

Die Ähnlichkeit von Phosphor und Arsen kommt also auch darin zum Ausdruck, daß bei beiden Elementen die vieratomigen Moleküle zunächst in zweiatomige dissoziieren.

Nachschrift. Nach dem Abschluß unserer Untersuchung erschien im letzten Heft der Zeitschrift für physikalische Chemie, **81**, 129 [1912], soeben eine Abhandlung von G. Preuner und J. Brockmüller, »Gasdruckmessungen mit Spiralmanometer aus Quarzglas«, welche u. a. Bestimmungen der Dampfdichte des Phosphors in dem auch von uns untersuchten Temperaturgebiet enthält. Ihre Resultate und die daraus gezogenen Schlüsse weichen von den unserigen nicht unwesentlich ab. Insbesondere nehmen die Verfasser an, daß bei den Gleichgewichten auch die Dissoziation $P_2 \rightleftharpoons 2P_1$ eine wesentliche Rolle spiele, während wir in vorstehender Arbeit für das von uns geprüfte Druckgebiet zu dem entgegengesetzten Ergebnis kommen. Offenbar sind unsere Messungen die genaueren. Die HHrn. Preuner und Brockmüller sagen, daß sie bei ihren Bestimmungen große Schwierigkeiten und Abweichungen der einzelnen Versuchsreihen von einander hatten, ohne daß sie die Fehlerquellen hätten auffinden können. Zum großen Teil dürfte sich dies dadurch erklären, daß sie für ihre Versuche ohne weiteres den Phosphor des Handels benutzten, den sie nur einigen Waschungen unterwarfen. Ein derartiges Material eignet sich nicht als Grundlage für empfindliche physikalische Messungen.

Übrigens halte ich es für bedenklich, auf die bei den niedrigsten Drücken und Temperaturen erhaltenen Messungsergebnisse, welche von den Beobachtungsfehlern besonders stark beeinflußt werden, ausschlaggebende Rechnungen zu gründen, wie es die HHrn. Preuner und Brockmüller tun.

Stock.

471. Alfred Stock und Carl Massenez: Borwasserstoffe.

[Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 16. November 1912.)

Bor ist — von den Edelgasen abgesehen — das einzige Nichtmetall, von dem bis heute noch keine einheitliche Wasserstoffverbindung bekannt war. Die häufig unternommenen Versuche zur Darstellung von Borwasserstoffen endeten fast immer ergebnislos. Wenn einige Mitteilungen über sicher nicht einheitliche borähnliche sogenannte feste Borwasserstoffe¹⁾ unberücksichtigt bleiben, so sind bisher

¹⁾ Reinitzer, M. **1**, 792 [1880]; Lorenz, A. **247**, 246 [1888]; Winkler, B. **28**, 778 [1890].

nur drei Veröffentlichungen über Borwasserstoffe erschienen: nämlich von Jones und Taylor¹⁾ im Jahre 1881, von Sabatier²⁾ 1891 und eine vorläufige Mitteilung von Ramsay und Hatfield³⁾ 1901. Alle drei Arbeiten beruhen, wie gleich zu zeigen sein wird, auf so ungenügenden experimentellen Grundlagen, daß ihre Folgerungen nicht einwandfrei sind. Die Untersuchungen, über welche wir hier berichten werden, haben denn auch zu ganz anderen Ergebnissen geführt.

Daß es flüchtige Borwasserstoffverbindungen gibt, ist seit langem bekannt. Bei der Zersetzung von Boriden des Magnesiums und anderer Metalle durch Säuren entstehen Gase, welche größtenteils Wasserstoff sind, aber infolge einer Beimengung von Borwasserstoff einen höchst charakteristischen, ekelhaften Geruch besitzen, mit grüner Flamme brennen, in erhitzten Röhren Bor abscheiden und mit Silberlösung dunkle borhaltige Niederschläge liefern. Jones und Taylor (s. o.), welche das aus Magnesiumborid mit Salzsäure entwickelte Gas untersuchten, fanden, daß sein Borwasserstoffgehalt ganz gering und viel zu klein war, als daß er nach den gewöhnlichen Methoden hätte bestimmt werden können. Auf folgendem Wege bemühten sie sich, einen Anhalt für die Formel des Borwasserstoffs zu gewinnen.

Sie leiteten ein gemessenes Volumen des Gases (bei der einzelnen Bestimmung etwa 650 ccm) über glühendes Kupferoxyd, wogen das dabei entstehende Wasser und bestimmten die Gewichtsabnahme des Kupferoxyds. Während sie bei Kontrollversuchen mit reinem Wasserstoff im Mittel von 6 Bestimmungen 1.5 mg zu wenig Wasser erhielten, fanden sie bei vier Analysen des borhaltigen Gases 0.8, 1.6, 1.7 und 4.7 mg Wasser zu viel. In willkürlicher Weise benutzten sie den »erfolgreichsten« Versuch zur folgenden Herleitung der Formel: 666.8 ccm Gas gaben 0.5424 g Wasser; das gleiche Volumen reinen Wasserstoffs hätte 0.5377 g Wasser geben sollen; der Überschuß von 4.7 mg entspricht 0.5 mg Wasserstoff; dies ist die mit Bor verbundene Wasserstoffmenge, welche über die Formel BH_2 hinausgeht. Die Formel des Borwasserstoffes sei BH_{2+x} ; die 0.5424 g Wasser entsprechen 0.4821 g Sauerstoff, die das Kupferoxyd hätte verlieren müssen; letzteres verlor tatsächlich aber nur 0.4757 g; die Differenz von 6.4 mg ist das im Kupferoxyd zurückgehaltene Bor; es berechnet sich daher x (nach: $6.4 : 11 = 0.5 : x$) zu 0.86; es sind also 11 Tle. Bor mit 2.86 Tln. Wasserstoff verbunden, was »may be considered, under the circumstances of the experiment, a sufficiently near approximation to BH_3 «.

Diese Berechnung ist unhaltbar. Abgesehen von der Kleinheit der hier ausschlaggebenden Substanzmengen (die 667 ccm Gas hätten nach der »Analyse« 13 ccm BH_3 enthalten), haben sich die Verfasser ohne Bedenken darüber hinweggesetzt, daß 1. die drei anderen Ana-

¹⁾ Soc. 39, 213 [1881]; vorläufige Mitteilung: Chem. N. 88, 262 [1878].

²⁾ C. r. 112, 866 [1891].

³⁾ P. Ch. S. 17, 152 [1901].

lysen zu ganz anderen Resultaten führen und 2. die Kontrollanalysen mit reinem Wasserstoff sowohl in Bezug auf das Wassergewicht wie auf den Gewichtsverlust des Kupferoxyds durchaus nicht mit der Theorie übereinstimmen. Im übrigen wurde weder eine quantitative Bestimmung des Bors noch irgend eine qualitative Prüfung des analysierten Gases auf andere Beimengungen (von welchen es unseren Versuchen zufolge Siliciumwasserstoff und Kohlendioxyd enthalten haben dürfte) vorgenommen.

Die Veröffentlichung Sabatiers aus dem Jahre 1891 ist nur eine kurze Notiz. Der Verfasser hat keine Versuche zur Analyse des aus Magnesiumborid und Salzsäure gewonnenen Gases gemacht und bestätigt im wesentlichen die qualitativen Angaben von Jones und Taylor, indem er hervorhebt, daß der Borwasserstoffgehalt des Gases nur sehr klein ist. Er fand, daß der beigemengte Borwasserstoff durch Kalilauge unter geringer Volumenvermehrung (von etwa 1%) schnell zerstört wird. Er hielt es für selbstverständlich, daß die Formel des Borwasserstoffs BH_3 sei, denn er schreibt, zweifellos verdreifache sich das Volumen bei der Zersetzung mit Kalilauge, setzt also voraus, daß die Hydrolyse nach der Gleichung: $2BH_3 + 3H_2O = B_2O_3 + 6H_2$ erfolge.

Der Einwand, jede Borbestimmung und jede Prüfung des untersuchten Gases auf Einheitlichkeit unterlassen zu haben, muß auch Ramsay und Hatfield gemacht werden. Sie stellten das borwasserstoffhaltige Gas ebenfalls durch Erwärmen von Magnesiumborid (aus Bortrioxyd und Magnesiumpulver im Eisentiegel bei Rotglut) mit Salzsäure dar und kühlten es zur Kondensation der weniger flüchtigen Bestandteile in flüssiger Luft.

Im Kühlgefäß setzten sich weiße Krystalle ab, welche beim Erwärmen etwa 50 ccm eines farblosen, widerlich riechenden, mit grüner Flamme brennenden Gases lieferten. Die Dichte des mit Ätzkali, Natronkalk und Phosphorpentoxyd behandelten Gases war 19.36; elektrische Funken zersetzten es unter Borabscheidung (aus 45 mg Gas erhielten die Verfasser 50 mg festen Rückstand, der nicht weiter untersucht wurde) mit einer Volumenvermehrung von 2:2.94. »The experiment was a difficult one, and could not be expected to furnish very accurate results. Those experiments render it probable that the gas consisted mainly of a compound $B_2H_2^*$.

Da das ursprünglich erhaltene Gas nach der Abkühlung mit flüssiger Luft noch mit grüner Flamme brannte, konzentrierten die Verfasser den nicht kondensierten Teil mittels Diffusion durch Tonröhren. Einige hundert ccm des so behandelten Gases wurden auf 2 Atm. komprimiert und mit flüssiger Luft, welche unter niedrigem Druck siedete, gekühlt: ein wenig wurde fest, vergaste aber sofort bei Verminderung des Druckes. Die Dichte dieser Probe war 2.59.

Unter der Annahme, daß die Formel des Borwasserstoffes BH_3 ist, hätten 26.5% aus BH_3 , der Rest aus Wasserstoff bestanden. Beim Funken gaben 7.45 ccm 8.50 ccm, d. h. eine Zunahme von 1.05 ccm. 26.5% von 7.45 ccm sind 1.97 ccm. Die Volumenzunahme von 1.97 auf $1.97 + 1.05 = 3.02$ ccm steht annähernd im Verhältnis 2 : 3, wie es die Gleichung $2 BH_3 = 2 B + 3 H_2$ verlangt ¹⁾.

Die Verfasser fügen hinzu, daß spätere Versuche, die Verbindung B_3H_3 darzustellen, erfolglos waren. Das kondensierbare Gas bestand »up to now« aus einer durch festes Ätzkali und konzentrierte Schwefelsäure unter Volumenvermehrung zersetzbaren Verbindung, deren Dichte zu 18.1 gefunden wurde und welche beim Funken ebenfalls Bor abschied. Folglich, so schließen Ramsay und Hatfield, gibt es zwei Borwasserstoffe B_3H_3 , einen relativ beständigen und einen leicht durch Reagenzien zu zersetzenden. »The yields in the last case have been very poor and the authors have not yet secured the conditions for producing the stable compound with certainty, uncontaminated by the unstable gas«. Schließlich konstruieren die Verfasser noch Konstitutionsformeln für einige theoretisch mögliche Borwasserstoffe und meinen, daß in dem unbeständigen B_3H_3 die Verbindung $H_2B - B = BH$, in dem beständigen das ringförmige Molekül $HB \begin{array}{c} \diagup BH \\ \diagdown BH \end{array}$ vorliege.

Dieser, von Ramsay und Hatfield als »preliminary note« bezeichneten Mitteilung folgte keine ausführlichere Veröffentlichung. Über die Gründe hierfür äußert sich Ramsay in seinem Buche »Ver-gangenes und Künftiges aus der Chemie« (S. 30):

»Einige Jahre vorher hatte ich 70 ccm einer gasförmigen Verbindung von Bor und Wasserstoff . . . hergestellt . . . Die Verbindung wurde analysiert und ergab die Zusammensetzung BH ; aus ihrer Gasdichte ergab sich die Formel B_3H_3 . Ich übertreibe nicht, wenn ich sage, daß ich mindestens 25 Versuche gemacht habe, diesen Stoff wieder herzustellen, aber ich bin außer Stande gewesen, die erforderlichen Bedingungen wiederzufinden. Es wurde B_2O_3 von aller möglichen Herkunft benutzt; alle denkbaren Veränderungen der Temperatur, des Verhältnisses zwischen B_2O_3 und Mg , der Dauer der Erhitzung usw., wurden versucht; alles ohne ein faßbares Ergebnis; in keinem Falle konnte ich mehr als ein paar ccm des fraglichen Gases erhalten. Daß man das Gas erhalten kann, steht außer Zweifel; nur ist es mir nicht möglich gewesen, die entscheidenden Bedingungen wieder aufzufinden, die ich beim ersten Versuch zufällig richtig getroffen hatte«.

