

0.1608 g Sbst.: 0.3632 g CO₂, 0.0776 g H₂O. — 0.1032 g Sbst.: 21.1 ccm N (22°, 758 mm).

C₆H₆ON₂ Ber. C 59.0, H 4.9, N 23.0.

Gef. » 59.4, » 5.2, » 23.0.

[Pyridyl-2-methanal]-semicarbazon. Diese Verbindung krystallisiert aus Alkohol in mikroskopischen, glänzenden Nadeln, die rechtwinklig begrenzt sind. Das Semicarbazon ist in heißem Wasser ziemlich, in Alkohol leicht löslich. Einmal aus Wasser und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es scharf ohne Zersetzung bei 195—196°. Beim raschen Erhitzen wurde der Schmelzpunkt bei 199° gefunden.

0.1340 g Sbst.: 40.3 ccm N (22°, 757 mm).

C₇H₈ON₄. Ber. N 34.1. Gef. N 33.8.

Der α -Pyridyl-aldehyd zeigt in seiner Reaktionsfähigkeit große Ähnlichkeit mit dem Benzaldehyd. Die Derivate krystallisieren schön und sind leicht zu erhalten. Ich beabsichtige, sie noch weiter zu untersuchen.

118. Alfred Stock und Ernst Kuss: Borwasserstoffe. IV¹⁾. Aus gasförmigen Borwasserstoffen und Basen entstehende Hypoborate.

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

(Eingegangen am 27. Februar 1914.)

B₄H₁₀ und wäßrige Natronlauge geben eine nicht mehr nach Borwasserstoff riechende Lösung, welche allmählich das 11-fache des ursprünglichen B₄H₁₀-Volumens an Wasserstoff entwickelt und schließlich Natriumborat enthält. Die endgültige Zersetzung entspricht der Gleichung:



Säuert man die noch unzersetzte alkalische Lösung an, so wird der gesamte Wasserstoff augenblicklich frei. Offenbar bildet sich aus Natriumhydroxyd und B₄H₁₀ zunächst das verhältnismäßig beständige Salz einer Unterborsäure, welche in freiem Zustande durch Wasser sofort in Borsäure und Wasserstoff verwandelt wird.

B₂H₆ verhält sich Natronlauge gegenüber ähnlich wie B₄H₁₀; es entwickelt aber, weil es durch Wasser viel schneller zersetzt wird als dieses, von vornherein erhebliche Mengen Wasserstoff.

Festes Alkalihydroxyd absorbiert ebenfalls B₄H₁₀, indem es sich mit einem bei Ausschluß von Wasser beständigen Hypoborat überzieht.

¹⁾ Vergl. B. 45, 3539 [1912]; 46, 1959, 3353 [1913].

Diese früheren Beobachtungen werden durch unsere heutige Mitteilung ergänzt.

Wir fanden, daß die Reaktion mit Alkali bei B_4H_6 und B_2H_6 zu denselben Substanzen führt. Weil aber die große Empfindlichkeit des B_2H_6 gegen Wasser Nebenreaktionen bewirkt, benutzten wir für die Mehrzahl unserer Versuche B_4H_{10} .

Zur Darstellung der 800 ccm B_4H_{10} , die wir dabei nach und nach verarbeiteten, mußte über 1 kg »Magnesiumborid« durch Säure zersetzt werden. Die früher gegebenen Vorschriften für die Gewinnung des B_4H_{10} ¹⁾ verbesserten wir in einigen Punkten. Ein aus einer elektrischen Klingel durch Entfernung der Glocke hergestellter Klopferschlag bei der Zersetzung des »Borides« durch die Säure andauernd gegen den oberen Schliff des die Säure enthaltenden Kolbens (A, Fig. 1²⁾) und erleichterte das gleichmäßige Herunterfallen des »Borides«. Das zur Kühlung des Rohgases mit flüssiger Luft dienende U-Rohr war so geräumig, daß darin trotz sehr schneller Gasentwicklung alles Kondensierbare praktisch zurückgehalten wurde und Verstopfungen auch bei langer Betriebsdauer nicht vorkamen. Das nicht kondensierte, trotz seines verschwindend kleinen Borwasserstoffgehaltes höchst widerlich riechende Gas machten wir durch Überleiten über eine kurze Natronkalk-Schicht geruchlos. Der Entwicklungs-Apparat arbeitete so den ganzen Tag über fast immer ohne Störung. Indem wir schließlich bei der Reindarstellung des B_4H_{10} aus dem Roh-Kondensat den ersten Vorlauf³⁾ noch einer zweimaligen fraktionierten Destillation unterwarfen, steigerten wir die Ausbeute an reinem B_4H_{10} wesentlich und bekamen aus 100 g »Borid« jetzt mindestens 70 ccm B_4H_{10} statt wie früher 50 ccm.

