

Zwecks Darstellung des ebenfalls noch unbekannten Dimethyl-(1.2)-cyclohexadiens-(2.6) ließen wir wäßrige Oxalsäure auf das Dimethyl-(1.2)-cyclohexanol-(2) einwirken und erhielten einen Kohlenwasserstoff vom Sdp. 135.5—136.5° (korr.), welcher gleichfalls nicht identisch ist mit einem von Sabatier und Mailhe¹⁾ aus demselben Alkohol mittels Chlorzink dargestellten Kohlenwasserstoffe (Sdp. 132° (korr.)).

Wir können nicht umhin zu bemerken, daß die wasserentziehende Wirkung der wäßrigen Oxalsäure unzweifelhaft ein verlässlicheres und verhältnismäßig milderer Mittel zur Überführung tertiärer Alkohole in die entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe unter Vermeidung von Isomerisationserscheinungen darstellt, als das Erhitzen mit Chlorzink.

Die Konstanten unseres Dimethyl-(1.2)-cyclohexens sind:

$$\left. \begin{array}{l} d_4^{20} = 0.8226 \\ d_4^{15} = 0.8269 \\ n_D^{21.5} = 1.4580 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Mol.-Refr. } C_8H_{14} |^{\infty} \text{ Ber. } 36.43. \\ \text{Gef. } 36.56. \end{array}$$

Über das Dibromid dieses Kohlenwasserstoffes und das aus ihm erhältliche Dimethyl-(1.4)-cyclohexadien-(2.6) werden wir bald berichten.

Auf Grund der angeführten Resultate sind wir zu dem Schlusse berechtigt, daß ungeachtet des Vorhandenseins von konjugierten Doppelbindungen in allen von uns beschriebenen einfachen und substituierten Cyclohexadienen keineswegs erhebliche Exaltationen in ihrem optischen Verhalten bemerkbar sind. Sie erscheinen demnach gewissermaßen optisch normal.

445. Heinrich Biltz: Über »krystallisiertes Bor«. I.

(Eingegangen am 11. Juli 1908.)

Unsere Kenntnisse vom »krystallisierten Bor« sind trotz zahlreicher und eingehender Untersuchungen nur gering. Die Resultate und Anschauungen der verschiedenen Forscher stehen in wesentlichen Punkten im Widerspruche zu einander, so daß der Leser ihrer Arbeiten ein unvollkommenes und schwankendes Bild erhält. So ist von der bestuntersuchten, schwarzen Modifikation angegeben, daß die Krystallform quadratisch sei; die Zusammensetzung betrage 97.6 % B und 2.4 % C, wechsele aber; sie sei als krystallisiertes Bor, von dem etwas Kohlenstoff als isomorphe Beimischung aufgenommen sei, aufzu-

¹⁾ loc. cit.

fassen (Wöhler und Deville). Im Gegensatze dazu finden sich aber die Angaben, daß die Krystalle monoklin seien; daß sie 83 % B und 17 % Al enthalten; und daß sie eine chemische Verbindung von Bor und Aluminium nach der Formel AlB_{12} darstellen (Hampe). So ist in R. A. beggs Handbuch der anorganischen Chemie (Bd. 3, I, S. 16 ff. [1906]) die herrschende Kenntnis der bestuntersuchten Bormodifikation von W. Herz charakterisiert.

Eine Neuuntersuchung ist dringend erforderlich. Zu ihr gab mir das D. R. P. 147871 von K. A. Kühne¹⁾ den äußeren Anlaß. Nach diesem Patente lassen sich Silicium und Bor in Krystallen gewinnen, wenn man ihre Oxyde mit Aluminium und Schwefel aluminothermisch abbrennt; ein Teil des Aluminiums verbrennt dabei mit dem Schwefel zu einer Aluminiumsulfidschlacke, wobei die zur Umsetzung des Oxyds mit weiterem Aluminium erforderliche Hitze geliefert wird. Ich habe nach diesen Vorschriften seit 1904 vielfach im hiesigen Laboratorium arbeiten lassen und Silicium regelmäßig in guter Ausbeute und hoher Reinheit, allerdings in weniger schön ausgebildeten Krystallen erhalten; beim Chlorieren der Präparate zu Siliciumchlorid wurde nur ein ganz geringes Sublimat von Aluminiumchlorid erhalten. Inzwischen hat auch Holleman²⁾ die Vortrefflichkeit der Vorschrift und die Reinheit des nach ihr erhaltenen Siliciums bestätigt.