Nach diesem — notwendigerweise etwas ausführlichen — Überblick über den bisherigen Stand der Borwasserstoff-Frage, welcher eine kritische Beurteilung der experimentellen Grundlagen desjenigen erlaubt, was sich bis jetzt in den Hand- und Lehrbüchern über die Borwasserstoffe findet, beginnen wir mit der

¹⁾ Alle diese Berechnungen Ramsays und Hatfields sind hinfällig. Die untersuchten Gase müssen außer Borwasserstoffen auch Siliciumwasserstoffe enthalten haben.

Beschreibung unserer Versuche.

Obwohl die älteren Arbeiten hierzu nicht zu ermutigen schienen, entwickelten auch wir den borwasserstoff-haltigen Wasserstoff aus dem leicht darzustellenden Magnesiumborid¹⁾ und Salzsäure. Im allgemeinen lassen sich die Hydride der Nichtmetalle aus den Magnesium-Verbindungen der letzteren besonders gut gewinnen (z. B. der so zersetzliche Autimonwasserstoff). Wir beobachteten ferner bald, daß die schlechten Ausbeuten an Borwasserstoff, welche man aus Magnesiumborid und Säuren bekommt, weniger durch das Magnesiumborid als durch die Unbeständigkeit des Borwasserstoffs, insbesondere durch seine Empfindlichkeit gegen Wasser, verschuldet werden. Vielleicht läßt sich die Darstellung des Borwasserstoffs verbessern, wenn man Boride statt durch wäßrige Säuren durch nichtwäßrige Reagenzien zersetzt. Zunächst zogen wir es vor, mit wäßrigen Flüssigkeiten zu arbeiten, weil die Reaktionen hierbei am übersichtlichsten sind und man sich am leichtesten von den möglichen Nebenprodukten Rechenschaft zu geben vermag. Sobald erst die Eigenschaften der Borwasserstoffe nach allen Richtungen erforscht sind, kann und soll eine Verbesserung der Darstellungsmethode in dem erwähnten Sinne erstrebt werden.

Über die Darstellung des Magnesiumborids.

Für die Darstellung größerer Mengen von Magnesiumborid kommt nur die Reaktion zwischen metallischem Magnesium und Bortrioxyd (oder wasserfreien Boraten) in Frage. Verfahren, welche die Verwendung von elementarem Bor, Borhalogen-Verbindungen u. dgl. erfordern, sind zu umständlich, obgleich sie zweifellos besonders reine Boride liefern können.

Wie man auch das Borid herstellt, es gibt bei der Zersetzung durch Säuren immer nur Wasserstoff mit sehr wenig Borwasserstoff (günstigenfalls rund $\frac{1}{10}$ Vol.-Proz.). Die Ausbeute an letzterem hängt von manchen Umständen ab, welche bei der Herstellung des Borids aus Magnesium und Bortrioxyd beachtet werden müssen. Wir haben darüber viele mühselige Versuche angestellt, deren Ergebnisse kurz wiedergegeben seien. Als Material dienten uns »Magnesimpulver« und »Borsäure geschmolzen, Pulver«, beide von Kahlbaum bezogen.

Im Magnesium ließen sich nennenswerte Verunreinigungen außer Oxyd und etwas Carbonat nicht nachweisen. Letzteres bewirkt, daß die aus dem Magnesium und dem daraus gewonnenen Borid mit

¹⁾ Die käuflichen Boride, Ferroborsäure und Bormangan, geben bei der Zersetzung durch Säuren nur Spuren von Borwasserstoffen.

Säuren entwickelten Gase immer kohlendioxyd-haltig sind. Die entwässerte Borsäure enthielt, wie sich durch Abrauchen mit methylalkoholischer Salzsäure feststellen ließ, etwa 1% Fremdschubstanz, vornehmlich Kieselsäure und Tonerde, die beim Pulvern des überaus harten und spröden Materials hineingelangen. Infolge dieser — wohl kaum zu vermeidenden — Beimengung entstehen bei der Reaktion mit Magnesium stets Silicide und später bei der Zersetzung mit Säuren Siliciumwasserstoffe.

Die Boridbildung aus Bortrioxyd und Magnesium erfolgt erst bei Rotglut, und zwar in größerem Umfange ausschließlich dann, wenn sich die Reaktion unter intensiver Wärmeentwicklung durch das Reaktionsgemisch fortsetzt, wie es nur bei Anwendung sehr fein gepulverter Ausgangsmaterialien geschieht. Zwei dem bloßen Auge gleich erscheinende Präparate gepulverten Bortrioxyds verhielten sich, mit denselben Mengen Magnesium erhitzt, ganz verschieden, indem beim einen unter starker Glüherscheinung heftige Reaktion eintrat, beim andern überhaupt keine nennenswerte Einwirkung erfolgte. Der Unterschied war nur auf die unter dem Mikroskop leicht erkennbare Verschiedenheit der Korngröße zurückzuführen. Das größere Material reagierte nach dem Sieben durch Müllerseide (2500 Maschen auf 1 qcm) wie das feinere. Auch höheres und längeres Erhitzen vermag ein Gemisch von nicht genügend zerkleinertem Bortrioxyd und Magnesium nicht zu weiterer Reaktion zu bringen¹⁾. Die Anwendung des im Handel zu habenden »Magnesiumpulver, staubfein« empfiehlt sich nicht, weil dieses Material weniger rein ist und eine zu heftige Reaktion mit dem Bortrioxyd gibt.

Zu hohe Reaktionstemperatur vermindert die Ausbeute an Borid. Letzteres entsteht wahrscheinlich vorübergehend, zersetzt sich aber wieder unter Bildung von Bor und von Magnesium, welches verdampft. Die schädliche Temperatursteigerung kann man verhindern, wenn man für das Reaktionsgemisch einen Überschuß an Magnesium, als Verdünnungsmittel, verwendet. Bestimmungen der Ausbeuten an Borwasserstoff zeigten, daß eine Mischung von einem Gewichtsteil Bortrioxyd mit drei Gewichtsteilen Magnesium das beste Borid (so sei es, unter Nichtbeachtung seines Gehaltes an dem bei der Reaktion entstehenden Magnesiumoxyd und Magnesiumborat, kurz

¹⁾ Hierdurch erklären sich manche Widersprüche in der Literatur. Beispielsweise schrieb Cl. Winkler (B. 23, 773 [1890]) von der Einwirkung fein gepulverten Bortrioxyds auf Magnesiumpulver: »Man konnte dasselbe in jedem beliebigen Maßstabe der Erhitzung bis zum starken Rotglühen unterwerfen, ohne daß eine auffallende Reaktionsäußerung, z. B. eine Glüherscheinung, bemerkbar geworden wäre.«

genannt) liefert. Die Reaktion $B_2O_3 + 6 Mg = 3 MgO + Mg_3B_2$ würde nur zwei Gewichtsteile Magnesium auf einen Teil Bortrioxyd verlangen. Setzt man die auf einen Teil Bortrioxyd benutzte Magnesiummenge auf einen Teil hinab oder auf fünf Teile hinauf, so tritt beim Erhitzen nur noch schwache Reaktion ein. Beim Zersetzen der Boride mit Säuren bleibt ein um so kleinerer borhaltiger Rückstand (bezogen auf gleiche Mengen des angewandten Bortrioxyds), je magnesiumreicher das Reaktionsgemisch war. Die Güte des Borids hängt auch von der absoluten Menge des reagierenden Gemisches ab. Erhitzt man viel davon in großen Tiegeln, so steigt die Temperatur durch die Reaktionswärme im Tiegelinnern leicht bis zur Zersetzung des Borids: das Borid vom Rande eines Tiegels gab mit Salzsäure 400 ccm Wasserstoff pro g, dasjenige aus dem Innern nur 75 ccm. Wir zogen es daher vor, die Boridherstellung in kleinem Maßstabe vorzunehmen und kühlten die Tiegel nach dem Eintreten der Reaktion von außen durch einen Luftstrom ab.

Als Tiegelmaterial bewährte sich Eisenblech. Ton- und Schamottetiegel sind gasdurchlässig und geben Silicium ab. Nickeltiegel schmolzen leicht durch und wurden bei der Reaktion stark angegriffen. Dies geschah auch bei stark wandigen Eisentiegeln. Dünnwandige, besser zu kühlende Eisentiegel hielten dagegen gut stand.

Da Magnesium und Bor in der Hitze mit Sauerstoff und Stickstoff reagieren, muß die Reaktion bei Luftausschluß vorgenommen werden. Wir leiteten ähnlich, wie es bei den sogen. Rose-Tiegeln geschieht, durch ein Loch im Deckel Wasserstoff in den Tiegel. Der Wasserstoff ging zur Entfernung von Sauerstoff erst über erhitzten Platinasbest und zur Trocknung durch Schwefelsäure und über Phosphorpenoxyd. Unterblieb die Reinigung über Platinasbest, so entstand ein Borid, welches mit Säuren ein schwach stickstoffoxyd-haltiges Gas¹⁾ lieferte. Vermutlich bildeten sich aus Magnesiumnitrid stickstoff-sauerstoff-haltige Verbindungen.

Hier folgt die Vorschrift, nach welcher wir das für alle weiteren Versuche benutzte Magnesiumborid (künftig kurz als »Borid« bezeichnet) herstellten:

Ein Teil durch Müllerseide von 2500 Maschen pro qcm gesiebtes Bortrioxyd-Pulver wird mit drei Teilen Magnesiumpulver innig gemischt. Je

¹⁾ Und zwar enthielt es Stickstoffoxyde, welche sich bei der Temperatur der flüssigen Luft mit blauer und brauner Farbe kondensierten. Derartige bei tiefer Temperatur gefärbte Stickstoffoxyde sind schon öfters beobachtet worden (vergl. Ernst Müller, Z. a. Ch. 76, 324 [1912]).

10 g des Gemisches¹⁾ werden in einem dünnwandigen gestanzten Eisentiegel von 50 ccm Inhalt mit durchlochtem, rings übergreifendem Deckel über großer Gebläseflamme erhitzt, während gleichzeitig durch das Deckelloch mittels eines gebogenen Eisenrohres ein ziemlich kräftiger Strom gereinigten (s. o.) Wasserstoffs auf den Tiegelinhalt geleitet wird. Der Wasserstoffstrom muß verhindern, daß Luft in den Tiegel gelangt, jedoch nicht so stark sein, daß er den Tiegelinhalt zu sehr abkühlt. Sobald nach ein bis zwei Minuten langem Erhitzen die Reaktion in wenigen Sekunden unter Erglügen durch den Tiegelinhalt hindurchgegangen ist, schließt man den Gashahn und richtet Gebläseluft gegen den Tiegel, bis er nicht mehr glüht. Zugleich wird der Wasserstoffstrom vorübergehend etwas verstärkt. Der im Wasserstoffstrom erkaltete Tiegelinhalt, eine graubraune, poröse, feste Masse, wird herausgekratzt, zerrieben, durch ein Metallsieb von 400 Maschen pro qcm getrieben und über Natronkalk aufgehoben. Der nach dem Sieben zurückbleibende Rückstand von etwa 5%, größtenteils unverändertes Magnesium, wird verworfen. Ein Tiegel hält mehr als 50 Erhitzungen aus.

Über die Zersetzung des Borids durch Säuren.

Das Borid reagiert mit Wasser nur schwach und liefert dabei bloß Spuren von Borwasserstoff. Wir versuchten auch, es durch Wasserdampf bei erhöhter Temperatur zu zersetzen. Bei 450° entstand langsam ein kaum borwasserstoffhaltiger, bei 900° schneller ein borwasserstofffreier Wasserstoff.