B_2H_6 wurde genau nach der alten Vorschrift⁴⁾ dargestellt.

Zu Vorversuchen über die Eigenschaften der aus Basen und Borwasserstoffen entstehenden Verbindungen benutzten wir die Quecksilberwanne⁵⁾.

B_4H_{10} wird von Alkalilauge niemals restlos absorbiert, sondern es bildet sich sofort etwas Wasserstoff. Dies ist, wie schon früher mitgeteilt wurde⁶⁾, zum Teil dadurch zu erklären, daß das Gas immer kleine Mengen höhermolekularer Borwasserstoffe (B_6H_{12} ?) enthält, welche durch Wasser augenblicklich unter Entwicklung von sehr viel

1) B. 45, 3558 [1912]; 46, 1960 [1913]. 2) B. 45, 3550 [1912].

3) Vergl. B. 45, 3556 [1912].

4) B. 46, 3356 [1913].

5) Ausführlichere Angaben, besonders in experimenteller Hinsicht, werden in der Dissertation von E. Kuss (Universität Breslau 1914) gebracht werden.

6) B. 45, 3561 [1912].

Wasserstoff ($B_6H_{12} + 9H_2O = 3B_2O_3 + 15H_2$) zersetzt werden. Das sich übrigens infolge der Zersetzung der Hypoborat-Lösung sehr schnell vergrößernde Volumen des sogleich entstehenden Wasserstoffes ist bei den einzelnen Präparaten verschieden; es schwankt bei sorgfältig gereinigten Gasproben zwischen $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{4}$ des B_4H_{10} -Volumens, was einem Gehalte des B_4H_{10} von 2– $1\frac{1}{2}$ Volum-Prozenten B_6H_{12} -Dampf entsprechen würde.

Die Alkalilösung des B_4H_{10} wird durch Sauerstoff nicht verändert. 3.9 ccm B_4H_{10} ¹⁾ schüttelten wir mit 2 ccm 2-n. Natronlauge, wobei das Gasvolumen vorübergehend auf 1.4 ccm sank. Wir fügten 15.0 ccm Bomben-Sauerstoff hinzu. Nach drei Tagen, in denen das Gasvolumen infolge der allmählichen Wasserstoff-Entwicklung auf 25.0 ccm gestiegen war, fanden wir bei der Absorption mit Pyrogallol noch 14.5 ccm Sauerstoff. Die Hypoborat-Lösungen dürfen also unbedenklich der Luft ausgesetzt werden.

Das stöchiometrische Verhältnis, in welchem B_4H_{10} mit Basen reagiert, konnten wir ermitteln, indem wir überschüssiges B_4H_{10} mit Basen-Lösungen von bekanntem Gehalt zusammenbrachten und feststellten, wieviel B_4H_{10} von den letzteren aufgenommen wurde. Die kleine Löslichkeit des B_4H_{10} in reinem Wasser war hier zu vernachlässigen. Zu der Bestimmung wurde ein Teil der durch kurzes kräftiges Schütteln der Lauge mit B_4H_{10} hergestellten Lösung sofort, ehe noch nennenswert Wasserstoff entwickelt war, mit einer Pipette abgenommen, in ein Meßrohr über Quecksilber gebracht, gemessen und mit überschüssiger Säure versetzt. Das Volumen des hierbei augenblicklich freiwerdenden Wasserstoffes bestimmten wir, nachdem die Flüssigkeit zur Absorption etwa vorhandener Kohlendioxyd-Spuren wieder alkalisch gemacht worden war. Das Volumen des absorbierten B_4H_{10} wurde als $\frac{1}{11}$ von demjenigen des Wasserstoffes angenommen. Diese Berechnung war nur annähernd genau, weil eine kleine Menge Wasserstoff bereits vor dem Abmessen der Hypoborat-Lösung entwich.