Die Borvorschrift Kühnes, die übrigens mit aller Reserve gegeben ist, erscheint dagegen wenig präzise und ist teilweise sogar irreführend. Es ist angegeben, daß in der Aluminiumsulfidschlacke neben vereinzelten Aluminiumkugeln die Krystalle des Bors eingesprengt und manchmal zu einem kompakten Regulus vereinigt seien; mit Wasser ließe sich das Aluminiumsulfid zersetzen, wobei die Borkrystalle leicht zu isolieren seien. — Das stimmt nicht. Wenn man genau nach der Patentschrift verfährt und die so erhaltene Schmelze mit Wasser hydrolysiert, so erhält man nach Wegschlännen des leichteren Aluminiumoxydhydrats oder Weglösen mit Salzsäure ein rötlich aussehendes, mikrokristallinisches Pulver, das amorphes Bor enthält. Nach Weglösen dieses Bors mit Salpetersäure bleibt kristallisiertes Aluminiumoxyd zurück. Das hat neuerdings auch Hönigschmid³⁾ festgestellt. Sein Befund, daß das Aluminiumoxyd in der Form des Korunds kristallisiert sei, konnte durch einige hiesige Messungen an den Kryställchen durchaus bestätigt werden.

Eine Verbesserung der Kühneschen Patentvorschrift lag nahe. Ebenso wie bei der analogen Siliciumvorschrift mußten sich die Bor-

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1904, I, 64.

²⁾ A. F. Holleman, Rec. trav. chim. 23, 381 [1904].

³⁾ O. Hönigschmid, Monatsh. f. Chem. 28, 1107 [1907].

krystalle in den Aluminiumkügelchen finden. Bei der Umsetzung von Bortrioxyd mit Aluminium bildet sich offenbar zunächst amorphes Bor, das sich zum Teile in überschüssigem Aluminium löst und beim Erkalten in Krystallen abscheidet. Durch Vermehrung der Aluminiummenge bzw. Herabsetzung der Schwefelmenge auf das eben erforderliche Maß mußte sich ein größerer Aluminiumregulus erzielen lassen, der beim Auflösen in Salzsäure die gesuchten Krystalle liefert. Das gelang in der Tat. Eine durch viele Versuche erprobte Vorschrift wurde in den im vergangenen Oktober erschienenen »Übungsbeispielen«¹⁾ veröffentlicht.

Zur Darstellung der Borkrystalle entzündet man ein inniges Gemisch von 50 g Bortrioxyd, 75 g Schwefel und 100 g Aluminiumgries (Magnesium- und Aluminiumfabrik Hemelingen bei Bremen) oder feinem Magnesiumpulver (derselben Bezugsquelle oder von Kahlbaum) mit einem Stückchen Magnesiumband oder etwas Magnesiumpulver ohne Verwendung von Zündkirsche und Entzündungsgemisch in einem Schamottetiegel. Da der Tiegel manchmal Risse bekommt, wird er zweckmäßig in Sand eingebettet; wegen auftretenden Rauches wird der Versuch im Freien ausgeführt. Die Schmelze, die sich durch Abschlagen des Tiegels leicht gewinnen läßt, wird in einer großen Schale mit Wasser zersetzt, was mehrere Stunden dauert, während deren das durch Hydrolyse des Aluminiumsulfids gebildete Aluminiumoxydhydrat mit den Aluminiumoxydkryställchen von Zeit zu Zeit weggeschlämmt werde. Manchmal zersetzen sich einige Schlackepartikelchen erst mit warmem Wasser. Nun werden die Aluminiumkügel und -Kügelchen (30–40 g) ausgelesen, zur völligen Entfernung von Schlackeresten sorgfältig mit Wasser ausgekocht bzw. mechanisch von Schlacke befreit und dann mit konzentrierter Salzsäure portionsweise übergossen. Wenn die erste heftige Einwirkung vorüber ist, stellt man die Masse an einen warmen Platz und überläßt sie dort mehrere Tage sich selbst, bis sich fast alles Aluminium weggelöst hat, und eine lockere, schwarze, schwere, glänzende Krystallmasse übrig geblieben ist. Beim Auflösen werden häufig hellere Verunreinigungen und auch etwas amorphes Bor frei, die sich meist leicht durch Schlämmen entfernen lassen. Dann werden die Krystalle mit etwas konzentrierter Salzsäure einige Stunden gekocht, mit Fluorwasserstoffsäure in einer Platinschale einige Stunden erwärmt und schließlich mehrere Tage mit verdünnter Salzsäure warm stehen gelassen. Wie auch Hampe²⁾ bemerkte, lösen sich die letzten Reste Aluminium oft sehr langsam weg. Ausbeute 7.5 g.

¹⁾ H. Biltz und W. Biltz, Übungsbeispiele aus der anorganischen Experimentalchemie. Leipzig 1907, S. 13.

²⁾ W. Hampe, Ann. d. Chem. 183, 96–97 [1876].