Durch Säuren, langsam durch Essigsäure, schneller durch Schwefel- und Salzsäure, wird das Borid glatt bis auf einen braunen borhaltigen Rückstand unter Entwicklung von höchst widerlich nach Borwasserstoff riechendem Wasserstoff gelöst. In der wäßrigen Lösung befinden sich nach einer jüngst erschienenen²⁾ Arbeit von Trävers und Ray Derivate niedriger Boroxyde.

Das Gas enthielt, wie uns Vorversuche in Übereinstimmung mit den älteren Literaturangaben zeigten, nur sehr wenig Borwasserstoff, daneben aber auch Siliciumwasserstoff und Kohlendioxyd, auf deren — nicht zu vermeidende — Entstehung schon oben hingewiesen wurde. Es brannte mit intensiv grüner Bor-Flamme, aus der sich Bor bzw. Borsäure abscheiden ließ, gab mit ammoniakalischer Silberlösung einen dunklen Niederschlag und reduzierte Permanganat-Lösung. Nach etwa 1/2-stündigem Stehen über Wasser verlor es den Borwasserstoff-Geruch vollständig und brannte mit farb-

¹⁾ Weil das Gemisch bei der Reaktion sein Volumen vermehrt, muß es mindestens 1 cm vom Tiegelrande entfernt bleiben, damit der Deckel nicht an Tiegel festschmilzt. Bei der Reaktion destilliert immer etwas Magnesium an den Deckel.

²⁾ Proc. Roy. Soc. London, Serie A. 87 [1912]; C. 1912, II, 1521.

loser Flamme. Diese in der Literatur merkwürdigerweise bisher nicht erwähnte Beobachtung ließ uns zum ersten Male die Empfindlichkeit des Borwasserstoffs gegen Wasser erkennen. Beim Durchleiten des Gases durch ein auf dunkelste Rotglut erhitztes Rohr schieden sich in letzterem Bor und Silicium nebst etwas Bortrioxyd und Siliciumdioxyd (aus den genannten Elementen und dem Kohlendioxyd entstehend) ab. Das Gas enthielt danach nur noch etwas Siliciumwasserstoff, aber kein Bor mehr. Indem wir diesen Versuch quantitativ ausführten, die Menge des mit Säure zersetzten Borids, das Volumen des entwickelten Wasserstoffs und das Gewicht des im erhitzten Rohr abgeschiedenen Beschlages¹⁾ feststellten, konnten wir vergleichende Versuche über die Ausbeuten an Borwasserstoff unter wechselnden Versuchsbedingungen vornehmen. Die Ergebnisse seien ohne Zahlen kurz mitgeteilt.

Wir benutzten für die Zersetzung des Borids nur Salzsäure, weil diese augenscheinlich genau wie Schwefelsäure wirkte, bei letzterer aber die Bildung von Reduktionsprodukten nicht ausgeschlossen erschien.

Anfangs übergossen wir das Borid mit Säure oder überschichteten es mit Wasser und ließen die Säure langsam zutropfen. So arbeiteten auch die älteren Autoren. Die Ausbeuten an Borwasserstoff blieben unter diesen Umständen minimal. Sie stiegen auf das Vier- bis Fünffache, als wir umgekehrt das Borid langsam in die nicht zu verdünnte Säure eintrugen. Dieser große Unterschied erklärt sich dadurch, daß im letzteren Falle das Borid andauernd in saurer Umgebung ist, im ersteren aber in der Nähe des magnesiumoxydhaltigen Borids alkalische Reaktion auftritt. Gegen Alkali ist Borwasserstoff noch viel empfindlicher als gegen Wasser. Ähnliches wurde früher bei der Bildung des Antimonwasserstoffs aus Antimonmagnesium und Salzsäure beobachtet. Den damals konstruierten Apparat zum mühelosen gleichmäßigen Eintragen des Pulvers in die Säure²⁾ verwendeten wir auch jetzt mit Vorteil.

Die Säurekonzentration machte wenig aus. 2-, 4- und 8-fach normale Säuren lieferten etwa gleichviel Borwasserstoff. Bei Benutzung der 8-fach normalen Säure enthielt das entwickelte Gas aber beträchtliche Mengen Chlorwasserstoff.

Die geeignetste Temperatur war 50 bis 80°. In der Kälte trat lästige Schaumbildung auf, das Gas blieb im Schaum längere Zeit mit dem Wasser in Berührung und verarmte an Borwasserstoff

¹⁾ Im besten Falle 4 mg pro g zersetztes Borid.

²⁾ Stock und Guttman, B. 37, 885 [1904].

Oberhalb 80° erfolgte zwar die Gasentwicklung sehr glatt; die hohe Temperatur beschleunigte aber die Zerstörung des Borwasserstoffs durch das Wasser. Wie empfindlich Borwasserstoff gegen letzteres ist, zeigten Versuche, bei welchen wir die Säure kräftig rührten. Die entstehenden Gasblasen wurden so längere Zeit in der Flüssigkeit umhergewirbelt, wodurch ihr Borwasserstoffgehalt auf die Hälfte des ursprünglichen sank.

Vorversuche über die Reinigung und Kondensation des Borwasserstoffs.

Der einfachste Nachweis des Borwasserstoffs ist die Geruchsprobe. Hat ein Gas den charakteristischen widerlichen Borwasserstoff-Geruch verloren, so brennt es nicht mehr mit grüner Flamme, und es läßt sich in ihm auch durch chemische Mittel kein Bor mehr nachweisen.

Während längere Berührung mit Wasser den Borwasserstoff-Geruch zerstört und Borsäurebildung veranlaßt, ist kurzes Waschen des Gases mit Wasser ohne Einfluß auf den Borwasserstoff-Gehalt. Letzterer wird auch durch Überleiten des Gases über reine Watte, Phosphorpentoxyd und neutrales Chlorcalcium nicht verändert. Alkalien, fest oder in Lösung, zerstören dagegen den Borwasserstoff außerordentlich leicht. Eine wenige Centimeter lange Schicht Natronkalk genügt bereits, um dem Gas seinen Geruch vollständig zu nehmen.

Zur Trennung des Borwasserstoffs von dem großen Überschuß an Wasserstoff benutzten wir wie Ramsay und Hatfield die Abkühlung mit flüssiger Luft. Wir erwarteten nach den Angaben Ramsays und Hatfields, hierbei auf Schwierigkeiten zu stoßen, und waren darauf vorbereitet, flüssigen Wasserstoff als Kühlmittel verwenden zu müssen. Zu unserem Erstaunen aber zeigte sich, daß sich aller Borwasserstoff aus dem Gase mit flüssiger Luft ohne Schwierigkeit quantitativ kondensieren ließ. Allerdings kann man sich hierbei gerade infolge der leichten Kondensierbarkeit des Borwasserstoffs täuschen. Letzterer scheidet sich nämlich, wenn man zur Kondensation ein leeres, in flüssiger Luft gekühltes Gefäß benutzt, zum Teil in Form eines Nebels ab und geht als »Flugstaub« auch durch lange Röhren hindurch, um sich in der Wärme wieder in Gas zu verwandeln. Dadurch sind augenscheinlich Ramsay und Hatfield zu der Ansicht gekommen, daß in dem Gase, welches sie im wesentlichen ebenso wie wir darstellten, durch flüssige Luft nicht kondensierbarer Borwasserstoff enthalten sei. Ein Wattefilter in dem mit flüssiger Luft gekühlten Gefäß genügt, um den »Flugstaub«

und damit den Borwasserstoff vollständig zurückzubalten. Folgender Versuch bewies es.

13.5 g Borid wurden mit Salzsäure zersetzt. Das dabei entstehende Gas (ca. 10 l), welches ungefähr 20 mg Borwasserstoff enthielt, wurde nach einander durch Wasser, über Phosphorpentoxyd, durch ein leeres, mit flüssiger Luft gekühltes U-Rohr, durch ein zweites mit Watte gefülltes und ebenfalls in flüssiger Luft stehendes U-Rohr geleitet und in einer Quarzdüse verbrannt. Die ganz farblose Flamme brannte im unteren Teil eines lotrecht stehenden Quarkühlers, von welchem das entstehende Wasser in eine Platinschale abtropfte. Das Wasser, in welchem sich etwa bei der Verbrennung entstehende Borsäure befinden mußte, wurde eingedampft, wobei es 0.8 mg Rückstand (Kieselsäure aus etwas Siliciumwasserstoff, SiH_4 , welcher sich bei der Temperatur der flüssigen Luft nicht quantitativ kondensiert) hinterließ. Dieser Rückstand zeigte bei der empfindlichen Curcumapapier-Probe nicht die geringste Borsäurereaktion, die deutlich auftreten mußte, falls das Gas nach dem Durchgehen durch die mit flüssiger Luft gekühlten Rohre auch nur Spuren von Borwasserstoff enthalten hätte. Zur Kontrolle dampften wir eine Lösung von 0.3 mg Bortrioxyd, entsprechend 0.1 mg Bor, in 25 ccm Wasser zur Trockne ein: der Verdampfungsrückstand gab starke Curcuma-Reaktion.

In den mit flüssiger Luft gekühlten Gefäßen schied sich bei diesen Versuchen eine feste, weiße¹⁾ Masse ab, welche bei Erhöhung der Temperatur schmolz, sich teilweise in Gas verwandelte, zum Teil aber auch noch bei Zimmertemperatur flüssig blieb. In Gas und Flüssigkeit waren Bor und Silicium nachzuweisen. Die Flüssigkeit entzündete sich, sobald sie mit Luft in Berührung kam, unter explosionsartigen Erscheinungen. Mit Wasser reagierte sie unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Borsäure.

Für die weitere Untersuchung bedurften wir größerer Mengen Substanz und benutzten dabei folgendes

Verfahren zur Darstellung des borwasserstoff-haltigen Gases.

Der Apparat (s. den Schnitt, Fig. 1, S. 3550) ist eine Vervollkommnung des oben erwähnten, früher bei der Darstellung des Antimonwasserstoffs benutzten.

Der die Säure aufnehmende Glaskolben A von 3 l Inhalt trägt im Schlicke seines Halses das für das Borid bestimmte Gefäß B. Dieses hat unten in seinem 5 mm starken Boden eine $3\frac{1}{2}$ mm weite Bohrung, oben eine Öffnung mit Quecksilberdichtung, C, und ein schräges Füllrohr D. D ist, wenn es nicht zum Nachfüllen von Borid benutzt wird, mit einem Gummistopfen verschlossen, durch den ein zum Einleiten von Wasserstoff dienendes Rohr führt. Mitten durch B, in dessen untere Durchbohrung hineinragend und sie teilweise verschließend, geht der durch Motor und Schnurscheibe in Umdrehung zu versetzende Metallstift E (in der Nebenfigur in größerem Maßstabe ge-

¹⁾ Nur bei Gegenwart von Stickstoffoxyden (s. o.) teilweise gefärbt.

zeichnet) hindurch, welcher das Einwerfen des Borids in die Säure besorgt. E besteht im oberen Teil aus einem 6 mm dicken Eisenstab, der sich mittels

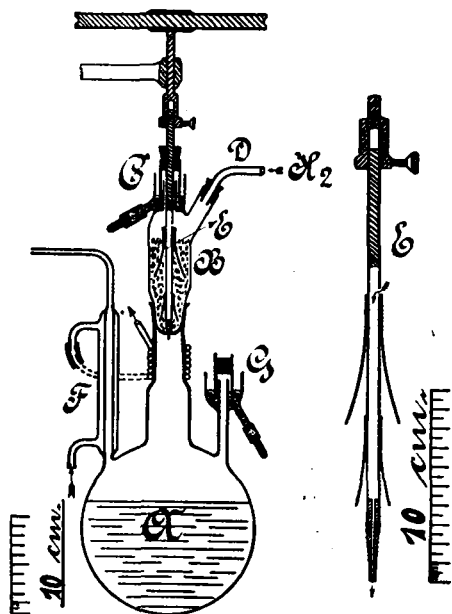


Fig. 1.