1. 3.2 ccm einer aus 4.6 ccm B_4H_{10} und 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge hergestellten Lösung lieferten, mit Säure zersetzt, 20.0 ccm Wasserstoff entsprechend 1.82 ccm B_4H_{10} . Es berechnet sich, daß 12.5 mg Kalium mit 4.39 mg B_4H_{10} reagiert hatten und daß das stöchiometrische Verhältnis dabei K: $B_4H_{10} = 1:0.25$ war.

2. 3.6 ccm Lösung aus 3.9 ccm B_4H_{10} und 4.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge gaben 24.6 ccm Wasserstoff entsprechend 2.24 ccm B_4H_{10} . Verhältnis Na: $B_4H_{10} = 8.3 \text{ mg} : 5.4 \text{ mg}$, d. i. $1:0.28$.

¹⁾ Alle Gasvolumina sind auf 0°, 760 mm und, wo erforderlich, auf trockenem Zustand reduziert.

3. 23.4 ccm B_4H_{10} wurden mit 10.0 ccm ca. $\frac{1}{10}$ -n. Barytlauge behandelt. Bei der Zersetzung mit Säure entstanden aus 3.0 ccm Lösung 22.8 ccm, aus 2.0 ccm Lösung 14.8 ccm Wasserstoff, d. h. im Mittel aus 1 ccm Lösung 7.5 ccm Wasserstoff entsprechend 0.68 ccm B_4H_{10} . Verhältnis 8.05 mg Ba : 1.64 mg B_4H_{10} , d. i. 1 : 0.53. Die Bariumhypoborat-Lösung zersetzte sich allmählich unter Wasserstoff-Entwicklung und Entstehung eines Niederschlages.

Aus diesen Zahlen folgte, daß sich die Hypoborat-Bildung zwischen 1 Mol B_4H_{10} und 4 Molen einwertiger, 2 Molen zweiwertiger Base vollzog.

Auch in Wasser aufgeschlammtes Magnesiumoxyd reagierte mit B_4H_{10} . Es ging reichlich Magnesium in Lösung, und es bildete sich eine mit Säuren Wasserstoff entwickelnde Flüssigkeit. Für quantitative Prüfungen war ihre Haltbarkeit zu gering.

Von weiteren Versuchen über die Beständigkeit der Hypoborat-Lösungen seien hier nur die Ergebnisse kurz angeführt. Während die Lösungen bei 0° stundenlang fast unzersetzt blieben, gaben sie beim Kochen schon in kurzer Zeit allen nach der Gleichung $B_4H_{10} + 4KOH + 4H_2O = 4KBO_2 + 11H_2$ zu erwartenden Wasserstoff ab. Auch alkoholische Lösungen von Alkalihydroxyd oder -äthylat reagierten mit B_4H_{10} unter Bildung alkohol-löslicher Hypoborate. Niederschläge, welche hierbei gelegentlich auftraten, bestanden aus Alkaliboraten. Wir gaben die Verfolgung dieser Versuche bald auf, weil die Einwirkung des B_4H_{10} auf den Alkohol¹⁾ das Reaktionsbild störte. Die wäßrigen Hypoborat-Lösungen waren um so betändiger, je mehr freies Alkali sie enthielten. Offenbar wurde durch letzteres die Hydrolyse der Hypoborate zurückgedrängt. Am leichtesten zersetzten sich die Lösungen, welche aus überschüssigem B_4H_{10} und Alkali hergestellt wurden, und zwar um so schneller, je konzentrierter sie waren. In allen Fällen hörte die anfangs kräftige Wasserstoff-Abspaltung nach einigen Tagen fast ganz auf, ehe noch das berechnete Volumen Wasserstoff (d. i. das 11-fache des absorbierten B_4H_{10}) frei geworden war. Auch das Volumen des sich in den ersten Tagen entwickelnden Wasserstoffes war vom Gehalt der Lösungen an freier Base abhängig. Es betrug z. B. bei den mit überschüssigem B_4H_{10} erhaltenen Lösungen das 6—9-fache, bei einer mit überschüssiger $\frac{1}{10}$ -n. Lauge versetzten Lösung das 4-fache, bei einer mit 20-prozentiger Lauge sehr stark alkalisch gemachten Lösung das $2\frac{3}{4}$ -fache des ursprünglichen B_4H_{10} -Volumens.