Um größere Mengen der schwarzen Krystalle auf einmal zu erhalten, muß das Mischungsverhältnis geändert werden. Es genügt nicht, die fünf- oder zehnfache Menge der angegebenen Mischung zu nehmen: man erhält dabei, wie in wiederholten Versuchen festgestellt wurde, nur wenig oder überhaupt keinen Aluminiumregulus; und zwar verhältnismäßig um so weniger, je größere Massen auf einmal verarbeitet werden. Das ist auffällig, da unter der Voraussetzung, daß Aluminium und Schwefel sich zu einem Sulfide, Al_2S_3 , vereinigen, bei diesen Versuchen und den oben angegebenen Mengenverhältnisse 100—200 g Aluminium hätten übrig bleiben müssen; daß bei der lebhaften, etwa 40 Sekunden dauernden Verbrennung Sauerstoff aus der Luft in den Tiegel dringen und Aluminium zum Oxyd verbrennen könnte, ist nicht anzunehmen, weil während des Versuchs lebhaft Dämpfe aus dem Tiegel strömen und zum Teil mit grüner Flamme verbrennen. Es liegt die Vermutung nahe, daß bei der höheren Versuchstemperatur, die bei diesen größeren Versuchen im Tiegel herrscht, sich ein schwefelärmeres Aluminiumsulfid bildet; dafür spricht die Beobachtung, daß die so erhaltenen Schlacken sich mit Wasser viel langsamer umsetzen, als sonst beobachtet wurde.

Für Versuche im größeren Maßstabe ist es demnach erforderlich, verhältnismäßig weniger Schwefel und mehr Aluminium zu nehmen. Ein Gemisch von 250 g B_2O_3 , 250 g S, 600 g Al in Griesform wurde mit Magnesiumpulver entzündet und lieferte 151 g Regulus, aus dem 27 g schwarze Krystalle erhalten wurden. Ein Gemisch von 350 g B_2O_3 , 320 g S und 770 g Al in Griesform lieferte 240 g Regulus und daraus 34 g schwarze Krystalle. In beiden Fällen ist die auf Bortrioxyd berechnete Ausbeute also geringer als bei den Versuchen im kleinen Maßstabe; auch waren die Krystalle — entgegen der Erwartung — nicht größer, sondern eher — was einem Zufalle zugeschrieben werden mag — kleiner.

Die so erhaltenen Präparate sind, wie die weiter unten mitgeteilte Untersuchung zeigte, identisch mit der schwarzen Modifikation des »Krystallisierten Bors«, die im Jahre 1857 von Wöhler und Deville¹⁾ entdeckt wurde und ihnen bei der Analyse einen Gehalt von 2.4 % Kohlenstoff gab, während die Differenz gegen 100, also 97.6 % als Borgehalt angegeben wurde. Neben diesen schwarzen Krystallen erhielten sie regelmäßig durchsichtige Krystalle, die meist braun oder gelb aussahen und zuweilen völlig farblos gewesen sein

¹⁾ F. Wöhler, H. Sainte-Claire Deville, Ann. d. Chem. **101**, 113, 347 [1857]; **105**, 68 [1858]. Abhandlungen der Kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen **7**, 287 [1857]; Ann. chim. phys. [III], **52**, 63 [1858] Compt. rend. **43**, 1088 [1856]; **44**, 342 [1857].

sollen; bei der Analyse zeigten sie eine wechselnde Zusammensetzung, z. B. 4.2% C, 6.7% Al, 89.1% B (aus der Differenz); der Aluminiumgehalt stieg bisweilen auf 13%. Wöhler und Deville sahen die schwarzen und die gelben Krystalle im wesentlichen als identisch an und faßten sie als Krystalle von elementarem Bor auf, das durch eine isomorphe Beimengung von Kohlenstoff bzw. Aluminium verunreinigt ist. Außerdem beschrieben sie »graphitförmige Borkrystalle«, denen nach einer späteren Untersuchung Wöhlers¹⁾ aber die Formel AlB_2 zukommt, und erwähnten schließlich »boort«-ähnliche Borkrystalle, ohne sie aber untersuchen und charakterisieren zu können.

Die krystallographische Untersuchung der schwarzen und gelben Borkrystalle machte besondere Schwierigkeiten. Wöhler und Deville glaubten auf einige Winkelmessungen hin, daß sie beide dieselbe Krystallform²⁾ besäßen. Wesentlich zu dem gleichen Resultate kam der Göttinger Mineralog Sartorius von Waltershausen³⁾, während Quintino Sella⁴⁾ in einer ausführlichen, vortrefflichen Untersuchung feststellte, daß beide verschiedenen Krystallsystemen angehören: die hellen Krystalle sind zweifellos quadratisch; die Aufklärung der schwarzen Krystalle machte große Schwierigkeiten; er entschied sich nicht sicher, neigte aber der Auffassung zu, daß sie vom regulären Oktaeder abzuleiten seien.

Zu wesentlich anderen Resultaten, als sie Wöhler und Deville erhalten hatten, führte eine Untersuchung des Clausthaler Chemikers Hampe⁵⁾. Ihm gelang die Feststellung, daß die schwarzen Krystalle als einziges Reaktionsprodukt entstehen, wenn Kohlenstoff bei der Darstellung ausgeschlossen wird; und daß die gelben Krystalle neben schwarzen dann entstehen, wenn Kohlenstoff zugegen ist, also wenn, wie Wöhler und Deville es getan hatten, Graphittiegel verwendet werden, zumal, wenn ein Auflösen von Kohlenstoff durch lange Erhitzungsdauer begünstigt wird. Die schwarzen Krystalle

¹⁾ F. Wöhler, Ann. d. Chem. **141**, 268 [1867]. Nachrichten von der Kgl. Gesellschaft der Wissenschaften in Göttingen **1867**, Heft 1, Seite 1.