Schraube in einer an der Achse der Schnurscheibe sitzenden Hülse verschieben und feststellen läßt. An dem Eisenstab ist, wie die Hauptfigur zeigt, durch eine Gummistopfen das bewegliche Rohr der Quecksilberdichtung C befestigt. Der Stab setzt sich nach unten in ein Stück Messingrohr fort, in welches oben, unterhalb der Quecksilberdichtung, ein seitliches kleines Loch gebohrt ist. An das Messingrohr schließt sich unten ein längs durchbohrter, in seinem unteren Drittel schwach konisch bis auf 3 mm verjüngter, hier außen mit zwei steil schraubenförmig $\frac{3}{4}$ mu tief eingefeilten Rillen versehener Eisenstab. Wenn E im Sinne der Schraubengänge gedreht wird, bewirkt es wie eine Transportschnecke, daß das in B befindliche Borid in dünnem, gleichmäßigem Strahl in die Säure hineinfällt. Zwei Paar federnde schmale Flügel, welche an E angelötet sind und sich innerhalb des Borids mit E drehen, sorgen für das stetige Nachfallen des Borids in B gegen die untere Öffnung hin. Der Apparat arbeitet stundenlang ohne Beaufsichtigung. Durch D wird während des Versuchs ein langsamer Wasserstoffstrom eingeleitet. Er nimmt seinen Weg durch die seitliche kleine Öffnung und die Bohrung in E und verhindert, daß sich im Kolbenhals und an der durch die Schraube verschlossenen Öffnung von B Feuchtigkeit kondensiert, durch welche das gleichmäßige Funktionieren der Einwerfvorrichtung gestört würde. Die Gase verlassen den Kolben A durch den seitlichen Kühler F, dessen Kühlwasser auch ein um den oberen Teil des Kolbenhalses gewundenes Bleirohr durchströmt. G, auf der anderen Seite des Kolbens A, ist ein Sicherheitsventil mit Quecksilberverschluß. Der Abschluß wird durch ein mit einem Bleigewicht (ca. 50 g) beschwertes Glasbecherrchen bewirkt, welches sich hebt, sobald im Apparat Überdruck entsteht. Man entfernt es, wenn die Säure in A erneuert werden soll, um durch G die verbrauchte Säure abzuhebern und neue einzufüllen.

Die Beschickung des Apparats erfolgt so, daß man zunächst den Stift E justiert, indem man ihn senkt, bis seine Spitze unter B erscheint und er mit seinem konischen Teil auf der unteren Öffnung von B aufliegt, und ihn dann wieder um einige Millimeter anhebt,

Schraube in einer an der Achse der Schnurscheibe sitzenden Hülse verschieben und feststellen läßt. An dem Eisenstab ist, wie die Hauptfigur zeigt, durch eine Gummistopfen das bewegliche Rohr der Quecksilberdichtung C befestigt. Der Stab setzt sich nach unten in ein Stück Messingrohr fort, in welches oben, unterhalb der Quecksilberdichtung, ein seitliches kleines Loch gebohrt ist. An das Messingrohr schließt sich unten ein längs durchbohrter, in seinem unteren Drittel schwach konisch bis auf 3 mm verjüngter, hier außen mit zwei steil schraubenförmig $\frac{3}{4}$ mu tief eingefeilten Rillen versehener Eisenstab. Wenn E im Sinne der Schraubengänge gedreht wird, bewirkt es wie eine

was sich mit der Feststellvorrichtung am oberen Ende von E mühelos erreichen läßt. Die Schraubengänge von E dürfen nicht auf dem Glase schleifen, weil sie sonst schnell zerstört werden und die Öffnung von B verschließen. Darauf füllt man in B durch D 30—40 g Borid ein, setzt in D den Stopfen ein und leitet getrockneten Wasserstoff zu. Alsdann beschickt man den Kolben A, welcher auf einem Strohkranz oder dergl. steht, durch G mit 2 l 4-fach normaler Salzsäure von etwa 50°, verschließt G, verdrängt die Luft im ganzen Apparat durch den von D einströmenden Wasserstoff und versetzt E in langsame Drehung (etwa 30—50 Umdrehungen pro Minute). Das in die Säure fallende Borid wird sofort zersetzt. Die Reaktionswärme hält die Flüssigkeit dauernd warm. Während der Gasentwicklung läßt man nur sehr langsam Wasserstoff durch D zutreten. Das entweichende Gas wird im Kühler F größtenteils von Wasserdampf befreit, geht durch eine kleine wassergefüllte, zugleich als Blaszähler dienende Waschflasche, ein kleines halb mit Chlorcalcium, halb mit Phosphor-pentoxyd beschicktes Trocken-U-Rohr und dann in das mit flüssiger Luft gekühlte Kondensations-U-Rohr. Die Gasentwicklung, deren Stärke sich durch Regulieren der Umdrehungsgeschwindigkeit von E augenblicklich verändern läßt, darf so schnell sein, daß man eben noch die einzelnen Blasen im Waschfläschchen erkennen kann. Eine Säurefüllung reicht für die Zersetzung von 100 g Borid aus, die in etwa neun Stunden verarbeitet werden können und dabei 70 l Gas liefern. Entsteht, z. B. durch eine Verstopfung im Kondensationsrohr, Überdruck im Apparat, so tritt das Sicherheitsventil G in Tätigkeit. Die Höhe des abschließenden Quecksilbers im letzteren soll geringer sein als im Quecksilberschluß C. Nach dem Nachfüllen von Säure oder Borid muß, ehe man mit dem Kondensieren des Gases fortfährt, die in den Apparat eingedrungene Luft durch Wasserstoff entfernt werden. Bevor man den Apparat öffnet, treibt man das noch in A enthaltene borwasserstoffhaltige Gas durch Wasserstoff in das Kondensationsrohr.

Zur Kondensation benutzen wir durch Hähne verschließbare U-Rohre, die unten zu einer Ausbuchtung von einigen ccm Inhalt erweitert waren¹⁾. Anfangs riecht das Gas auch nach dem Durchgang durch das in flüssiger Luft stehende Kondensationsrohr etwas nach Borwasserstoff. Sobald sich das U-Rohr erst mit schneeartigem Kondensat gefüllt hat, wirkt dieses wie Watte und hält allen Borwasserstoff zurück. Den entweichenden Gasen läßt sich der Borwasserstoff-

¹⁾ Dies war für die spätere fraktionierte Destillation des Kondensats von Wichtigkeit. Es wurde dadurch erreicht, daß die Dämpfe in den beiden Schenkeln des U-Rohrs trotz der im letzteren enthaltenen Flüssigkeit mit einander in Verbindung blieben.

Geruch beim Durchleiten durch eine kurze Schicht Natronkalk vollständig nehmen.

Untersuchung des Kondensats; Isolierung zweier Borwasserstoffe.

Die Charakterisierung der Bestandteile des mit flüssiger Luft erhaltenen Kondensats und die Abscheidung reiner Borwasserstoffe daraus waren schwierig. Diese sind, wie sich ergab, höchst zersetzliche, an der Luft explodierende, entsetzlich riechende Substanzen, von denen zudem nur kleine Bruchteile eines Gramms für die Untersuchung zur Verfügung standen.

Schließlich bewährte sich folgende Untersuchungsmethode, nach welcher die kondensierte Substanz bei Luftabschluß einer sorgfältig kontrollierten, fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Das in flüssiger Luft befindliche U-Rohr mit dem Kondensat wurde mit einer Reihe anderer U-Rohre, Quecksilbermanometer und spezieller Apparate für die Analyse, Dichtebestimmungen u. dergl. luftdicht verbunden. Am anderen Ende des Systems befand sich eine modifizierte Töpler-Quecksilberluftpumpe¹⁾, welche abgepumpte Gase über Quecksilber aufzufangen erlaubte. Mit Marine-Leim gedichtete Schiffe und Hähne mit weiten Bohrungen (Fett: 1 Tl. Wachs und 7 Tle. wasserfreies Lanolin) dienten zur Verbindung und zum Abschließen der einzelnen Apparateile. Wir erwärmten das Kondensat stufenweise von der Temperatur der flüssigen Luft bis auf Zimmertemperatur, indem wir die flüssige Luft nach einander durch eine Mischung von Aceton und festem Kohlendioxyd (-82° bis -75°), durch flüssiges Ammoniak (-45° bis -35°) und durch Eis ersetzten. Der Kürze halber seien die so erzielten, etwas schwankenden Temperaturen im Folgenden als -80° , -40° und 0° bezeichnet. Die bei diesen Temperaturen fortgehenden Gase wurden in kleinen Portionen abgepumpt und in der Quecksilberwanne²⁾ weiterer Untersuchung unterworfen. Ein Kriterium für die Einheitlichkeit der Gasfraktionen und des flüssigen Rückstands hatten wir in der Messung der jeweiligen Tension des letzteren. Einzelheiten des Verfahrens sollen später bei der Beschreibung eines bestimmten Versuches zur Sprache gebracht werden. Zunächst seien die Resultate mitgeteilt.

Wir konnten feststellen, daß die wesentlichen Bestandteile des Kondensats die folgenden (geordnet nach abnehmender Flüchtigkeit) waren:

¹⁾ Stock, B. 38, 2183 [1905].

²⁾ Stock, B. 41, 3884 [1908].

1. Siliciumwasserstoff SiH_4 ; 2. Kohlendioxyd; 3. Siliciumwasserstoff Si_2H_6 ; 4. ein Borwasserstoff B_4H_{10} vom Sdp. $+16^\circ$; 5. ein höher siedender Borwasserstoff B_6H_{12} von der Tension 10 mm bei 0° ; 6. ein geringfügiger, noch weniger flüchtiger Rest, welcher weitere Bor- und Siliciumwasserstoffe enthielt.

Bevor die fraktionierte Destillation des Kondensats begann, wurde zunächst noch bei der Temperatur der flüssigen Luft der Wasserstoff abgepumpt, welcher sich von der Gasdarstellung her über dem Kondensat im Kondensationsrohr befand. Er enthielt nur Spuren von SiH_4 , welches sich in flüssiger Luft nicht ganz quantitativ kondensieren läßt, war im übrigen aber rein, insbesondere frei von Bor. 5.9 ccm behielten nach minutenlangem Funken konstantes Volumen, wobei sich ein winziger Hauch von Silicium auf dem Quecksilber abschied. 4.20 ccm zeigten nach der Explosion mit überschüssiger Luft eine Volumenverminderung von 6.35 ccm statt der für reinen Wasserstoff berechneten von 6.30 ccm. Nach der Entfernung des Wasserstoffs ließ sich bei der Temperatur der flüssigen Luft aus dem Kondensat kein Gas mehr abpumpen. Es war also kein Bestandteil darin, der bei dieser niedrigen Temperatur merkliche Tension besaß.

Das Kondensat wurde nun auf -80° erwärmt, wobei es zu einer farblosen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit schmolz. Seine Tension betrug zunächst 250 mm und fiel nach dem Abpumpen verschiedener Gasfraktionen rasch auf wenige Millimeter. Das abgepumpte Gas bestand im wesentlichen aus Siliciumwasserstoff SiH_4 , der sich vornehmlich in den zuerst fortgehenden Anteilen befand, und aus Kohlendioxyd, daneben aus sehr wenig Borwasserstoff. Dem Geruch zufolge enthielt es wohl auch Spuren von Phosphor- und Schwefelwasserstoff. Beispielsweise fanden wir in einem Falle¹⁾ darin 55 % CO_2 , etwa 40 % SiH_4 und 0.03 mg Bor im ccm. Der Kohlendioxyd-Gehalt schwankte bei verschiedenen Darstellungen. Er war besonders hoch, wenn das Magnesiumborid vor seiner Zersetzung durch die Säure längere Zeit an der Luft gestanden hatte. Der Bor-gehalt erklärte sich dadurch, daß sich den Gasfraktionen mit abnehmender Tension des Rückstands steigende Mengen Borwasserstoff B_4H_{10} beimengten. Letzterer hat bei -80° schon eine Tension von 2 mm.

Die analytische Untersuchung der Gase geschah im allgemeinen nach folgenden Methoden:

¹⁾ Auf die Wiedergabe unserer zahlreichen, an Präparaten verschiedener Darstellung gemachten Analysen glauben wir hier verzichten zu können.

