu trüben. Nun wurden sie in grosse Kolben vereinigt und durch Zufügen von Salzsäure das in ihnen suspendirte Bor wieder ausgeschieden. Dasselbe wurde sodann für sich auf einem kleinen Filter gesammelt, mit salzsäurehaltigem Wasser mehrere Male nachgewaschen und darauf nach Ablösung vom Filter über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet (Substanz II).

*) Es ist dies der schon unter III d. angeführte Versuch.

**) Wiener Monatshefte 1880, 792.

Ein anderes Einwirkungsproduct von Natrium auf Borsäureanhydrid wurde nur so lange mit Wasser behandelt, bis es durchzulaufen begann und dann sogleich ebenfalls über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet (Substanz I).

Die von Substanz II auf dem Filter zurückgebliebene Masse entwickelte, als sie im Wasserstoffgase geglüht wurde, meist unter heftigem Erglühen sehr große Mengen von Wasserstoff.

Daraufhin versuchte ich das beim Glühen sich entwickelnde Gas volumetrisch zu bestimmen und zwar in der Weise, daß zugleich neben Wasserstoff etwa auftretendes Wasser bestimmt werden konnte, um zu sehen, ob die Producte eventuell sauerstoffhaltig sind.

Dabei verfuhr ich in folgender Weise. In einem kleinen Rohre aus schwer schmelzbarem Glase wurde vorher scharf getrockneter natürlicher Magnesit im Verbrennungsofen behufs Entwicklung von Kohlensäure erhitzt. Letztere durchstrich hierauf ein nicht zu kurzes Chlorcalciumrohr und trat nun in ein ebenfalls ganz kurzes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase, in welchem sich das gewogene Schiffchen mit der Substanz befand. An diesem Rohr war ein gewogenes Chlorcalciumrohr angebracht, dem ein zweites ungewogenes zur Sicherung von rückwärts folgte. Von letzterem mündete ein Gasleitungsrohr unter das mit Kalilauge und Quecksilber gefüllte Volumeter, um das gebildete Gas aufzufangen. Es wurde nun ganz so verfahren, wie bei einer volumetrischen Stickstoffbestimmung nach Dumas.

Das Chlorcalciumrohr, nachdem es wieder mit Luft gefüllt worden war, und auch das Schiffchen wurden zurückgewogen.

Das Gas in dem Volumeter erwies sich als ganz reiner Wasserstoff. Doch bemerkte ich jedesmal nach der Operation eine eigenthümliche Bräunung der Kalilauge, sowie einen ganz geringen Boranflug am Ende des Verbrennungsrohres.

Nach dieser Methode erhielt ich nachfolgende Resultate :

- A. *) 0,1475 g Substanz ergaben 33 cbcm Wasserstoff bei 3° und 742 mm Druck, entspr. 0,0028 g = 1,9 pC. H und 0,0130 g Wasser = 8,8 pC. H₂O.
 0,1595 g Substanz ergaben 40 cbcm Wasserstoff bei 9° und 746 mm Druck, entspr. 0,0033 g = 2,0 pC. H.
- B. **) 0,1479 g Substanz ergaben 56,6 cbcm Wasserstoff bei 8,5° und 737,5 mm Druck, entspr. 0,0047 g = 3,2 pC. H.
- I. 0,1445 g Substanz ergaben 52 cbcm Wasserstoff bei 11,5° und 746 mm Druck, entspr. 0,0043 g = 3,01 pC. H und 0,0125 g Wasser = 8,6 pC. H₂O.
 0,1468 g Substanz ergaben 59 cbcm Wasserstoff bei 12,5° und 745 mm Druck, entspr. 0,0048 g = 3,2 pC. H und 0,0145 g Wasser = 9,8 pC. H₂O.
- II. 0,1503 g Substanz ergaben 57,6 cbcm Wasserstoff bei 15° und 741,4 mm Druck, entspr. 0,0046 g = 3,09 pC. H und 0,0170 g Wasser = 11,3 pC. H₂O.
 0,1438 g Substanz ergaben 54 cbcm Wasserstoff bei 14,5° und 740,6 mm Druck, entspr. 0,00432 g = 3,01 pC. H und 0,0110 g Wasser = 7,6 pC. H₂O.

Um mich zu überzeugen, ob der bei den eben angeführten Bestimmungen wechselnd gefundene Gehalt an Wasser nicht etwa durch einen methodischen Fehler bedingt ist, stellte ich noch einige Versuche in dieser Beziehung an, die ich nachfolgend gleich anfüge.

Sie wurden in der Weise ausgeführt, dafs aus einem Gasometer sorgfältig getrocknetes Wasserstoffgas erst durch ein glühendes, mit porösem blanken Kupfer (reducirtem Kupferoxyd) gefülltes Rohr, dann durch ein Chlorcalciumrohr in das Rohr, in welchem sich das Schiffchen mit der Substanz befand,

*) Voranalysen, die mit einer aus allerhand Resten verschiedener Einwirkungsproducte von Natrium auf Borsäureanhydrid stammenden Substanz minderer Qualität unternommen wurden, und die hier nur der Vollständigkeit halber angeführt worden sind.

**) Diese Analyse wurde mit der bei der Bereitung der durchgelaufenen Substanz II auf dem Filter gebliebenen unternommen.

geleitet wurde. Es wurden wieder ein gewogenes und ein ungewogenes Chlorcalciumrohr vorgelegt.