²⁾ Gewisse Bedenken gegen die krystallographische Identität der schwarzen und gelben Krystalle werden von ihnen in ihrer französischen Publikation geäußert; vergl. Ann. chim. phys. [3] **52**, 75—76 [1858].

³⁾ W. Sartorius von Waltershausen, Abhandlungen der Kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen **7**, 297.

⁴⁾ Quintino Sella, Memorie della R. Acad. di Torino, Serie 2, Bd. **17**, [1857]. Diese Sellasche Untersuchung ist in der Folge nicht ausreichend berücksichtigt worden; sie ist wohl nur in der in jeder Beziehung ausgezeichneten kritischen Darstellung des Materials bei P. Groth (Chemische Krystallographie I, 50 ff., Leipzig 1906) zu ihrem Recht gekommen.

⁵⁾ W. Hampe, Ann. d. Chem. **183**, 75 [1876].

konnten so direkt, die gelben erst durch ein mühsames Auslesen rein erhalten werden. Die vollkommen reinen Präparate zeigten je eine konstante Zusammensetzung, wurden als chemische Verbindungen angesprochen und zwar die schwarzen Krystalle als ein Aluminiumborid AlB_{12} , und die gelben als ein Aluminiumboridcarbid, $\text{C}_7\text{Al}_3\text{B}_{18}$. Nach Beobachtungen des Clausthaler Mineralogen von Groddeck sind die schwarzen Krystalle monoklin.

Gegen diese Arbeit wandte sich Joly¹⁾ und stellte die ganz unberechtigte Vermutung auf, daß Hampe bei weniger hoher Temperatur als Wöhler und Deville gearbeitet habe und deshalb ein Präparat von ganz andersartigen schwarzen Krystallen analysiert habe. Seine Angabe, bei höherer Ofentemperatur ein in großen Blättern krystallisierendes Kohlenstoffborid, CB_6 , erhalten zu haben, kann vor der Hand unberücksichtigt bleiben, da in seiner Arbeit keine Versuchsdaten gegeben sind.

Zur näheren Untersuchung meiner aluminothermisch gewonnenen Krystalle habe ich mir die Hilfe meines mineralogischen Kollegen, Prof. Dr. E. A. Wülfing, erbeten.

Zunächst ließ sich leicht feststellen, daß sorgfältig hergestellte Präparate außerordentlich rein und einheitlich waren. Schon ein Durchmustern unter dem Mikroskope zeigte das. Bei der Fraktionierung nach der Dichte mit Thouletscher Lösung oder mit Methylenjodidmischungen ergab sich, daß fast die gesamte Masse dieselbe Dichte besaß; als schwererer Anteil wurde gewöhnlich etwas Korund entfernt, der aus den dem Aluminiumregulus etwa anhaftenden Schlacketeilchen stammte. Bei der Fraktionierung lieferten z. B. 6.5 g Rohprodukt 6.1 g Reinprodukt mit der Dichte 2.554 ± 0.005 ($\frac{18}{4}$); aus 6.1 g Rohprodukt wurden bei einer anderen Fraktionierung nur 0.05 g von höherer und 0.15 g von geringerer Dichte als die Hauptportion, die dieselbe Dichte, wie beim eben erwähnten Versuche besaß, erhalten. Denselben Wert gaben Bestimmungen mit ausgesuchten Stücken eines älteren Präparats, das auch sonst den aluminothermisch gewonnenen Krystallen gleich war und außerdem zahlreiche gelegentlich geprüfte Präparate der aluminothermischen Darstellungen.

Die Einheitlichkeit der verschiedenen Anteile desselben Präparats und die Beobachtung, daß bei verschiedenen Darstellungen aus wechselnd zusammengesetzten Gemischen völlig identische Krystalle erhalten wurden, die mit den früher von Hampe und anderen nach anderer Methode erhaltenen Krystallen gleich waren, spricht dafür,

¹⁾ A. Joly, Compt. rend. **97**, 456 [1883].

daß ein wohl definierter, einheitlicher Stoff und keine isomorphen Mischkrystalle vorliegen; auch als Eutekticum ist das Präparat nicht aufzufassen, wie die optisch-krystallographische Untersuchung der als dünne Platten ausgebildeten Krystalle und der Dünnschliffe ergab. Ob schließlich »gesättigte Mischkrystalle« vorliegen, ist nach der in dieser Arbeit verwandten Methode der Rückstandanalyse nicht mit völliger Sicherheit zu entscheiden, hierzu wäre die Aufnahme eines Schmelzdiagramms, der zur Zeit kaum überwindbare Schwierigkeiten entgegenstehen, erforderlich.