1. Das Gas wurde bis zur Volumenkonstanz gefunkt: Silicium- und Borwasserstoffe zerfallen hierbei mehr oder minder vollständig in ihre Elemente, Kohlendioxyd geht bei Gegenwart von Wasserstoff in Kohlenoxyd über. 2. Das Gas wurde mit überschüssiger Luft zur Explosion gebracht und die Volumenkontraktion bestimmt. 3. Das Gas wurde mit Natronlauge geschüttelt; hierbei werden Silicium- und Borwasserstoffe zersetzt, so daß Silicium und Bor in der Lösung als Kieselsäure¹⁾ bestimmt werden können. Die Menge des entstehenden Wasserstoffs, z. B. $\text{Si}_2\text{H}_6 + 4\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 7\text{H}_2$; $\text{B}_4\text{H}_{10} + 4\text{NaOH} + 4\text{H}_2\text{O} = 4\text{NaBO}_2 + 11\text{H}_2$, ist sehr charakteristisch für das zersetzte Gas²⁾. 4. Zur Bestimmung des ursprünglichen Kohlendioxyd-Gehaltes wurde das nach 1. erhaltene kohlenoxydhaltige Gas mit überschüssiger Luft zur Explosion gebracht und das wieder zurückgebildete Kohlendioxyd mit Barytwasser absorbiert.

Weiteres Abpumpen von Gas bei -80° ließ die Tension der Flüssigkeit bis auf 2 mm sinken und lieferte Gasfraktionen, welche aus immer reiner werdendem Borwasserstoff B_4H_{10} bestanden. Kohlendioxyd war nicht mehr nachzuweisen. Nachdem das SiH_4 abdestilliert war, stieg der Siliciumgehalt des Gases noch einmal vorübergehend an. Offenbar ging jetzt der bei der Zersetzung von Magnesiumsilicid durch Säuren als Nebenprodukt immer entstehende Siliciumwasserstoff Si_2H_6 ³⁾ (Sdp. -7°) fort. Da sein Siedepunkt um mehr als 20° niedriger ist als derjenige des Borwasserstoffs B_4H_{10} , so sank der Siliciumgehalt des letzteren bei den folgenden Gasfraktionen wieder allmählich, indem sich der Borgehalt entsprechend bis zu dem für B_4H_{10} berechneten (1.96 mg pro ccm) erhöhte und die Wasserstoffmenge, welche ein Volumen Gas mit Natronlauge lieferte, bis zum 11-fachen Volumen anstieg, wie es die obige Gleichung für die Zersetzung des B_4H_{10} fordert. Beispielsweise fanden wir in drei nach einander abgepumpten Gasfraktionen:

	mg Si pro ccm	mg B pro ccm	Volumen-Vermehrung mit NaOH
I.	0.11	1.69	1 : 8.2
II.	0.05	1.88	1 : 9.9
III.	0	1.91	1 : 11.2

¹⁾ Die Borsäure wurde stets nach der modifizierten (Stock, C. r. 130, 516 [1900]) Jonesschen Methode durch Titration unter Mannitzusatz bestimmt. Als Indicator beim Abstumpfen der starken Säure bewährte sich Pikrinsäure. Wir fanden es vorteilhaft, einen Überschuß von Natriumthiosulfat-Lösung zu vermeiden.

²⁾ Wie weiter unten ausgeführt wird, muß beim Borwasserstoff die alkalische Lösung vorübergehend angesäuert werden, damit die durch die Gleichung verlangte Wasserstoffmenge frei wird.

³⁾ Lebeau, C. r. 148, 43 [1909].

Die Fraktionen, welche nach dem Verschwinden des Siliciumwasserstoffs abgepumpt wurden, bestanden aus praktisch reinem Borwasserstoff B_4H_{10} . Dieser bildete den Hauptbestandteil des gesamten Kondensats. Anfangs machte uns seine Untersuchung besondere Schwierigkeiten. Wegen seines hohen Siedepunktes ($+16^\circ$) verflüssigt er sich in der Quecksilberpumpe, sobald sein Dampf unter Atmosphärendruck kommt. Und in flüssiger Form konnten wir mit ihm, da uns nur so wenig zur Verfügung stand und er sich an der Luft sofort entzündet, wenig anfangen. Wir kamen zum Ziele, als wir die Temperatur im Arbeitsraum dauernd über 20° hielten. Unter diesen Umständen ließ sich B_4H_{10} als Gas behandeln. Über seine Analyse und seine Eigenschaften soll im nächsten Abschnitt zusammenhängend berichtet werden.

Es sei betont, daß sich in dem Kondensat nachweisbare Mengen eines Borwasserstoffs von niedrigerem Siedepunkte als demjenigen des B_4H_{10} nicht befanden.

Bei weiterem Abpumpen des B_4H_{10} aus dem Reste des Kondensats ließ die Menge des Gases allmählich nach, und die Tension des Rückstands wurde bei -80° unmerklich. Der Rückstand bestand jetzt im wesentlichen aus einer Lösung von B_4H_{10} in dem zweiten Borwasserstoff B_6H_{12} . Wir erwärmten sie zunächst auf -40° , destillierten B_4H_{10} ab, bis die Tension des flüssigen Rückstands, die anfangs etwa 10 mm betrug, auf $1\frac{1}{2}$ mm sank, erwärmten sie dann weiter auf 0° (Anfangstension ca. 25 mm) und destillierten von neuem ab, bis die Tension bei 0° 10 mm, d. i. die Tension des B_6H_{12} , war. Diese Tension hielt sich bei weiterem Abdestillieren bis fast zum Schlusse konstant, was die Einheitlichkeit der Flüssigkeit bewies. Es blieb schließlich nur ein kleiner, bei Zimmertemperatur fester Rückstand, den wir vorläufig nicht untersucht haben. Natürlich verdampften mit dem B_4H_{10} auch beträchtliche Mengen B_6H_{12} , so daß vom letzteren schließlich noch nicht die Hälfte der ursprünglich vorhandenen Menge in reiner Form zurückblieb. Auch über B_6H_{12} soll weiter unten in einem besonderen Abschnitt berichtet werden.

Ein kurzer Auszug aus dem Protokoll eines unserer Versuche soll den Gang einer solchen Fraktionierung des Gesamt-Kondensats (aus 163 g Borid gewonnen) durch einige Zahlen erläutern:

Fraktion 1 (Tension bei -80° : 250—80 mm), 39.6 ccm¹⁾. 55 % CO_2 , 0.43 mg Si pro ccm (berechnet für SiH_4 : 1.07 mg), also 40 % SiH_4 . 0.03 mg B pro ccm. Mit dieser Zusammensetzung standen die Volumenkontraktion

¹⁾ Alle in dieser Mitteilung angegebenen Gasvolumina sind auf 0° und 760 mm Druck reduziert.

bei der Explosion mit Luft und die Wasserstoffentwicklung mit Natronlauge im Einklang.

Fraktion 2 (Tension bei -80° : 80—20 mm), 14.9 ccm. 68 % CO_2 .

Fraktion 3 (Tension bei -80° : 11.5—5 mm), 4.5 ccm. 15 % CO_2 .

Fraktion 4 (Tension bei -80° : 3—2.3 mm), 30.3 ccm. CO_2 -frei. Si-Gehalt in den ersten Anteilen: 0.3 mg pro ccm, in den letzten 0.09 mg (entsprechend 4 Vol.-Proz. Si_2H_6). Volumenvermehrung mit Natronlauge im Mittel: 1:10.3 (berechnet für B_4H_{10} : 1:11).

Fraktion 5 (Tension bei -80° : 2.3—0.5 mm), 79 ccm. Praktisch reines B_4H_{10} . Si-frei. Volumenvermehrung mit Natronlauge: 1:10.7—11.3. Diese Fraktion wurde zur Bestimmung einzelner Konstanten und Eigenschaften des B_4H_{10} verwendet.

Fraktion 6 (Tension bei -80° : 0.5 mm bis unmerklich; bei -40° : 7—1.6 mm; bei 0° : 22.5—10 mm), 8 ccm B_4H_{10} mit viel B_6H_{12} (etwa 50 mg).

Fraktion 7 (Tension bei 0° bis fast zum Schluß: 10—9 mm). Etwa 50 mg. Fast reines B_6H_{12} . Hinterließ beim Verdampfen wenig festen (nicht untersuchten) Rückstand; der flüchtige Anteil enthielt auf 10 Gewichtsteile Bor etwa 1 Gewichtsteil Silicium in Form schwer flüchtigen Siliciumwasserstoffs (vielleicht Si_2H_4).

Aus diesen Zahlen berechnet sich, wenn vom Kohlendioxyd abgesehen wird, die Zusammensetzung des Kondensats etwa folgendermaßen:

$$\begin{aligned} 20 \text{ ccm} &= 29 \text{ mg SiH}_4, & 2.5 \text{ ccm} &= 7 \text{ mg Si}_2\text{H}_6, \\ 120 \text{ ccm}^1 &= 289 \text{ mg B}_4\text{H}_{10}, & 27 \text{ ccm} &= 100 \text{ mg B}_6\text{H}_{12}, \\ & & & 5 \text{ mg schwer flüchtiger Siliciumwasserstoff,} \\ & & & \text{etwas nicht flüchtiger Rückstand.} \end{aligned}$$

0.32 g Bor waren in Form von Borwasserstoffen erhalten worden. Da in 163 g Borid etwa 13 g Bor enthalten sind, beträgt die Ausbeute an Borwasserstoff $2\frac{1}{2}$ % der günstigsten Falles zu erhoffenden. Auch bei anderen Versuchsreihen erhielten wir Ausbeuten zwischen 2 und 3 %. Es scheint, daß B_4H_{10} und B_6H_{12} bei verschiedenen Darstellungen in ziemlich wechselnden Verhältnissen entstehen.

Beim obigen Versuch enthielt das ursprüngliche, aus dem Borid mit Salzsäure entwickelte Wasserstoffgas (Gesamtvolumen: 115 l) im Liter 1.2 ccm Borwasserstoffe oder 2.7 mg Bor in Form von Borwasserstoffen.

Die kurze Beschreibung eines zweiten Versuches veranschauliche die apparative Seite unserer Arbeitsweise.

¹⁾ Als Gas bei 0° und 760 mm Druck berechnet. Die Borwasserstoffe existieren in Wirklichkeit unter diesen Umständen nicht in Gasform.

Der in Fig. 2 schematisch skizzierte Apparat besteht aus drei U-Rohren, U_1 , U_2 , U_3 , drei 80 cm langen, in Quecksilber tauchenden Manometern, M_1 , M_2 , M_3 , letzteres in Verbindung mit der 70 ccm fassenden Kugel K, und den

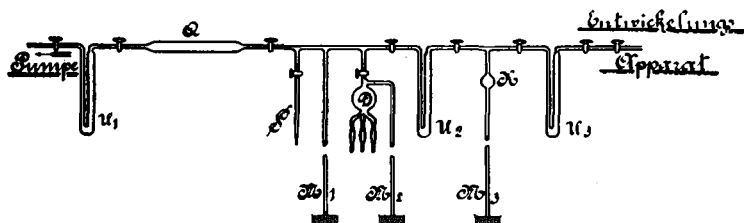


Fig. 2.

