

Synthese von Borsulfid aus Ferro- und Manganbor.

Von

J. HOFFMANN.

Die Synthese des Borsulfids aus Ferrobor hat gegenüber den bekannten Methoden gleichzeitig den Vorteil der leichten Gewinnungsweise und des billigen Ausgangsmateriales. Die Darstellung wurde bereits vom Verfasser im Vorjahre in der Zeitschr. f. angewandte Chemie veröffentlicht.¹ Zur Orientierung möge nur erwähnt sein, daß man zur Herstellung von Borsulfid aus Ferrobor die feinpulverte Boridmasse im vollkommen getrockneten Schwefelwasserstoffstrome glüht. Die Anwendung eines Meißner Glüschiffchens empfiehlt sich aus dem Grunde, weil nach beendeter Operation das Reaktionsprodukt nach Entfernung des Schiffchens vollkommen rein gewonnen werden kann, was beim direkten Glühen der Probe in der Röhre Schwierigkeiten bereitet. Zur Gewinnung von Krystallen empfiehlt sich ein mäßig schneller Gasstrom und nur langsames Wechseln der Erhitzungsstelle. — Während die Hauptausbeute des Sulfids aus dem Ferrobor in 1—2 Stunden beendet ist, dauert die Bildung von Borsulfid bei Manganbor — wie quantitative Versuche ergeben haben — wenn auch schwächer, viele Stunden an. — Daß das erhaltene Reaktionsprodukt ein Borsulfid im allgemeinen ist, hat der Verfasser bereits früher bewiesen. Allerdings schließen diese qualitativen Reaktionen zunächst nicht aus, daß das erhaltene Produkt nicht eine Verbindung von Borsulfid mit Schwefelwasserstoff sei, vielleicht eine Verbindung B_2S_3, SH_2 , die bekannte Sulfo-metaborsäure, die ebenfalls in weißen stark nach H_2S riechenden Nadeln kristallisiert und von Wasser analog unter Bildung von Borsäure und Schwefelwasserstoff heftig zersetzt wird. — Während aber die Thiometaborsäure bei 120° im geschlossenen Rohre schmilzt und

¹ *Zeitschr. angew. Chem.* **19** (1906), 1362.

sich bei 135° in eine wasserhelle Flüssigkeit umwandelt, schmilzt das bei der beschriebenen Synthese erhaltene Produkt erst bei etwas höherer Temperatur. Schliesslich unterliegt die B_2S_3 , SH_2 schon über 200° dem Zerfall in B_2S_3 und H_2S und hinterlässt bei 300° nur reines Borsulfid als Rückstand. Die Temperatur bei der Synthese des vorliegenden Sulfids ist über 300° gelegen und zwar zwischen 432—513°, der Schmelzpunkt des Antimons.

Außerdem gleichen im optischen Verhalten die gewonnenen Sulfidkrystalle denen des bekannten B_2S_3 , das nach der WÖHLER-DEVILL'Schen Methode aus dem amorphen Bor hergestellt wurde. Beiderlei Krystalle zeigen Doppelbrechung mit gerader Auslöschung, verbogene oder verwittrte löschen auch schief aus. Der Brechungs-exponent ist wenig verschieden von jenem des Mandelöles.

Endlich lassen die Analysenzahlen annehmen, dass das Reaktionsprodukt Borsulfid sei. Die Analyse ergab folgende Werte:¹

16.29% B
80.04% S
2.78% mechanischer Einschluss (in CS_2OS).

Das Borsulfid ist an der Luft nicht unveränderlich. Beim Stehen an der Luft entwickelt es H_2S , wird vorerst beständig leichter bis unregelmässige Schwankungen im Gewichte eintreten. Die Abnahme des Gewichtes ist dadurch zu erklären, dass die Luftfeuchtigkeit das Sulfid in Boroxyd und Schwefelwasserstoff zersetzt; das hygroskopische Boroxyd erklärte die späteren Gewichtsschwankungen. In Zeiträumen von 1, 3, 6, 24, 48, 96, 120 und 148 Stunden ergab sich ein Gewichtsverlust von

2.5%, 4.2%, 6.1%, 8.9%, 11.4%, 11.7%, 12.04%, 11.73%.

Weniger starken Veränderungen ist das Borsulfid unterworfen, wenn es in gut verschlossenen Flaschen im Dunkeln aufbewahrt wird, die mit trockenem H_2S gefüllt sind.