Die Krystalle¹⁾ sind meist $\frac{1}{4}$ –2 mm groß; einige erreichen auch die Dimensionen von 3–4 mm. Sie sind undurchsichtig schwarz, mit starkem, an Hämatit erinnerndem Glanze. Blättchen von Dünnschliffdicke (30 μ und weniger) sind in durchfallendem Licht bei starker Beleuchtung tief dunkelrot und nehmen bei noch geringerer Dicke einen gelbroten Farbton an. Solche Blättchen und auch etwas dickere Krystalle zeigen sehr häufig scharfen, hexagonalen Umriß, der nicht merklich von einem regelmäßigen Sechsecke abweicht. Dickere Krystalle können wenig verzerrten Oktaedern gleichen; indessen ist ein tafelförmiger Typus vorherrschend, bei dem zwei dieser scheinbaren Oktaederflächen größer ausgebildet sind.

Zwillingsbildungen nach einem scheinbaren Spinellgesetz treten fast an jedem Krystall auf; daneben finden sich auch wiederholte Zwillingsbildungen nach der gleichen scheinbaren Oktaederfläche und nach verschiedenen Flächen der gleichen Zone, wodurch die Flächen an einem Krystalle sehr zahlreich und entsprechend klein werden können.

Zum Vergleiche der aluminothermisch hergestellten Krystalle mit älteren, nach dem Wöhler-Devilleschen Verfahren gewonnenen Krystallen wurden Präparate aus der Sammlung des Kieler Chemischen Universitätslaboratoriums, wie auch aus den Sammlungen des Chemischen Laboratoriums und des Mineralogischen Instituts in Göttingen und aus dem Chemischen Laboratorium in Clausthal hinzugezogen; den Vorständen dieser Institute sei für diese Unterstützung der Untersuchung bestens gedankt. Die aus Clausthal stammenden Krystalle waren als Hampesche Originalpräparate besonders wertvoll und entsprechend ihrer langsamen Bildung²⁾ durch besonders gute Krystallisation ausgezeichnet. Alle diese Krystalle bestehen aus dem gleichen krystallographisch einheitlich zu definierenden Körper. Auch die von Wöhler und Deville dargestellten schwarzen, von Q. Sella gemessenen und als »boro semplice, o monometrico (?)« bezeichneten Krystalle sind damit identisch.

Die Messungen an etwa 50 ausgesuchten Krystallen haben ergeben, daß nicht reguläre (Q. Sella) oder quadratische (Sartorius von Walters-

¹⁾ Die optisch-krystallographische Untersuchung wird von Hrn. Prof. Wülfing eingehend an anderer Stelle veröffentlicht werden.

²⁾ W. Hampe, Ann. d. Chem. 183, 77 und 93–94 [1876].

hausen), sondern rhombische, möglicherweise monokline Krystalle vorliegen. Das Achsenverhältnis ist:

$$a:b:c = 0.7130:1:0.7139.$$

Die häufigste Kombination ist Prisma und Brachydoma. Die Krystalle können bei regelmäßiger Ausbildung aussehen wie ein Oktaeder mit einer horizontal von vorn nach hinten gestellten Kante, so daß also vier Oktaederflächen ein rhombisches Prisma und vier andere ein Brachydoma darstellen. Ein in dieser Weise rhombisch aufgefaßtes, reguläres Oktaeder würde das Achsenverhältnis

$$a:b:c = 0.7071:1:0.7071$$

haben. In der Ähnlichkeit dieses und des oben angeführten Achsenverhältnisses zeigt sich die pseudo-reguläre Symmetrie in den Winkeln, eine Symmetrie, welche in dem Typus der Krystalle weniger hervortritt.

Die am häufigsten beobachteten Formen sind $\{110\}$, $\{011\}$, $\{111\}$. Winkelmessungen ergaben folgende Resultate:

	Beobachtet	Anzahl der Kanten	Fehler- grenze	Berechnet
$(110):(1\bar{1}0)$	70° 57'	17	$\pm 8'$	70° 59.0'
$(110):(111)$	39° 9'	17	$\pm 6'$	39° 7.0'
$(110):(011)$	70° 15'	25	$\pm 8'$	70° 17.1'
$(011):(0\bar{1}1)$	71° 2'	9	$\pm 9'$	71° 3.0'

Das Achsenverhältnis ist aus den ersten drei Winkeln durch Ausgleich berechnet worden.