Spezialapparaten Q, S und D, sowie einer großen Zahl von Hähnen. Die Verbindung der einzelnen Stücke erfolgte durch Schiffe, welche mit Marineleim verkittet waren. An U_1 schloß sich die Quecksilberluftpumpe an. U_3 stand anfangs mit dem Gasentwicklungsapparat in Verbindung. Die einzelnen Stadien des Versuches waren die folgenden (die Stellung der Hähne ergibt sich aus den beabsichtigten Zwecken):

U_3 in flüssiger Luft. Kondensation des Gases, dessen nicht kondensierte Hauptmenge durch M_3 entweicht. — Absperrern der beiden (zur größeren Sicherheit des Abschlusses angeordneten) zum Entwicklungsapparat führenden Hähne; Evakuieren des ganzen Apparates. — U_3 bei -80° . Das Kondensat verflüssigt sich; stetiges Ablesen der Tension an M_3 ; Abpumpen des in K gesammelten Gases, bis die Tension auf 3 mm gesunken ist. Analyse des abgepumpten Gases (Si-Bestimmung; Volumenvermehrung mit Natronlauge). — Sobald reines B_4H_{10} fortgeht (Temperatur im Arbeitsraum: 22°): U_3 weiter bei -80° , U_2 in flüssiger Luft. Überdestillieren von B_4H_{10} aus U_3 nach U_2 unter Kontrolle der Tension mittels M_3 . — U_3 in flüssiger Luft. Versuche mit dem in U_2 gesammelten B_4H_{10} (U_2 wird zur Entnahme von Gasproben vorübergehend erwärmt): Bestimmung des Schmelzpunktes im Röhrchen S, der Dampfdichte im Kolben D¹⁾. Erwärmen von U_3 , Abpumpen des B_4H_{10} , welches für Versuche in der Quecksilberwanne benutzt wurde. — U_1 von nun an dauernd in flüssiger Luft. — U_3 nach einander bei -80° , -40° , 0° . Überdestillieren des Inhalts von U_3 nach U_1 , bis der Rückstand in U_3 bei 0° 10 mm Tension hat, also B_6H_{12} ist. — U_2 in flüssiger Luft. Überdestillieren des B_6H_{12} von U_3 nach U_2 . Verwendung des B_6H_{12} aus U_2 zur Dampfdichtebestimmung in D, des in U_2 verbleibenden Restes zur Analyse (U_2 bei -40° ; Durchleiten des langsam verdampfenden B_6H_{12} durch das auf 500° erhitzte Quarzrohr Q, Abpumpen und Messen des fortgehenden Wasserstoffs, Wägen des in Q abgeschiedenen Bors, Auflösen und titrimetrische Bestimmung des letzteren). Bei Unterbrechung des Versuches, z. B. während der Nacht,

¹⁾ Die Methode wird später beschrieben werden. D trug unten vier zum Abschmelzen bestimmte Kondensationsröhrchen und gestattete, vier Dampfdichtebestimmungen nach einander vorzunehmen.

wurden alle U-Rohre, welche Substanz enthielten, mit flüssiger Luft gekühlt. Der geschilderte Versuch dauerte sechs Tage. Bei anderen Versuchsreihen wurde der Apparat entsprechend anders zusammengesetzt; im Prinzip blieb die Arbeitsweise die gleiche.

Leider verliefen die Versuche nicht immer so glatt wie hier geschildert. Die größten Schwierigkeiten hatten wir dadurch, daß die Hähne undicht wurden oder sich beim Drehen verstopften, sobald sie mit den Dämpfen des B_6H_{12} in Berührung gekommen waren. Unter der Einwirkung dieses Borwasserstoffs verwandelte sich das Fett in eine bröcklige Masse.

Der Borwasserstoff B_4H_{10} .

Die Vorschriften für die Darstellung seien kurz zusammengefaßt:

Das beim Abkühlen des aus Magnesiumborid und Salzsäure entwickelten Gases mit flüssiger Luft entstehende Kondensat wird in einem Gemisch von Aceton und festem Kohlendioxyd auf etwa -80° erwärmt. Man entfernt (durch Destillieren oder Abpumpen) die flüchtigeren Bestandteile der Flüssigkeit, bis die Tension der letzteren unter 3 mm heruntergeht. Die Flüssigkeit besteht jetzt im wesentlichen aus B_4H_{10} und B_6H_{12} . Durch Abpumpen aus der auf -80° gehaltenen Lösung in einem über 20° warmen Raum läßt sich B_4H_{10} als Gas isolieren. Sobald es frei von Silicium¹⁾ ist und mit Natronlauge und Säure das 11-fache seines Volumens an Wasserstoff liefert²⁾, kann es als rein angesehen werden; anderenfalls muß noch etwas abdestilliert werden. Es enthält eine Spur B_6H_{12} -Dampf (s. u.), wodurch seine Eigenschaften aber nicht merklich beeinflußt werden. Man kann B_4H_{10} aus der Lösung abpumpen, bis deren Tension bei -80° auf wenige Zehntel Millimeter sinkt. Das Gas muß frisch abgepumpt verwendet werden, weil es sich schnell zersetzt. Am besten fängt man es sofort in den Gefäßen auf, in denen es verarbeitet werden soll. Umfüllen unter Quecksilber bewirkt Verluste durch teilweise Verflüssigung des B_4H_{10} . Mit Wasser und Luft darf letzteres nicht in Berührung kommen.

Zur Darstellung von 100 ccm reinem B_4H_{10} -Gas muß man mindestens 200 g Borid zersetzen.

Der Frage nach der Einheitlichkeit und nach der Formel des neuen Borwasserstoffs schenken wir besondere

¹⁾ Etwa 10 ccm werden über Quecksilber abgemessen und mit einigen Kubikzentimetern kieselensäure-freier Natronlauge geschüttelt. Letztere prüft man durch Ansäuern, Eindampfen usw. auf Kieselensäure.

²⁾ 3—4 ccm werden über Quecksilber genau abgemessen und mit 1 ccm Natronlauge geschüttelt. Man macht die Flüssigkeit mit Salzsäure sauer, wobei eine große Menge Wasserstoff frei wird, dann wieder schwach alkalisch und mißt den entstandenen Wasserstoff unter Berücksichtigung der Wassertension.

Aufmerksamkeit, weil seine Zusammensetzung eine so ganz andere ist, als man sie hätte erwarten sollen. Entscheidend waren folgende Versuche:

1. Analyse durch Erhitzen des Gases. 12.95 ccm reines siliciumfreies Gas wurden in einem anfangs vollständig evakuierten Apparat sehr langsam durch ein auf 500° erhitztes gewogenes Quarzrohr geleitet. Im letzteren schied sich — und zwar ausschließlich gleich im ersten Stück des erhitzten Teiles — rein dunkelbraunes Bor ab, während reiner Wasserstoff hindurchging, der abgepumpt, aufgefangen und gemessen wurde. Eine verschwindend kleine Menge wasserstoffhaltiger bräunlicher Substanz (in der Hitze aus B_4H_{10} entstehende, schwer flüchtige Borwasserstoffe; s. u.), welche sich vor der erhitzten Stelle ansetzte, wurde nach Beendigung der Analyse durch Erwärmen ebenfalls in Bor und Wasserstoff zersetzt. Die Endprodukte dieser Zersetzung des Gases waren ausschließlich Bor und Wasserstoff, denn in den hinter dem heißen Teil liegenden kälteren Stellen des Quarzrohres schied sich keinerlei Kondensat ab, und auch aus dem Wasserstoff schlug sich nichts nieder, als er durch ein mit flüssiger Luft gekühltes Rohr geleitet wurde; er erwies sich bei der Analyse als vollkommen rein. — Wir fanden 63.3 ccm = 5.69 mg Wasserstoff und 25.4 mg Bor aus der Gewichtszunahme des Quarzrohres.

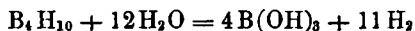
Das Bor wurde mit Salpetersäure, die es sehr glatt auflöste, oxydiert und als Borsäure titriert: 24.6 mg Bor. Der Wasserstoff war geruchlos, veränderte beim Funken sein Volumen nicht und gab dabei keinerlei Abscheidung; Volumenverminderung nach der Explosion von 4.2 ccm mit überschüssiger Luft¹⁾: 6.3 ccm (Theorie: 6.3 ccm). Aus den obigen (für das Bor durch direkte Wägung ermittelten) Zahlen ergeben sich:

B_4H_{10} . Ber. B 81.3, H 18.7.

Gef. » 81.7, » 18.3,

oder pro ccm Gas 1.96 mg B (Theorie: 1.96 mg).

2. Analyse durch Zersetzen des Gases mit Wasser. Das Gas wird durch Wasser in etwa 48 Stunden bei Zimmertemperatur vollständig nach der Gleichung



in Borsäure und Wasserstoff verwandelt; es vermehrt dabei sein Volumen im Verhältnis 1:11. Wir erhielten aus

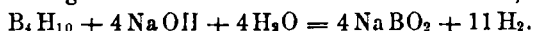
I. 2.0 ccm Gas 21.6 ccm Wasserstoff; Volumenvermehrung: 1:10.8.

II. 4.20 ccm Gas (anderer Darstellung) 45.1 ccm Wasserstoff (1:10.7).

¹⁾ Bei der Analyse von Wasserstoff im Folgenden kurz als »Volumenverminderung« bezeichnet.

Das Restgas war reiner Wasserstoff: 4.05 ccm; Volumenerminderung: 6.00 ccm (Theorie: 6.07 ccm).

3. Analyse durch Zersetzen des Gases mit **Natronlauge**. Auch durch Alkalilösungen wird das Gas ähnlich wie durch **Wasser** unter Entwicklung von 11 Volumina **Wasserstoff** zersetzt, etwa nach:



Die Zersetzung verläuft ebenso langsam wie mit **Wasser**. Es entsteht (Näheres s. u.) aus **Natronlauge** und B_4H_{10} zunächst ein lösliches Hypoborat, das allmählich Borat und **Wasserstoff** gibt. Säuert man die Lösung des Hypoborats mit **Salzsäure** an, so bilden sich — offenbar wegen der Unbeständigkeit der entsprechenden Hypoborsäure — sogleich **Borsäure** und die berechnete Menge **Wasserstoff**. In dieser Form ist die Analyse in wenigen Minuten auszuführen. Vor dem Messen des **Wasserstoffs** wurde die Flüssigkeit zur Absorption des **Kohlendioxids** (aus dem **Carbonat** der **Natronlauge**) wieder alkalisch gemacht. Dieselbe Reaktion benutzten wir zur Bestimmung des Borgehaltes des Gases, indem wir gemessene Volumina in der geschilderten Weise mit **Natronlauge** zersetzten und in der erhaltenen Lösung die **Borsäure** titrierten. Resultate:

Gas I, 7.17 ccm: 14.1 mg B = 1.97 mg pro ccm (Theorie: 1.96 mg), 4.50 ccm: 49 ccm H_2 (Verhältnis: 1 : 10.9).

Gas II, spätere Fraktion derselben Darstellung. 7.09 ccm: 13.8 mg B = 1.95 mg pro ccm; 4.15 ccm: 45.0 ccm H_2 (1 : 10.9).

Gas III, andere Darstellung (Anfangsfraktion). 3.8 ccm: 42.9 ccm H_2 (1 : 11.3).

Gas IV, andere Darstellung. 9.14 ccm: 17.5 mg B = 1.91 mg pro ccm; 3.91 ccm: 44.0 ccm H_2 (1 : 11.25).

Gas V, andere Darstellung (erste Si-freie Fraktion). 3.1 ccm: 34.8 ccm H_2 (1 : 11.2).

Gas VI, spätere Fraktion derselben Darstellung. 3.65 ccm: 40.9 ccm H_2 (1 : 11.2).

Gas VII, nächste Fraktion derselben Darstellung. 3.55 ccm: 40.1 ccm H_2 (1 : 11.3).

Gas VIII, spätere Fraktion derselben Darstellung. 3.55 ccm: 39.0 ccm H_2 (1 : 11.0).

Gas IX, letzte Fraktion derselben Darstellung. 3.40 ccm: 36.9 ccm H_2 (1 : 10.9).

Der gemessene **Wasserstoff** erwies sich in allen Fällen als vollkommen rein.

Die Analysen V bis IX, die mit den verschiedensten Gasfraktionen einer Darstellung vorgenommen wurden, beweisen durch ihre übereinstimmenden Resultate die Einheitlichkeit des Gases. Diese wurde auch durch die weiter unten zu besprechenden Tensionsmessungen an verschiedenen B_4H_{10} -Fraktionen bezeugt.

4. Gasdichtebestimmung. Die üblichen Methoden waren hier nicht anzuwenden. Wir verfahren so, daß wir in einen evakuierten etwa 350 ccm haltenden, mit einem Manometer verbundenen Kolben, an welchem unten ein enges Rohr angeschmolzen war (s. Fig. 2, D), B_4H_{10} -Dampf bis zum Drucke von einigen cm einströmen ließen, Druck und Temperatur maßen und die Menge des im Kolben befindlichen B_4H_{10} bestimmten, indem wir dieses in dem erwähnten Röhrchen mit flüssiger Luft kondensierten, das Röhrchen abschmolzen, wogen und nach dem Öffnen (unter Wasser) und Entfernen des B_4H_{10} (mit Alkohol) leer zurückwogen. Die Bestimmung ließ sich schnell ausführen; eine Zersetzung der Substanz war unter diesen Umständen ausgeschlossen.