Nicht nur Wasser, sondern auch Alkohol und Laugen zersetzen das Sulfid. Übersättigte Lauge zersetzt das Sulfid noch nahezu ex-

¹ Die Analyse des vorliegenden Produktes ist insofern recht schwierig als sich das Produkt an der Luft rasch unter Schwefelwasserstoffabgabe verändert. 16.29% B ist ein Wert, der die Annahme nicht ganz ausschliesst, dass das Sulfid teilweise H_2S addiert haben könnte. Für die Verringerung des Borgehaltes als B_2S_3 spricht hingegen der Umstand, dass B in geringen Mengen als Borsäure vorhanden sein dürfte, das einem kleinen Verlust an Bor gleich käme.

plosiv. In CS_2 ist das Sulfid nicht löslich, wohl können Deformationen an den Sulfidkrystallen wahrgenommen werden. Äther zersetzt B_2S_3 nur träge, Glycerin langsam unter Verfärbung des Lösungsmittels und Freiwerden von H_2S . Schwefelsäure entwickelt aus Borsulfid unter Temperaturerhöhung ein Gemenge von Schwefelwasserstoff und schwefeliger Säure.

Verlauf des Glühprozesses bei Ferrobor und Manganbor.

Um einen Einblick in den Verlauf des Prozesses bei der Gewinnung des Borsulfides aus den Boriden zu bekommen, wurden die bei den Glühoperationen erhaltenen Reaktionsprodukte quantitativ auf ihren Borgehalt untersucht. Hierbei hat sich ergeben, daß beim Glühen von Ferrobor (3.0488 g) innerhalb nachstehender Zeiten folgender Borverbrauch zu konstatieren war:

Stunden:	% B:	
1	5.03	} Temperatur: Antimonschmelze.
2	3.02	
3	0.85	
5	0.22	} über dieser Temperatur.
6	0.03	

Da nicht vermieden werden konnte, daß Spuren von Borsulfid am Ende des Apparates entwichen, so wurde das aus demselben entweichende Gas in destilliertes Wasser geleitet, wo sich das Sulfid unter Abscheidung von $\text{B}(\text{OH})_3$ zersetzte. Im Auffangwasser wurde während der Zeit der gesamten Glühoperation eine Menge Sulfid aufgefangen, die einem Verbrauche von 0.94% B im Ferrobor entspricht. Mithin war eine Gesamtausbeute von 10.09% B zu verzeichnen. Da das Ferrobor im Durchschnitt 20% B enthält, so verbleiben in ihm nach der Glühung im Schwefelwasserstoff beiläufig die Hälfte des Bor zurück, die beim Glühen nicht mit in Reaktion treten.

Auf Grund der vorstehenden Analyse kann man weiter verfolgen, daß der Prozess der Sulfidierung in der ersten Stunde am regsten vor sich geht und in der zweiten Stunde die Ausbeute an Sulfid sich bereits mindere. In der dritten Stunde nimmt diese stark ab, bleibt schließlich nach der fünften und sechsten Stunde aus. — Während der Prozesses in seinen ersten Phasen glatt bei der Tempe-

ratur der Antimonschmelze verläuft, ist zur Ausbeute der letzten Zehntelprocente an Bor eine Erhöhung der Temperatur günstiger.

Die Neigung der Borsulfidnebel, sich in Form von Krystallen niederzuschlagen, nimmt mit der Dauer der Glühoperation ab. In den letzten zwei Glühstunden scheiden sich meist nur mehr amorphe Belege des Sulfids ab, die stark mit Schwefel verunreinigt sind.