Von diesen Flächen sind die vier Prismenflächen und die vier Domenflächen oft vollzählig vorhanden; von den acht Pyramidenflächen aber treten meistens nur vier auf, die mit (111) und $(1\bar{1}\bar{1})$ in einer Zone liegen. Ob hier eine Gesetzmäßigkeit vorliegt und demnach monokline Symmetrie anzunehmen ist, hat sich morphologisch nicht entscheiden lassen. Die wirtelförmige Wiederholung der Zwillingsbildung abwechselnd nach den Flächen (110) und $(1\bar{1}0)$ spricht mehr für rhombische als für monokline Symmetrie. Bei monokliner Auffassung müßte man Fünflingsbildungen, die nicht selten und sehr regelmäßig auftreten, auf zwei verschiedene Zwillingsgesetze nach der Querfläche und der Basis zurückführen; man müßte also die rhombisch gedeuteten Prismenflächen als verschiedenwertig auffassen.

Optische Untersuchungen haben bis jetzt noch keine Entscheidung gebracht, da die Krystalle sehr wenig durchsichtig sind und bei ihrer großen Härte auch nicht leicht zu Dünnschliffen verarbeitet werden können. Die Präparation gelingt zwar mit Carborundum, ist aber besser mit Diamantpulver durchzuführen. Die Doppelbrechung scheint hoch zu sein. Pleochroismus ist weder auf den hexagonalen Blättchen, noch auf zwei anderen hierzu und unter einander senkrecht liegenden Flächen zu erkennen gewesen. Die gerade Auslöschung auf den fraglichen Blättchen widerspricht nicht der rhombischen Symmetrie, könnte aber auch mit monokliner Symmetrie in Einklang gebracht werden. Die Krystalle sind unmagnetisch.

Nachdem durch die vorstehende Untersuchung sicher gestellt war, daß in den schwarzen Krystallen ein einheitliches Individuum vorliegt — was bislang noch ausstand — wurde zu ihrer vollständigen Analyse geschritten. Das war um so mehr nötig, als bei den früheren Untersuchungen nie Borbestimmungen ausgeführt worden sind, der Borwert vielmehr stets nur aus der Differenz der übrigen Bestandteile gegen 100% abgeleitet worden ist. Diese analytische Untersuchung ist in dankenswerter Weise von Hrn. cand. chem. Ernst Topp unter meiner Mithilfe ausgeführt worden. Die analysierten Präparate waren sämtlich nach der Schwebemethode von den geringen Beimengungen befreit. Für seine freundliche Unterstützung hierbei sei dem Assistenten des mineralogischen Instituts, Hrn. Dr. K. Simon, bestens gedankt.

Die meisten Aluminiumbestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, daß eine gewogene Menge von Krystallen mit einer reichlichen Menge eines Gemisches von 4 Teilen konzentrierter Salpetersäure und 1 Tl. Wasser in einem Rundkolben mit angeschmolzenem, weitem Steigrohre mehrere Stunden gekocht wurde, bis fast alles in Lösung gegangen war. Dabei blieb eine geringe Menge schwarzen, krystallinischen Pulvers zurück, die zu weiterer Untersuchung zu gering war; auf jeden Fall ließ sie sich nicht bei weiterem Kochen mit Salpetersäure und auch nicht durch Erhitzen mit Salpetersäure im Rohre auf 150° in Lösung bringen, war also stofflich von der Hauptmenge der Krystalle verschieden. Diese Menge wurde in einigen Fällen bestimmt und bei der Berechnung der Analysen in Abzug gebracht, so daß die angeführten Bor- und Aluminiumwerte die Zusammensetzung des in Lösung gegangenen Hauptteils der Krystalle angeben. Die erhaltene Lösung wurde eingedampft, durch mehrfaches Abrauchen mit chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol völlig von Borsäure befreit und in üblicher Weise auf Aluminium analysiert. Meist wurde das Ungelöste nicht entfernt, sondern mit dem Aluminiumoxyd zusammen gewogen; die so erhaltenen Werte wurden durch Abziehen des Ungelösten korrigiert.

Behufs gewichtsanalytischer Borbestimmung kamen wir nach mehreren Vorversuchen schließlich im Wesen auf die Moissansche¹⁾ Anordnung der Methode von Gooch, auf die wir übrigens erst später, als wir die gleiche Anordnung selbständig gefunden hatten, aufmerksam wurden. Diese Vorschrift hat sich bei unseren Versuchen bestens bewährt und sei als gewichtsanalytische Borbestimmungsmethode ausdrücklich empfohlen. Wir verwandten einen Fraktionierkolben von 200 ccm Inhalt mit 27 cm langem, 2 cm weitem Halse. Das 2 cm vom oberen Halsende entfernt ansetzende, zunächst schräg aufwärts (2 cm weit, 5 cm lang), dann schräg abwärts (0.8 cm weit, 8 cm lang) und schließlich senkrecht durch einen Kühler (25 cm lang) nach unten führende Destillierrohr leitete das Destillat in eine gekühlte Saugflasche von

¹⁾ H. Moissan, Bull. soc. chim. **11**, 955 [1894]. — Compt. rend. **116**, 1087 [1893].