I. 359.0 ccm; 23.7 mm; 22°; 25.2 mg Subst.

II. 357.8 ccm; 29.0 mm; 22°; 30.5 mg Subst.

Es berechnen sich hieraus das Gewicht eines ccm Substanz als Gas zu

I. 2.432 mg, II. 2.414 mg

und die auf Wasserstoff bezogene Dichte zu

I. 27.1, II. 26.9 (Theorie 26.8).

Nach diesen Bestimmungen unterliegt es keinem Zweifel, daß dem neuen Borwasserstoff die Formel B_4H_{10} zukommt.

Als Verunreinigung enthielt das von uns untersuchte B_4H_{10} nur etwas von dem zweiten, weniger flüchtigen Borwasserstoff B_6H_{12} in Dampfform. Letzterer hat bei -80° , der Temperatur, bei welcher B_4H_{10} aus der Lösung der beiden Borwasserstoffe abgepumpt wird, eine zwar sehr kleine, aber doch nicht ganz zu vernachlässigende Tension. Der Gehalt des B_4H_{10} -Gases an B_6H_{12} dürfte in den Anfangs- und Mittelfractionen höchstens 1 Vol.-Proz. betragen und kann in den Endfractionen nur auf etwa 2 % steigen¹⁾. Die Analysen- und Dichtewerte vermag er bei der Ähnlichkeit der Substanzen in keiner Weise zu beeinflussen.

Die Eigenschaften des B_4H_{10} müssen später, besonders in chemischer Hinsicht, noch genauer untersucht werden. B_4H_{10} ist eine farblose Flüssigkeit oder ein farbloses Gas von eigentümlichem, widerlichem, in sehr großer Verdünnung schokoladeartigem Geruch. Wenige Blasen des Gases erzeugen beim Einatmen Übelkeit und Kopfschmerz.

Der Schmelzpunkt liegt bei etwa -112° .

¹⁾ Bei 0° sind die Tensionen von B_6H_{12} und B_4H_{10} 10 mm bzw. 500 mm (1:50).

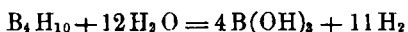
Die Tension reiner Präparate (Anfangsfraktionen) fanden wir zu 580 mm bei 6°, 630 mm bei 10°, 710 mm bei 15°, 740 mm bei 16°. Der Siedepunkt bei 760 mm liegt also zwischen 16° und 17°. Mit den an B_6H_{12} reichsten Endfraktionen bekamen wir die Werte 590 mm bei 10°, 670 mm bei 15°, 740 mm bei 18°. Die geringen Unterschiede sind ein weiterer Beweis für die einheitliche Natur des Borwasserstoffes. Bei -40° beträgt die Tension etwa 25 mm, bei -80° 2 mm.

B_4H_{10} ist eine sehr unbeständige Substanz. In Gasform bei Zimmertemperatur beginnt es schon nach einigen Stunden sich unter — anfangs sehr kleiner — Volumenvermehrung und Abscheidung gelblicher Tröpfchen, später auch fester Substanzen zu zersetzen. 3.83 ccm Gas vergrößerten ihr Volumen nach 48 Stunden auf 4.6 ccm, nach 2 Monaten auf 7.2 ccm, nach einem weiteren Monat auf 7.3 ccm. Das Gas gab nach dieser Zeit mit Natronlauge und Salzsäure eine Volumenvermehrung von 1:3.3. Sehr schnell verläuft die Zersetzung in der Hitze. Schon beim Erwärmen auf etwa 150° bildet sich im Gase augenblicklich ein Nebel, der sich zu gelblichen Tröpfchen verdichtet; bei stärkerem Erhitzen entstehen feste, weiße, gelbe und bräunliche Stoffe, die sich erst gegen 400° langsam in Bor und Wasserstoff zersetzen. Unter ihnen befindet sich eine leicht sublimierende, farblose, noch über 70° zu zentimeterlangen eisblumenartigen Krystallen erstarrende Substanz. B_4H_{10} geht also mit größter Leichtigkeit in eine ganze Reihe weiterer neuer Borwasserstoffe über. Erhitzt man das Gas im Glasrohr über Quecksilber, so läßt es sich nicht vollständig in Bor und Wasserstoff zerlegen, weil ein Teil der entstehenden schwer flüchtigen Borwasserstoffe auf die Quecksilberoberfläche sublimiert. Man bekommt daher höchstens eine Volumenvermehrung von 1:4.6 statt der berechneten von 1:5 ($B_4H_{10} = 4B + 5H_2$). Das Gas enthält nach dem Erhitzen kein Bor mehr, sondern ist reiner Wasserstoff (3.45 ccm; Volumenverminderung: 5.20 ccm Theorie: 5.18 ccm);

Unter der Einwirkung elektrischer Funken scheiden sich aus dem B_4H_{10} -Gas neben großen Mengen braunen Bors ebenfalls flüssige und feste, an der Luft Feuer fangende Borwasserstoffe ab. Auch hier bleibt daher das Volumen des entstehenden, übrigens reinen Wasserstoffs (2.4 ccm; Volumenverminderung: 3.6 ccm; Theorie: 3.6 ccm), hinter dem für die vollständige Zersetzung berechneten zurück und ist höchstens das 4.6-fache des ursprünglichen Gasvolumens. Die durch das Funken abgeschiedenen flüssigen Borwasserstoffe gleichen dem B_6H_{12} , entwickeln z. B. wie dieses mit Natronlauge sofort stürmisch Wasserstoff.

An der Luft oder in Sauerstoff entzündet sich B_4H_{10} in flüssiger Form sofort, in Gefäßen mit engen Oeffnungen wegen der Menge des in ihm enthaltenen Wasserstoffs unter gefährlichen Explosionen. Als Gas verhält es sich wechselnd. Meist fängt es nicht Feuer, wenn man es in Form von Gasblasen an die Luft treten läßt. Einige Male erlebten wir aber explosionsartige Selbstentzündungen, als wir das über Quecksilber abgesperrte Gas mit Luft oder Sauerstoff zusammenbrachten. Es war uns darum unmöglich, die Volumenkontraktion bei der Explosion mit Luft oder Sauerstoff zu bestimmen.

Daß sich B_4H_{10} mit Wasser langsam nach der Gleichung



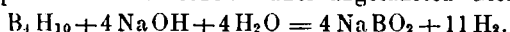
zersetzt, wurde schon erwähnt. 4.20 ccm vermehrten ihr Volumen in Berührung mit $\frac{1}{2}$ ccm Wasser nach 2 Stunden auf 25.8 ccm, nach 5 Stunden auf 36.5 ccm, 24 Stunden auf 44.4 ccm, 48 Stunden auf 45.1 ccm (1 : 10.74). Eine Zwischenreaktion tritt dabei augenscheinlich nicht ein: es findet zu Beginn keine Volumenverminderung statt; die Wasserstoffentwicklung setzt sofort kräftig ein und wird dann gleichmäßig schwächer; das fast vollständig zersetzte Gas riecht noch immer nach Borwasserstoff, während die damit in Berührung gewesene wäßrige Flüssigkeit geruchlos ist. Die Löslichkeit des B_4H_{10} in Wasser ist offenbar nur klein. Beim Schütteln mit Wasser geht die Zersetzung des B_4H_{10} sehr rasch. Die Wasserstoffmenge, welche 1 g B_4H_{10} mit Wasser gibt, beträgt nicht weniger als 4.6 l.

Verdünnte Salzsäure wirkt in gleicher Weise und Schnelligkeit auf B_4H_{10} ein wie Wasser; wir erhielten aus einem Volumen Gas 10.8 Volumina Wasserstoff. Konzentrierte Salpetersäure reagiert explosionsartig unter Feuererscheinung. Permanganatlösung wird unter Braunstein-Abscheidung schnell reduziert, indem das Gas verschwindet.

Sehr interessant ist die Reaktion des B_4H_{10} mit Alkalien. Schüttelt man das Gas mit wäßriger Natronlauge, so wird es schnell absorbiert¹⁾ und dabei chemisch verändert; die Flüssigkeit riecht nicht mehr nach Borwasserstoff. Die Lösung entwickelt sehr

¹⁾ Das Gasvolumen wird nicht Null, sondern geht nur auf etwas unter die Hälfte zurück, weil die im B_4H_{10} enthaltene kleine Menge B_6H_{12} durch Alkali sofort unter Entwicklung des 15-fachen Volumens Wasserstoff zersetzt wird und weil auch die weitere Zersetzung der alkalischen Lösung alsbald beginnt.

langsam, schneller (beim Schütteln¹⁾) reinen Wasserstoff (3.45 ccm; Volumenverminderung: 5.10 ccm (Theorie: 5.17 ccm), dessen Volumen in einigen Tagen konstant wird und wie bei der Zersetzung mit Wasser das 11-fache des ursprünglichen Gasvolumens beträgt. In der Lösung befindet sich dann Natriumborat. Die endgültige Zersetzung entspricht also der schon früher angeführten Gleichung:



Ursprünglich aber enthält die Lösung ein Zwischenprodukt, offenbar das Natriumsalz einer Borsäure, welche ärmer an Sauerstoff ist als $\text{B}(\text{OH})_3$. Dieses Salz wird dann im Laufe der Zeit durch Wasser unter Bildung von Wasserstoff und $\text{B}(\text{OH})_3$ zerlegt. Säuert man seine alkalische Lösung an, so wird sofort so viel reiner Wasserstoff frei, daß dessen Volumen das 11-fache vom Volumen des ursprünglichen B_4H_{10} ist²⁾. Diese Erscheinung läßt sich nur so erklären, daß die Unterborsäure, deren Natriumsalz verhältnismäßig beständig ist, in freier Form durch Wasser augenblicklich in Borsäure und Wasserstoff verwandelt wird. Mit dieser Annahme steht das Verhalten des B_4H_{10} gegen festes Alkali im Einklang. Bringt man in gasförmiges B_4H_{10} über Quecksilber ein glattes Stückchen reines Kaliumhydroxyd, so bedeckt sich dieses zunächst mit Ausblühungen und schließlich mit einem dicken Pelz eines lockeren weißen Salzes, augenscheinlich des Kaliumsalzes der Unterborsäure. Vorübergehend zeigt sich an der Gefäßwand ein leichter Wasserbeschlag. Das Gasvolumen geht anfangs um etwa ein Viertel zurück (es hinterbleibt Wasserstoff, der wahrscheinlich durch Nebenreaktionen zwischen Wasser und Borwasserstoff entsteht) und ändert sich dann nicht mehr. Das lockere weiße Salz löst sich leicht in Wasser; seine Lösung liefert beim Ansäuern sofort das 11-fache des ursprünglichen B_4H_{10} -Volumens³⁾ an Wasserstoff. Wir erhielten aus 4.05 ccm B_4H_{10} schließlich 45.1 ccm Wasserstoff (1 : 11.1). Weil das Hypoborat (von der geringfügigen Nebenreaktion abgesehen) aus dem Borwasserstoff ohne Wasserstoffentwicklung entsteht, muß ihm ein Boroxyd von der Formel B_4O_5 zugrunde liegen⁴⁾. Es könnte sich beispielsweise

¹⁾ Dies geschah bisher immer über Quecksilber. Es wird später zu prüfen sein, ob das Quecksilber die Gasentwicklung begünstigt.

²⁾ Diese Reaktion benutzten wir oben zur Analyse des B_4H_{10} .

³⁾ Unter Hinzurechnung des vorher entstandenen Wasserstoffs.

⁴⁾ Travers u. Ray glauben in ihrer oben angeführten Arbeit die Existenz von B_4O_2 und B_4O_3 in den aus Borid und Wasser dargestellten Lösungen annehmen zu dürfen. Es liegt die Vermutung nahe, daß diese »Suboxyde« auch dort sekundär aus Borwasserstoffen entstehen.

um Säuren wie $H_3B_2O_4$ oder HB_2O_3 handeln. Hier müssen weitere Versuche entscheiden. Das Bariumsalz der Unterborsäure ist in Wasser löslich. Schüttelt man B_4H_{10} mit Barytwasser, so wird es wie durch Natronlauge zu einer klaren Lösung absorbiert, welche erst allmählich unter Entbindung von Wasserstoff einen Niederschlag von Bariumborat ausfallen läßt.