Diese augenscheinlich durch Gleichgewichte bedingten Unterschiede in den Versuchsergebnissen hörten auf, als wir B_4H_{10} mit festem, oberflächlich etwas feucht gewordenem Ätzkali oder mit

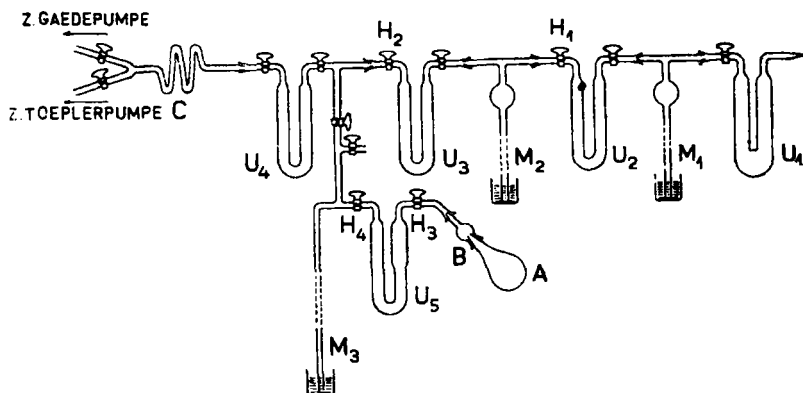
¹⁾ Vergl. B. 45, 3565 [1912].

sehr konzentrierter Kalilauge reagieren ließen. Bei letzterer Arbeitsweise konnten wir unter Anwendung von überschüssigem B_4H_{10} und bei guter Kühlung das entstehende Hypoborat in kristallinischer Form isolieren. Die Reaktion verläuft unter diesen Umständen immer so, daß genau so viel Wasserstoff frei wird, wie B_4H_{10} verschwindet; sie muß also, da nach den früheren Versuchen 1 Molekül B_4H_{10} mit 4 Molekülen KOH reagiert, nach der Gleichung $B_4H_{10} + 4 KOH = 4 KOBH_3 + H_2$ erfolgen.

In der Tat entspricht die Zusammensetzung des von uns isolierten Kalium-hypoborates¹⁾ der Formel $KOBH_3$. Dasselbe Salz entsteht aus B_2H_6 und Kaliumhydroxyd nach:



Eine Stange Ätzkali wurde in 6.7 ccm B_4H_{10} gebracht. Sie überzog sich in kurzer Zeit mit einem lockeren, weißen Pelz des festen Hypoborates. Das Volumen des Gases, welches nach wenigen Minuten aus reinem Wasserstoff bestand, wie Parallelversuche bewiesen, ging anfangs etwas zurück, erreichte dann schnell wieder den alten Wert und betrug auch nach einer Woche noch 6.7 ccm. Das feste Hypoborat ist also ganz beständig.



Zur Reindarstellung des Salzes $KOBH_3$ diente uns die hier skizzierte Apparatur, die im wesentlichen aus dem bei der Kondensation des Rohgases verwendeten großen U-Rohr U_1 (Gesamthalt 100 ccm, Inhalt der unteren Kugel 50 ccm), vier engeren U-Röhren U_2 bis U_5 , drei Quecksilber-

¹⁾ Wir halten es für zweckmäßig, dieses und andre zweifellos existierende Salze, welche sich von sauerstoff-armen Verbindungen des Bors ableiten, mit dem etwas farblosen Sammelnamen »Hypoborate« zu bezeichnen und sie durch die Bruttoformel zu charakterisieren, so lange sich über Molekulargröße und Konstitution dieser Stoffe nichts Sicheres ermitteln läßt.