300 ccm Inhalt, an deren seitliches Ansatzrohr eine kleine Kugelvorfalle mit etwas Ammoniak- oder Ammoniumcarbonatlösung angesetzt war. Der Fraktionierkolben tauchte in ein mit Öl gefülltes Becherglas als Heizbad, das am Stativ bequem gehoben oder gesenkt werden konnte. Die abgewogene Substanzprobe (0.2—0.5 g) wurde mit etwa 4 g reiner konzentrierter Salpetersäure und 1 ccm Wasser im Einschmelzrohr durch etwa 2-stündiges Erhitzen auf 150° gelöst. Dabei waren Borsäureverluste und eine unnötige Verdünnung vermieden. Die Lösung wurde durch einen auf den Fraktionierkolben aufgesetzten Tropftrichter in den Kolben gespült und bei 140—150° Ölbadtemperatur zur Trockene eingedampft, was meist recht lange dauerte. Der Rückstand wurde nun mehrfach mit je 10 ccm reinem Methylalkohol, darunter einmal unter Zusatz von etwas Salpetersäure überdestilliert, was schnell ging. Das Ende des Borsäureübertriebens war nicht leicht zu erkennen; am empfehlenswertesten erschien es, einen überdestillierten Tropfen mit einem Capillarrohr aufzusaugen und in die Flamme zu blasen; so war die Grünfärbung der Flamme sicher zu erkennen, während bei Verwendung von Filterpapier meist die gelbe Natriumflamme störte.

Der Rückstand im Fraktionierkolben wurde in einigen Fällen zur Aluminiumbestimmung verwandt. Das Destillat wurde zunächst mit Ammoniak neutralisiert, im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure konzentriert und dann tropfenweise auf in einem großen Platintiegel gewogenes und danach mit Wasser abgelöschtes Calciumoxyd gebracht; der Platintiegel wurde dabei auf einem Wasserbade mäßig erwärmt. Für 0.5 g Bortrioxyd wurden etwa 8—10 g Calciumoxyd verwandt. Die Gewichtszunahme nach erneutem Glühen gab die vorhandene Menge Bortrioxyd an. Geblüht wurde unter Einleiten von Sauerstoff in den Tiegel mit einer Gebläseflamme, wobei die Hitze durch einen ofenartigen Wärmemantel zusammengehalten und dadurch gesteigert wurde; dazu dienten zwei Blumentöpfe, die mit ihren Öffnungen auf einander paßten; durch das vergrößerte Bodenloch des einen schlug die Gebläseflamme von unten in sie hinein und durch das vergrößerte Bodenloch des anderen oben heraus. Der Tiegel stand auf einem Dreiecke von starkem Platindraht; als Deckel diente ihm ein durchlochstes Platinblech, durch das ein porzellanenes Rose-Einleitungsrohr den Sauerstoff in den Tiegel führte. Diese Vorrichtung hat sich sehr bewährt und machte die Verwendung eines aus Calciumnitrat bereiteten Calciumoxyds, wie es Moissan vorschreibt, überflüssig. Wir stellten Calciumoxyd einfach durch mehrstündiges Glühen von Calciumcarbonat her und vermieden dadurch die durch die Neigung des Calciumnitrats zu spratzen bedingten Unannehmlichkeiten.

0.6271 g Sbst.: 0.0098 g Ungelöstes. — 0.5615 g Sbst.: 0.0086 g Ungelöstes. — 0.6203 g Sbst.: 0.0089 g Ungelöstes.

0.2219 g Sbst.: 0.5803 g B_2O_3 . — 0.1713 g Sbst.: 0.4491 g B_2O_3 . — 0.1934 g Sbst.: 0.5069 g B_2O_3 . — 0.1500 g Sbst.: 0.3952 g B_2O_3 . — 0.3108 g Sbst.: 0.8251 g B_2O_3 , 0.1016 g Al_2O_3 + Ungelöstes. — 0.1819 g Sbst.: 0.4717 g B_2O_3 , 0.0624 g Al_2O_3 + Ungelöstes. — 0.4427 g Sbst.: 0.1461 g Al_2O_3 + Ungelöstes. — 0.6443 g Sbst.: 0.2076 g Al_2O_3 + Ungelöstes. — 0.4297 g Sbst.: 0.1456 g Al_2O_3 + Ungelöstes.

In Salpetersäure unlöslich waren:

1.56	1.53	1.43	Mittel 1.5 %
------	------	------	--------------

Der in Salpetersäure gelöste Teil enthielt:

Bor:	83.4	83.6	84.1	84.7	82.7	Mittel 83.7 %
Aluminium:	17.0	16.5	17.4	16.8	17.4	» 17.1 »

Wenn man, was natürlich willkürlich ist, das gegen 100 % auftretende Plus von 0.8 % auf Bor und Aluminium ihrem Verhältnisse entsprechend verrechnet, so würden sich B 83.04 % und Al 16.96 % ergeben. Diese Korrektur, die im wesentlichen den Borwert erniedrigt, gewinnt übrigens dadurch an Berechtigung, daß ein Plusfehler bei den Borbestimmungen wahrscheinlicher als bei den Aluminiumbestimmungen ist.