Gasförmiges Ammoniak gibt mit B_4H_{10} eine feste, hellbraune, in Wasser nicht lösliche, damit aber langsam zersetzliche Substanz. Es scheint, daß sich 2 Moleküle NH_3 mit einem Molekül B_4H_{10} verbinden.

Alkohol reagiert mit B_4H_{10} sofort unter Erwärmung, Wasserstoffentwicklung (Volumenvermehrung: etwa 1 : 8) und Bildung einer widerlich stechend riechenden Flüssigkeit. Mit Wasser versetzt, verliert diese ihren unangenehmen Geruch und liefert noch so viel fast reinen Wasserstoff, daß dessen Gesamtvolumen wieder etwa das 11-fache von demjenigen des angewandten B_4H_{10} ist.

Trocknes Benzol absorbiert B_4H_{10} sofort restlos zu einer gegen Sauerstoff sehr beständigen Lösung, die den Borwasserstoff augenscheinlich unverändert enthält und dessen charakteristischen Geruch besitzt. Sie wird sich mit Vorteil für weitere Reaktionen verwenden lassen. Spuren von Feuchtigkeit im Benzol bewirken die Zersetzung des B_4H_{10} in Borsäure und Wasserstoff.

Der Borwasserstoff B_6H_{12} .

Zusammenfassung der Vorschrift für die Darstellung:

Der bei der Darstellung des B_4H_{10} bleibende Rückstand, im wesentlichen eine Lösung von B_4H_{10} in B_6H_{12} , wird destilliert, bis die hinterbleibende Flüssigkeit bei 0° eine Tension von 9–10 mm hat. Beim weiteren Destillieren geht B_6H_{12} über. Man unterbricht die Destillation, wenn die Tension des Rückstandes, der übrigens nur geringfügig ist, bei 0° unter 5 mm sinkt. Die Ausbeute an B_6H_{12} ist, weil viel B_4H_{10} abdestilliert werden muß und dieses große Mengen B_6H_{12} mitnimmt, nur $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ der ursprünglichen Lösung.

Bei der Verarbeitung von 100 g Borid kann man auf höchstens 30 mg Ausbeute an B_6H_{12} rechnen. Vielleicht entsteht dieser Borwasserstoff erst sekundär durch Zersetzung von B_4H_{10} .

Bei so schlechter Ausbeute war uns die eingehendere Untersuchung des Stoffes noch nicht möglich, so daß die folgenden Mitteilungen als vorläufige zu betrachten sind.

Die Analyse führten wir in ähnlicher Weise aus wie diejenige des B_4H_{10} , d. h. wir leiteten den Dampf des auf -40° gehaltenen Borwasserstoffs langsam durch ein auf 500° erhitztes Quarzrohr und bestimmten das ausgeschiedene Bor und den Wasserstoff. Wegen der experimentellen Schwierig-

keiten verzichteten wir auf die direkte Wägung des analysierten Produkts und berechneten des letzteren Menge aus der Summe des gefundenen Wasserstoffs und Bors.

I. Gefunden: 26.8 ccm = 2.405 mg Wasserstoff und 13.6 mg Bor (durch direkte Wägung), bezw. 13.7 mg Bor (durch Titration).

Daraus berechnen sich:

B 85.0, H 15.0.

Theorie für B_6H_{12} : » 84.5, » 15.5.

Der Wasserstoff war vollständig rein: Volumenkonstanz beim Funken; 3.95 ccm gaben eine Volumenverminderung von 5.95 ccm (Theorie: 5.93 ccm). Außer Bor und Wasserstoff entstanden keine weiteren Produkte bei der Zersetzung durch die Wärme.

II. Gefunden: 37.5 ccm = 3.370 mg Wasserstoff und 19.8 mg Bor (durch Titration).

Daraus berechnen sich: 85.4 % B und 14.6 % H.

Analyse des Wasserstoffs: 4.20 ccm; Volumenverminderung: 6.30 ccm (Theorie: 6.30 ccm).

Eine weitere Analyse, bei welcher der gesamte Rückstand des Kondensats, soweit er bei Zimmertemperatur flüchtig war, durch das erhitzte Quarzrohr geleitet wurde, ergab 71.55 ccm = 6.43 mg Wasserstoff, 39.4 mg Bor und 5 mg Silicium. Berücksichtigt man die kleine, an das Silicium (vielleicht als Si_2H_4 oder Si_2H_2) gebundene Menge Wasserstoff (0.2--0.4 mg) nicht, so berechnen sich aus diesen Zahlen 86.0 % B und 14.0 % H.

Die Analyse beweist, daß der flüssige Rückstand bis zum Schluß fast einheitlich zusammengesetzt ist.

Die Dichtebestimmung geschah genau wie beim B_4H_{10} :

I. 35.64 ccm, 13.1 mm, 21°, 19.0 mg Substanz.

II. 35.1 » , 13.2 » , 21°, 18.8 » » .

Es berechnen sich hieraus das Gewicht eines ccm Substanz als Gas zu

I. 3.33 mg, II. 3.28 mg

und die auf Wasserstoff bezogene Dichte zu

I. 37.0, II. 36.5 (Theorie für B_6H_{12} : 38.7).

Diese Ergebnisse berechtigen wohl zu dem Schluß, daß die Formel dieses zweiten Borwasserstoffs B_6H_{12} ist. Immerhin ist die Sicherheit der Formel hier nicht so groß wie beim B_4H_{10} . Möglicherweise ist die Zahl der Wasserstoffatome noch zu ändern.

B_6H_{12} ist eine farblose, an der Luft sofort Feuer fangende Flüssigkeit von höchst widerlichem Geruch, der demjenigen des B_4H_{10} ähnelt, aber zugleich etwas an Schwefelwasserstoff erinnert.

Die Tensionen sind ca. 1 mm bei -40° , 10 mm bei 0° , ca. 15 mm bei 10° und ca. 25 mm bei 24° . Der Siedepunkt bei Atmosphärendruck dürfte in der Nähe von 100° liegen.

Auch dieser Borwasserstoff ist sehr zersetzlich. Er färbt sich schon nach kurzem Stehen gelblich und scheidet später feste Stoffe

aus. Seine Empfindlichkeit gegen Wasser und Feuchtigkeit ist noch größer als beim B_4H_{10} . Die Dämpfe des B_6H_{12} reagierten mit dem Hahnfett, machten es bröcklig und bewirkten durch Wasserstoffentwicklung, daß sich in Apparaten, die mit ihnen in Berührung gekommen waren, kein vollständiges Vakuum mehr erzielen ließ. Diese Schwierigkeiten vereitelten uns manchen beabsichtigten Versuch.

Mit Alkali-Lösungen entwickelt B_6H_{12} , im Gegensatz zum B_4H_{10} , sofort Wasserstoff. Zu reinigende Gefäße, in welchen sich Reste von Borwasserstoffen befinden, behandelt man zur Zerstörung der letzteren mit Natronlauge, ehe man Luft einströmen läßt. Anderenfalls treten heftige Explosionen auf.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind höchst überraschend. Während man nach der Stellung des Bors im periodischen System, nach der Dreiwertigkeit des Elementes in der großen Mehrzahl seiner Verbindungen und in Anbetracht der Formeln der längst bekannten Boralkyle $B(CH_3)_3$ und $B(C_2H_5)_3$ ¹⁾ als fast sicher erwarten sollte, daß das Hauptprodukt der Reaktion zwischen Säure und Magnesiumborid die Verbindung BH_3 oder vielleicht höhermolekulare, sich davon ableitende Borwasserstoffe wie B_2H_4 , B_3H_5 , B_4H_6 u. dergl. seien²⁾, ist es in Wirklichkeit ein Borwasserstoff B_4H_{10} , und flüchtigere Borwasserstoffe treten bei der Reaktion in nachweisbarer Menge nicht auf³⁾.

Die Formel B_4H_{10} — von dem noch weniger genau untersuchten B_6H_{12} sei hier abgesehen — ist mit der bekannten Wertigkeit des Bors nicht in Einklang zu bringen, weder mit der Dreiwertigkeit, noch mit der Fünfwertigkeit, mit welcher das Element wohl in einigen seiner bekannten Verbindungen erscheint. Natürlich kann man auch für B_4H_{10} Konstitutionsformeln aufstellen, unter Annahme von vierwertigem Bor, von Doppelbindungen, molekularen Anlagerungen u. dergl. Wir halten dies für unfruchtbar, solange nicht weitere experimentelle Untersuchungen vorliegen. Stoff zu letzteren ist reichlich vor-

1) Diese verhalten sich freilich wie ungesättigte Verbindungen, nehmen z. B. leicht Sauerstoff auf.

2) Zumal das Borid mit einem großen Überschuß an Magnesium hergestellt wurde, so daß die Bedingungen für die Bildung magnesiumreicher Boride und wasserstoffreicher Hydride gegeben waren.

3) Es ist vorläufig noch nicht entschieden, ob sie sich vielleicht unter den Zersetzungsprodukten der von uns beschriebenen Verbindungen befinden. Wahrscheinlich ist dies aber nicht, weil sie dann wohl auch in dem ursprünglichen Gas und dem daraus erhaltenen Kondensat hätten vorhanden sein müssen.

handen. Wie wir zeigten, gibt es eine ganze Anzahl weiterer Borwasserstoffe, welche sich erstaunlich leicht aus einander bilden. Und auch die Borsäuren bieten noch ein vielversprechendes Arbeitsfeld, nachdem die Existenz von Hypoboraten erwiesen ist.

Offenbar ist das sogenannte Magnesiumborid eine kompliziert zusammengesetzte Substanz und seine Zersetzung durch Wasser und Säuren ein höchst verwickelter Vorgang. In diesem Schlusse begegnet sich unsere Untersuchung mit der jüngst erschienenen von Travers und Ray.

Die von uns beschriebenen Borwasserstoffe zeigen in manchen Eigenschaften große Ähnlichkeit mit den — allerdings nur sehr unvollkommen bekannten — hochmolekularen Siliciumwasserstoffen, ein neuer Beweis dafür, wie nahe sich Bor und Silicium stehen.

Die eingehendere Erforschung der beiden von uns isolierten und der aus ihnen weiter zu erhaltenden Borwasserstoffe und ihrer Reaktionen, sowie die Verbesserung ihrer Darstellung sind unsere nächsten Ziele auf diesem Arbeitsgebiet.

472. Alfred Stock und Paul Praetorius: Zur Kenntnis des Kohlensubsulfids, C_3S_2 .

[Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 25. November 1912.)

Beim eingehenderen Studium des kürzlich beschriebenen¹⁾, durch Verdampfen von Tellurelektroden mittels des Lichtbogens unter Schwefelkohlenstoff darzustellenden Tellurkohlenstoffs zeigte sich, daß letzterer stets eine aus Schwefel und Kohlenstoff bestehende, stechend riechende Beimengung²⁾ enthielt. Diese erwies sich als die durch von Lengyel vor 20 Jahren in einer wenig beachteten Arbeit³⁾ beschriebene Verbindung C_3S_2 . Von Lengyel bezeichnete sie als »Tricarbonium-disulfid«. Da sie in allen Stücken, Formel, äußeren Eigenschaften, leichter Polymerisierung und auch Konstitution, wie wir hier zeigen werden, dem von Diels und Wolf entdeckten Kohlensuboxyd, C_3O_2 , entspricht, nennt man sie zweckmäßig »Kohlensubsulfid«.

¹⁾ Stock und Blumenthal, B. 44, 1832 [1911].

²⁾ Vielleicht wird der stechende Geruch des Tellurkohlenstoffs nur durch die Beimengung verursacht.

³⁾ B. 26, 2960 [1893]. Unseres Wissens wird C_3S_2 nur einmal von Arctowski (Z. a. Ch. 8, 314 [1895]) erwähnt.