Manometern M_1 , M_2 , M_3 , dem schräggestellten, im Schliff B zu drehenden birnenförmigen KÖlbchen A von 100 ccm Inhalt und den erforderlichen Verbindungsrohren, Schliffen und Hähnen bestand und jenseits der Glasfeder C mit einer rotierenden Gaede-Quecksilber-Pumpe und einer zum Auffangen abgepumpter Gase eingerichteten Toepler-Pumpe verbunden war. Schliffe und Hähne wurden mit Marineleim oder Lanolin-Wachs gedichtet¹⁾. Die große Zahl der Hähne gestattete, einen oder den andren von ihnen ohne Gefährdung der Substanzen herauszunehmen und neu zu fetten, wenn er durch die lange Einwirkung der Borwasserstoffe undicht geworden war. U Rohr U_1 wurde, nachdem es vom Rohgas-Entwicklungsapparat entfernt und mittels seines Schliffes an unsere Apparatur angeschlossen war, auf seiner freien Seite zugeschmolzen. Die Fraktionierung des Roh-Kondensats sei kurz geschildert, weil sie anders geschah als früher. Zunächst wurde (U_1 in flüssiger Luft) der Wasserstoff abgepumpt und der ganze Apparat luftleer gemacht. Dann destillierten wir (U_1 in Kohlendioxyd-Aceton, U_2 in flüssiger Luft) den Inhalt von U_1 , bis die am Manometer M_1 gemessene Tension des Rückstandes nur noch etwa 3 mm betrug. Das Destillat in U_2 wurde (U_2 in Kohlendioxyd-Aceton, U_3 in flüssiger Luft) noch einmal in derselben Weise und der dabei erhaltene Vorlauf ein weiteres Mal (U_3 in Kohlendioxyd-Aceton, U_4 in flüssiger Luft) fraktioniert, wobei zuletzt die flüchtigen Bestandteile abgepumpt wurden (U_4 auf Zimmertemperatur). Der Inhalt von U_3 und U_2 wurde dann nach U_1 zurückdestilliert. Die weitere Fraktionierung und Prüfung des B_4H_{10} ²⁾ erfolgte wie früher. Das reine B_4H_{10} sammelten wir in U_2 , das für gewöhnlich in flüssiger Luft stand. Sollte eine gewisse Menge B_4H_{10} entnommen werden, so erwärmten wir U_2 und ließen B_4H_{10} in das auf Zimmertemperatur gehaltene U-Rohr U_3 und das Manometergefäß M_2 bis zu dem erforderlichen Druck strömen. Die Kugeln über den Manometern hatten 75 ccm Inhalt. Das Volumen des Apparatstückes zwischen den Hähnen H_1 und H_2 war vorher bestimmt worden³⁾, so daß die abgelassene Menge B_4H_{10} aus der Temperatur und dem an M_2 abgelesenen Druck zu berechnen war.

Dieses B_4H_{10} konnte dann (U_5 in flüssiger Luft) nach U_5 und von hier weiter in den Kolben A gebracht werden werden. Der — zuvor gewogene — Kolben A war schon vorher mit Kalilauge beschickt worden. Wir lösten in ihm ca. $\frac{1}{2}$ g reinstes, möglichst carbonatfreies Kaliumhydroxyd (ca. 95% KOH) von bestimmtem Gewicht in etwa der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge Wasser auf, kühlten den Kolben A mit Kohlendioxyd-Aceton auf -80° ab, wobei die Lauge gefror, evakuierten ihn

¹⁾ Das sonst so brauchbare Ramsaysche Gummifett wird durch Borwasserstoffe schnell bröcklig.

²⁾ Nach B. 45, 3558 Anm. [1912].

³⁾ Am bequemsten durch Abpumpen und Messen der in dem Stück bei bekanntem Druck eingeschlossenen Luft. Die durch die Bewegung des Quecksilbers im Manometer M_2 verursachten Volumenänderungen wurden berücksichtigt.