Nachdem nur die Hälfte Bor des Ferrobor gegen Schwefel reaktionsfähig ist, so kann man aus 10 g Ferrobor innerhalb 6 Stunden bei Einhaltung der Temperaturen, wie bereits angegeben wurde, 2.7 g B_2S_3 gewinnen und zwar sind in den ersten 2 Glühstunden 2.16 g Sulfid gewinnbar, während die nachfolgenden 4 Stunden nur 0.54 g erzeugen können. Die Erfahrung lehrt überdies, daß auch bei der Gewinnung des B_2S_3 aus amorphem Bor nach der WÖHLER-DEVILLESchen Methode sich nicht alles Bor in Borsulfid umwandeln lasse. Stets hinterbleibt ein Rückstand, der nicht weiter reaktionsfähig ist; er besteht teils aus Verunreinigung des käuflichen Bors, teils aus Bor selbst, das beim Glühen widerstandsfähiger geworden ist. Analoges Verhalten zeigt überdies das amorphe Bor schon beim Glühen im Wasserstoffstrome, woselbst es dunkler, härter und reaktionswiderstandsfähiger wird. Das Gramm Borsulfid kommt nach der WÖHLERSchen Methode, das Gramm Bor zu 9 Mk. gerechnet, auf 1.66 Mk., während dieselbe Menge nach der beschriebenen Methode auf 6.6 Pf. zu stehen kommt. Vernachlässigt man bei der Synthese die wenig ergiebige Ausbeute von der dritten Glühstunde an, so kostet 1 g B_2S_3 8.4 Pf.

Verwendet man zur Herstellung des Borsulfids an Stelle des Ferrobor das Manganbor, so liefse sich theoretisch eine reichlichere Ausbeute des Borids erwarten, nachdem dieses 10—15% mehr Bor als das Ferrobor enthält, diese Annahme findet scheinbar an der lang anhaltenden Sulfidbildung eine Stütze. Glüht man Manganbor im Schwefelwasserstoffstrome, so hält die Entwicklung des Sulfids bedeutend länger an. Überdies bäckt die geglühte Boridmasse nicht fester zusammen und muß nicht erst, wie dies zur besseren Ausnutzung des Materials bei Ferrobor der Fall ist, von Zeit zu Zeit pulverisiert werden. Die geglühte Masse wird infolge der Sulfidierung gelbgrün, während die rückständige Masse bei Ferrobor schwärzlich gefärbt erscheint. Beim Glühprozesse hat sich ergeben, daß bei einer 2.8452 g schweren Probe innerhalb nachstehender Zeiten die angegebenen Bormengen verbraucht wurden:

Stunden:	% B:
1	3.6
2	1.92
3	1.07
4	0.31
5	0.13
6	0.08
7	0.065

Im Auffangwasser wurde während der Zeit der Glühoperation eine Menge Sulfid aufgefangen, die einem Verbrauche von 0.94% B im Manganbor gleichkommt. Der Prozess beginnt anfänglich mit relativ guter Ausbeute, erreicht aber in der ersten Stunde sein Maximum mit 3.6% Borverbrauch und nimmt dann ständig ab.

Vergleicht man die Ausbeute an Sulfit in beiderlei Boriden, so findet man, dass in den ersten 2 Stunden das Ferrobor mehr Borsulfid liefert als das Manganbor in sieben Stunden (9.15:7.15), dass ferner die Ausbeute bei Ferrobor schon in der ersten Glühstunde eine bedeutendere ist, als zur selben Zeit beim Manganborid, dass die Ausbeute bei Ferrobor schon in der vierten Stunde nahezu beendet ist, während die Sulfidbildung bei Manganbor nach und nach abnehmend erst nach der 7. Stunde zum Verlöschen kommt. Auch musste in der vierten Stunde des Prozesses die Temperatur über die der Antimonschmelze gehalten werden. — Gegenüber dem Ferrobor gestaltet sich daher die quantitative Ausbeute an Borsulfid aus Manganbor nicht günstig; sie ist um 2% ungünstiger, was nicht nur der Menge nach von Beachtung ist, sondern auch in Anbetracht der erforderlichen Darstellungszeit als ungünstig bezeichnet werden muss. Auf Grund dieses Verhaltens der Boride im Schwefelwasserstoff kann man annehmen, dass die Affinität des Mangans zu Bor größer sei, als die des Eisen zu Bor. Diese Annahme steht einmal mit der prozentischen Zusammensetzung des Ferrobor und des Manganbors im Einklange (Ferrobor durchschnittlich 20% B, Manganbor 30—35% B), andererseits findet man bei dem Verhalten während des Glühens im Schwefelwasserstoffstrom eine Bestätigung dafür, da das Ferrobor in der Zeit als das Manganbor einen geringen Bruchteil seines Gesamtgehaltes an Bor ($\frac{1}{10}$ T.) in Reaktion treten ließ, bereits ein Viertel des Bors abgegeben hat. Überdies steht die zähe und langsame Abgabe von Bor im Bormangan beim Glühen in Schwefelwasserstoff ohne Zweifel

mit der großen Affinität des Mangan zu Bor im Zusammenhange. Außerdem wird bei diesem Borid nur ein Viertel des Borgehaltes der Verbindung zur Synthese des Sulfids ausgenutzt, während der andere Teil als resistenteres Borid nicht reaktionsfähig ist. Das Zusammenbacken des Ferroborpulvers steht offenbar mit dem rascheren und energischen Verlauf des Prozesses im Zusammenhang.