Durch diese Analysen werden die Hampeschen¹⁾ Analysen aufs beste bestätigt. Aus seinen Versuchszahlen berechnen sich mit den heutigen Atomgewichten die Werte Al 16.74, 16.89, 17.19, im Mittel Al 16.94. Es liegt in den schwarzen Krystallen also in der Tat, wie Hampe in seiner bislang nicht genügend gewürdigten Arbeit zuerst festgestellt hatte, ein Aluminiumborid, AlB_{12} (ber. B 82.97, Al 17.03) vor. Die komplizierte Formel darf keinen Anstoß erregen, seitdem durch die metallographischen Untersuchungen aus Tammanns Laboratorium bekannt geworden ist, daß die Verbindungen der Metalle unter einander ähnliche komplizierte Verhältnisse zeigen.

Die Wöhler-Devilleschen Analysen sind sicher irrtümlich. Es ist nicht daran zu zweifeln, daß sie die schwarzen Krystalle nicht genügend von den kohlenstoffhaltigen quadratischen Krystallen getrennt haben — um so weniger, als sie beide stofflich für gleich hielten —, und daß sie dadurch zu der Angabe, die schwarzen Krystalle enthielten 2.4 % C, gelangt sind. Ebenso wenig ist ihre Ansicht, daß die schwarzen Krystalle nur Spuren Aluminium enthielten, richtig. Dafür, daß ihre Präparate in der Tat Aluminium enthalten haben, spricht eine Notiz²⁾ in ihrer Arbeit, nämlich, daß sich beim Chlorieren neben Borchlorid auch reichlich ein weißes Sublimat bilde, das offenbar im wesentlichen Aluminiumchlorid gewesen ist. Sie fanden allerdings beim Lösen dieses Sublimats in Wasser nur selten Aluminium, aber regelmäßig Chlorwasserstoff und Borsäure und vermuteten, daß ein Oxychlorid des Bors vorläge, das sie näher untersuchen wollten, aber nicht untersucht haben. Ihr Verfahren auf Aluminium zu prüfen, ist aber nach neueren Erfahrungen³⁾ nicht zulässig.

¹⁾ W. Hampe, Ann. d. Chem. 183, 90 [1876].

²⁾ F. Wöhler und H. Sainte-Claire Deville, Ann. d. Chem. 101, 351 [1857].

³⁾ F. W. Hinrichsen, diese Berichte 40, 1497 [1907].

Die aluminothermische Darstellungsmethode ist den früheren Darstellungsmethoden vorzuziehen. Sie ist sehr bequem und liefert auf 100 g Aluminium 7.5 g reine Krystalle, während Hampe nur 2.5 g Rohkrystalle und aus diesen durch mühsames Auslesen 1 g reine Krystalle erhielt. Seine Krystalle waren allerdings infolge der geringen Abkühlungsgeschwindigkeit bei seinen Versuchen etwas größer und besser ausgebildet.

Es sei bemerkt, daß es inzwischen gelungen ist, auch die gelbbraunen Krystalle auf aluminothermischem Wege zu erhalten. Sie lassen sich unschwer von den gleichzeitig entstehenden schwarzen Krystallen trennen. Über sie soll im Laufe des Wintersemesters berichtet werden.

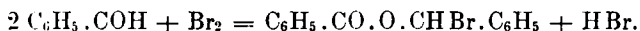
Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

446. W. Herz und Hermann Dick: Die Geschwindigkeit der Einwirkung von Brom auf Benzaldehyd.

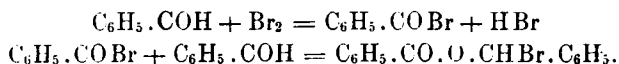
(Eingegangen am 16. Juli 1908).

Vor einiger Zeit haben W. Herz und Bruno Mylius¹⁾ die Geschwindigkeit untersucht, mit der sich Brom an ungesättigte organische Verbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln anlagert. Im Anschluß daran haben wir jetzt Versuche angestellt, wie sich die Schnelligkeit der Einwirkung des Broms auf einen Körper verhält, der keine Kohlenstoffdoppelbindung besitzt, und bei dem keine Addition des Halogens stattfindet.

Brom und Benzaldehyd bilden nach den Untersuchungen von Liebig und Wöhler²⁾ und Curtius³⁾ Brombenzylbenzoat:



Es ist von vornherein wahrscheinlich, daß diese Umsetzung nach dem Schema einer bimolekularen Reaktion verläuft, zumal wenn man die in der zitierten Literatur besprochene Annahme berücksichtigt, daß das Brombenzylbenzoat als Additionsprodukt von Benzaldehyd und Benzoylbromid aufgefaßt werden kann. Der Reaktionsvorgang entspricht dann den Gleichungen:



¹⁾ Diese Berichte **39**, 3816 [1906]; **40**, 2898 [1907].

²⁾ Ann. d. Chem. **3**, 266 [1832]. ³⁾ Diese Berichte **14**, 2473 [1881].