vollständig, ließen ihn nach Schließen des Hahnes H_3 vorübergehend Zimmertemperatur annehmen und kühlten ihn schließlich samt der darin befindlichen wieder verflüssigten Kalilauge in Eiswasser. Inzwischen war U_3 mit dem Anderthalb- bis Zweifachen der für das aufgelöste Ätzkali berechneten B_4H_{10} -Menge beschickt worden. Nachdem U_3 (Hahn H_4 geschlossen) auf Zimmertemperatur gekommen war, ließen wir das B_4H_{10} durch Hahn H_3 zur Kalilauge strömen und sorgten durch Drehen des andauernd mit Eiswasser gekühlten Kolbens A im Schliff B für innige Berührung des Gases mit der Lauge. Die Gasmenge änderte sich hierbei trotz der Absorption des B_4H_{10} durch das Ätzkali nicht, wie die innerhalb weniger Millimeter konstant bleibende Stellung des Quecksilbers im Manometer M_3 bewies: es entstand eben für ein Mol B_4H_{10} ein Mol Wasserstoff. Nach 20 Minuten wurden die Gase aus A durch U_3-U_1 entfernt und die Lösung eingedampft. Zu dem Zwecke kühlten wir U_3 mit Kohlendioxyd-Aceton, U_4 mit flüssiger Luft. In U_3 kondensierte sich das fortgehende Wasser, in U_4 das nicht zersetzte B_4H_{10} , während wir den Wasserstoff¹⁾ abpumpten und maßen. Das nicht verbrauchte B_4H_{10} wurde nach U_3 destilliert, hier wie vorher mittels des Manometers M_2 gemessen und schließlich wieder in das Vorratsgefäß U_2 zur Mitverwendung bei späteren Versuchen gebracht. Die Lösung in A , aus welcher sich beim Eindampfen, manchmal sogar schon gleich bei der Einwirkung des B_4H_{10} , glitzernde, oktaederähnliche, farblose Kryställchen ausschieden, kam bei 0° in dem hohen Vakuum in zehn Minuten zur Trockne und hinterließ einen rein weißen, krystallinischen Rückstand, der mindestens sechs Stunden lang (U_5 dabei in flüssiger Luft) zur Entfernung der letzten Reste von Feuchtigkeit mit der Pumpe in Verbindung blieb und dann im Kolben A vom Apparat entfernt wurde, nachdem wir in den letzteren, soweit es erforderlich war, trockne Luft eingelassen hatten. Wir überzeugten uns, daß der nach Beendigung der Reaktion abgepumpte Borwasserstoff reines B_4H_{10} war, und daß sich in U_5 reines Wasser kondensiert hatte. Während des Eindampfens der Hypoborat-Lösung entwich nur eine sehr geringfügige Menge (1–2 ccm) Wasserstoff. Nachdem wir das Salz aus dem Kolben A entfernt hatten, wiederholten wir seine Darstellung, so lange der B_4H_{10} -Vorrat in U_2 ausreichte.

Wie diese summarische Beschreibung erkennen läßt, war die Gewinnung des Hypoborates nicht gerade einfach, so daß wir mit ihm sehr sparsam umgehen mußten. Insgesamt haben wir davon etwa 8 g dargestellt.

¹⁾ Seine Reinheit wurde durch Funken und Verpuffen mit Sauerstoff geprüft.

Beispielsweise seien die Daten einer Darstellung angeführt: 0.5377 g 95-prozentiges Ätzkali wurden in 0.74 g Wasser gelöst mit 70.4 ccm B_4H_{10} in Reaktion gebracht. Der unmittelbar nach dem Einfüllen des B_4H_{10} 500 mm betragende Druck im Kölbchen A sank auf 490 mm und behielt diesen Wert 20 Minuten lang bei. Wir pumpten danach 49.1 ccm reinen Wasserstoff ab und fanden 21.6 ccm B_4H_{10} unverändert wieder. Reagiert hatten mit dem Ätzkali $70.4 - 21.6 = 48.8$ ccm B_4H_{10} , also fast genau so viel, wie Wasserstoff entwichen war. Das entstandene, im Vakuum getrocknete Kaliumhypoborat wog 620.2 mg.

Nach der Formel $B_4H_{10} + 4KOH = 4KOBH_3 + H_2$ berechnen sich aus dem Gewichte des absorbierten B_4H_{10} (117.8 mg) 602.1 mg. Theorie und Versuchsergebnis stimmen befriedigend überein. Dasselbe war bei allen übrigen quantitativ durchgeführten Darstellungen des Hypoborates der Fall.