Bemerkenswert ist, daß die Gewichtszunahme der Boride nicht im direkten Verhältnisse zur Borabgabe stehen. Die Probe wird in beiden Fällen stärker sulfidiert als der Abnahme des Bors entspricht. Beim Glühen des Ferrobor hat eine 3.0488 g schwere Probe folgende Gewichtszunahme erfahren, beziehungsweise nachstehende Bormengen als Sulfid abgegeben.

Zunahme:	Borabgabe:
1.0304	5.03 %
0.2568	3.02 %
0.0066	0.85 %
0.0308	0.22 %
0.0100	0.003 %

Bei einer 2.8452 g schweren Manganborprobe wurden nachstehende Werte gefunden.

Zunahme:	Borabgabe:
0.5065	3.6 %
0.1786	1.92 %
0.5040	1.07 %
0.0370	0.31 %
0.0092	0.13 %
0.0080	0.08 %
0.0060	0.065 %
0.0065	0.89 %

Nachdem eine Analyse der Boride wünschenswert wurde, wurden beide quantitativ analysiert. Hierbei zeigte sich das eigentümliche Verhalten, daß das Ferrobor selbst in Königswasser nicht völlig löslich ist. Es scheidet sich eine aus resistenten Boriden gebildete Gangart ab, die selbst mehrtägiger Behandlung mit Königswasser widersteht. Die Königswasserlösung hinterließ einen konstanten Rückstand von durch Säure nicht zersetzbaren Eisenboriden, und ergaben Kontrollen ein Schwanken zwischen 13.761 und 13.70 %.

Die Analyse selbst lieferte nachstehende Zusammensetzung des Borids:

I	II (Analyse von einem anderen Stück)
Gangart 13.76% . . .	13.70% Gangart
Spur Sn	Spur Sn
Cu . . . 0.30% . . .	0.36% Cu
Fe _(Mn) . 69.03%	69.50% Fe _(Mn)
an Fe lab. geb. B 16.91%	16.44% an Fe lab. geb. B

Sieht man von dem unlöslichen Borid ab, so entspricht das durch Königswasser aufgeschlossene Ferroborid einer prozentischen Zusammensetzung von 69.03% Fe und 16.91% B. Eine Zusammenstellung von theoretischen Boriden zeigt die Zahlen:

Fe ₂ B = 8.9 % B	91.1 % Fe
FeB = 16.4 % B	83.6 % Fe
Fe₃B = 20.85 % B	79.15 % Fe
Fe ₂ B ₃ = 22.75 % B	77.25 % Fe
Fe B ₂ = 28.20 % B	71.80 % Fe

Rechnet man 69.03 + 16.91 = 85.94 auf 100, so ergeben sich die Werte:

19.76% B; 80.32% Fe:

Das erhaltene Analysenresultat spricht dafür, daß ein Borid von der Zusammensetzung Fe₃B₄ der Hauptsache nach in Lösung ging. Gegenüber den theoretischen Zahlen ergibt sich ein Plus von 1.17% Fe und 1.09% B. Bei der Synthese des Borsulfids aus dem Ferrobor sind offenbar vor allen die wenig energisch haftenden Bormengen von 16.95% B zur Reaktion herangezogen worden. Laut Analysenkontrolle wurden aber nur 10.66% B in Sulfid verwandelt, mithin sind 6.95% mehr Bor durch Königswasser angegriffen worden als die Sulfidierung vermochte.