Nachdem alle Luft aus dem Apparate ausgetrieben war, wurde das Schiffchen wie gewöhnlich geglüht und im Wasserstoffstrome erkalten gelassen. Hierauf wurde das Chlorcalciumrohr, nachdem es wieder mit trockener Luft gefüllt worden war, und auch das Schiffchen, zurückgewogen :

II. 0,1890 g Substanz ergaben in dieser Weise 0,0140 = 7,4 pC. Wasser.

0,1720 g ebenso 0,0050 = 8,7 pC. Wasser.

0,2160 g „ 0,0240 = 11,1 „ „

Da auch diese Methode Zahlen ergibt, die untereinander verschieden sind, so stammt der Gehalt an Wasser wahrscheinlich aus einem kleinen Quantum Borsäure, das dem Bor beigemischt ist. Ich laugte, um dies zu versuchen, eine im Wasserstoffstrome geglühte Partie mit siedendem Wasser aus und stellte das Filtrat unter eine Glocke über Schwefelsäure. Es erschienen nach einiger Zeit in der That Kryställchen von Borsäure.

Aus meinen Versuchen über Borwasserstoff geht hervor, dafs das bei der Reduction von Borsäure durch Natrium erhaltene amorphe Bor so gut wie das mittels Kalium dargestellte in der That, wie Reinitzer gefunden hat, wasserstoffhaltig ist. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dafs die Wasserstoffverbindung ein fester Körper ist, der aber von überschüssigem Bor kaum getrennt werden kann.

Die Eigenschaft des ungeglühten Bors, durch das Filter zu laufen, bietet hierzu keinen Anhaltspunkt; dies beweist die Uebereinstimmung der gefundenen Gehalte an Wasserstoff, der durch das Filter gelaufenen Substanz (II) mit der auf demselben zurückgebliebenen (B) untereinander und mit der durch Filtration ungetrennten (I), die ich zur Vergleichung hier zusammenstelle.

Gehalt an Wasserstoff :		
I.	3,01 pC.	3,2 pC.
B.	3,2 "	—
II.	3,09 "	3,01 "

Ueber die Reduction von Kohlensäure durch amorphes Bor.

Bei den Bestimmungen des Wasserstoffgehaltes von un-
geglühtem, amorphem Bor, welche im Kohlensäurestrom vor-
genommen worden waren, bemerkte ich die Eigenthümlich-
keit, dafs die Substanz nach dem Glühen meistens nicht unbe-
trächtlich an Gewicht zugenommen hatte :

	Gewicht der Substanz	
	vor dem Glühen :	nach dem Glühen :
B.	0,1479 g	0,1829 g
I.	0,1445 g	0,1605 g
	0,1468 g	0,1703 g
II.	0,1503 g	0,1553 g
	0,1438 g	0,1498 g.

Da nun amorphes Bor die Eigenschaft hat, kohlensaure
Alkalien unter Ausscheidung von Kohle, sogar unter Feuer-
erscheinung, zu zersetzen, so ist es nicht unwahrscheinlich,
dafs dasselbe auch auf die freie Kohlensäure eingewirkt haben
könnte.

Um dies nachzuweisen, wurde folgender Versuch ange-
stellt. Reine sorgfältig getrocknete Kohlensäure wurde aus
einem Gasometer über glühendes blankes Kupfer geleitet,
um etwaigen Sauerstoff daraus zu entfernen, und gelangte,
nachdem sie nochmals durch ein Chlorcalciumrohr gestrichen
war, von da aus in das Rohr, in welchem sich die gewogene
Substanz befand. An dies Rohr war noch ein Gasleitungsrohr
angebracht.

Zu diesem Versuche wurde amorphes schon geglühtes
Bor angewandt.

Nachdem der Apparat mit sauerstofffreier Kohlensäure

vollständig gefüllt war, wurde das Schiffchen zum Glühen erhitzt. Nach zweistündiger Dauer des Versuches wurde es im Kohlensäurestrom erkalten gelassen. 0,1575 g Substanz wogen nach dem Glühen 0,1820 g.

Das amorphe, geglühte Bor hatte also im Kohlensäurestrom durch Glühen beträchtlich an Gewicht zugenommen, d. h. es zersetzte die Kohlensäure unter Abscheidung von Kohle und Bildung von Borsäure.

Ueber die Constitution des Benzols;

von *Lothar Meyer*.

(Eingelaufen den 28. Juni 1888.)

Da in der neuerdings wieder lebhaft werdenden Besprechung der Constitution des Benzols jetzt auch mein Name genannt wurde*), so darf ich mir vielleicht eine kleine geschichtliche Bemerkung erlauben, ohne dieselbe für besonders wichtig erklären zu wollen.

In der *ersten* Auflage meiner Mod. Theorien von 1864 steht S. 94 : „So kann man z. B. die Formel der Benzoë-, säure nicht weiter auflösen als in die Gruppen :

„muß also das Radical C_6H_5 unaufgelöst stehen lassen.“ Dabei findet sich in meinem Handexemplare die ohne Zweifel gleich nach dem Lesen der Abhandlung geschriebene Bemerkung : „Kekulé (Bull. soc. chim. 1865, 98 und Zeitschr. f.

*) Diese Annalen **246**, 383.