Der Glührückstand¹ des Ferroboris im Schwefelwasserstoff wird,

¹ Die Berechnung hierbei ist folgende: Da durch die Synthese aus dem Ferrobor 10.06% B der Probe in B₂S₃ umgewandelt wird, so bleiben von den in Rechnung kommenden 16.95% B . . . 6.89% indifferent, d. h. nicht ausbeutbar. In der Probe von 3.0488 sind 10% B freigemacht, weshalb die Probe nur mehr 2.74392 g schwer sein dürfte. Da die 13.76% Gangart und die 6.89% indifferentes Bor nicht sulfidiert werden, so nehmen an der Gewichtszunahme 2.74392 — 0.60976 (20.65% + 6.89%) = 2.13416 teil. Nähme diese Substanz im Verhältnis 56 + 32 = 88 zu, wie dies bei der Bildung von Eisensulfid der Fall wäre, so müßte sie 3.1439 g schwer werden, während die Analyse 4.3834 g ergab, daher ein Plus, das eine einfache Sulfidierung ausschloß.

wie bereits eingangs erwähnt wurde, infolge der eintretenden Sulfidierung schwerer. Ginge die Sulfidierung am rückständigen Eisen glatt zu Einfach-Schwefeleisen vor sich, so müßte die verwendete Probe von 3.0488 g 3.7537 g schwer werden, wohin gegen die Analyse ein Gewicht von 4.384 g ergab. — Dieses Plus ist in verschiedener Weise erklärlich, man könnte annehmen, daß zwar die Hauptmenge des in der Probe enthaltenen Fe als FeS sulfidiert wurde, ein Teil aber eine höhere Sulfidierung vielleicht zu Fe_2S_3 oder FeS_2 erfahren habe, da bekanntlich FeS im H_2S sich zu höheren Sulfiden verbinden kann. Überdies liegt der Gedanke nahe, daß das rückständige Produkt gewisse Mengen B_2S_3 addiere, da die geglühte Masse auch dann, wenn keine Gewinnung von B_2S_3 bei den früher angegebenen Temperaturen mehr möglich ist, stark nach Schwefelwasserstoff riecht, was durch Zersetzung des Sulfids an feuchter Luft unter H_2S -abgabe bedingt sein könnte.

Nach der Analyse zeigt das Manganbor folgende Zusammensetzung:

23.13% Gangart und durch Königswasser nicht zerstörbare Boride
 Spur Sn
 66.12% Mn
 Spur Fe

 10.75% B durch Königswasser zersetzbar.

Sieht man von den nicht aufgeschlossenen Boriden und der Gangart ab, so kommen für das durch Königswasser aufgeschlossene Borid 66.12% Mn und 10.75% B in Betracht. Eine Zusammenstellung theoretischer Manganboride gibt nachstehende Prozentverhältnisse:

$\text{Mn}_2\text{B} = 9.09\%$ B	90.91% Mn
$\text{Mn}_n\text{B}_n = 16.67\%$ B	83.33% Mn
$\text{Mn}_3\text{B}_4 = 21.06\%$ B	78.94% Mn
$\text{Mn}_2\text{B}_3 = 23.07\%$ B	76.93% Mn
$\text{Mn B}_2 = 28.58\%$ B	71.42% Mn

Rechnet man 66.12% Mn und 10.75% B auf 100, so ergeben sich die Werte 86.01% Mn und 13.99% B, mithin ein Borid, das der Hauptmenge nach MnB , beziehungsweise eine mehratomige komplexe Verbindung vom angegebenen Atomverhältnisse sein dürfte.

Auch bei Mangan wird der Gleichrückstand im Schwefelwasser-

stoff infolge der Sulfidierung schwerer.¹ Eine Probe vom Gewichte 2.8452 g verlor durch die Synthese von B_2S_3 8.065% an B. Die Probe erreichte niemals die theoretisch berechnete Gewichtszunahme.

Schließlich möge noch erwähnt werden, daß die beiden behandelten Boride auch gegen die Halogene reagieren, daß hierbei Borhalogene resultieren, wie auch komplexe Eisen- und Manganhalogen-Borhalogene, von denen bereits mehrere erhalten werden konnten, und über welche das Studium fortgesetzt wird.

¹ Die Probe von 2.8452 verlor 8.065% B, wodurch die Probe nunmehr 2.6176 g schwer wurde. Da aber 23.13% Gangart vorhanden sind und von 10.75% B, die durch Königswasser aufgeschlossen wurden, nur 8.06% verbraucht wurden, so ergaben sich von dem aufgeschlossenen Boride 2.69% B indifferent, weshalb die Probe theoretisch im Gewicht von 3.7477 g erhalten sollte. Die Analyse ergab aber nur das Gewicht 3.6445.

Chem. Laboratorium der techn. Hochschule in Prag und Laboratorium der Staats-Oberrealschule in Elbogen, (Böhmen).

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Mai 1908.