Zur Analyse lösten wir das Salz in Wasser, säuerten die Flüssigkeit mit in Quarzgefäßen destillierter Salzsäure an, wobei starke Wasserstoff-Entwicklung erfolgte, und benutzten einen Teil zur Titration der Borsäure mit Barytlauge unter Mannit-Zusatz¹⁾, einen andren zur Kaliumbestimmung. Diese nahmen wir durch dreimaliges Eindampfen der Lösung mit rückstandlos flüchtiger, methylalkoholischer Salzsäure und Wägen des zurückbleibenden, borsäure-freien Kaliumchlorids vor. Den Wasserstoffgehalt des Salzes berechneten wir als Summe des im absorbierten B_4H_{10} und im verwendeten KOH enthaltenen Wasserstoffs unter Abziehung des bei der Darstellung des Hypoborates als Gas frei gewordenen Wasserstoffs. Eine direkte Wasserstoffbestimmung ergab sich später beim Erhitzen des Salzes und wird weiter unten beschrieben werden. Sie führte zu denselben Werten (4.4 und 4.3% H) wie die hier benutzte Berechnung.

I. 0.6202 g Sbst.: 0.6722 g KCl, 0.0953 g B, 0.0264 g H (aus 0.5057 g KOH + 48.8 ccm B_4H_{10} — 49.1 ccm H_2).

II. 0.3870 g Sbst.: 0.4088 g KCl, 0.0618 g B, 0.0165 g H (aus 0.3076 g KOH + 30.8 ccm B_4H_{10} — 30.8 ccm H_2).

$KOBH_3$. Ber. K 56.6, B 15.9, H 4.4, O 23.1.

I. Gef. » 56.8, » 15.4, » 4.4, » 23.4 (n. d. Differenz).

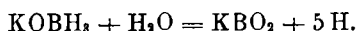
II. » » 55.4, » 16.0, » 4.3, » 24.3 (» » »).

Die Formel $KOBH_3$ ist durch diese Analysen und durch die quantitativ durchgeführten Darstellungen des Salzes bewiesen. An Verunreinigungen enthielt letzteres ein wenig Carbonat und B_4H_{10} . In dem beim Ansäuern der Hypoborat-Lösung frei werdenden, im Vakuum vollständig ausgetriebenen Wasserstoff waren Spuren Kohlendioxyd, welche sich mit Barytwasser qualitativ nachweisen, doch nicht mehr quantitativ bestimmen ließen, und etwas B_4H_{10} (etwa $\frac{1}{3}$ Volumenprozent), das am Geruch und durch seine langsame Zersetzung

¹⁾ Vergl. Stock, C. r. 130, 516 [1900].

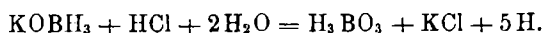
mit Wasser sicher zu erkennen war (s. u.). In welcher Form diese kleine durch Säuren in Freiheit gesetzte Menge B_4H_{10} im Hypoborat gebunden war, konnten wir nicht feststellen. Um eine einfache Adsorption handelte es sich kaum, weil $KOBH_3$ und seine nicht angesäuerten Lösungen geruchlos sind; wahrscheinlich spielt sich bei der Bildung des Salzes aus KOH und B_4H_{10} eine geringfügige, vielleicht auf die unvermeidliche Verunreinigung des B_4H_{10} durch höhermolekulare Borwasserstoffe zurückzuführende Nebenreaktion ab.

$KOBH_3$ ist hygroskopisch. Kleine Mengen zerfließen bei Zimmertemperatur an der Luft zu einer langsam Wasserstoff abspaltenden Flüssigkeit. Von etwa 0.1 g Hypoborat zersetzten sich dabei in 24 Stunden einige Prozente. Bei Ausschluß von Feuchtigkeit scheint das Salz unbegrenzt haltbar zu sein. Kaltes Wasser nimmt es mit alkalischer Reaktion auf. Die Lösungen halten sich bei 0° stundenlang fast unverändert, zerfallen aber schon bei Zimmerwärme unter andauernder Wasserstoff-Entwicklung nach der Gleichung:



Alkohol löst das Hypoborat teilweise unter Zersetzung.

Säuren, selbst Essigsäure, zersetzen das Salz oder seine Lösung augenblicklich, Salzsäure z. B. nach:



1 g Hypoborat entwickelt dabei 810 ccm Wasserstoff.

Der Wasserstoff enthält, wie oben ausgeführt wurde, etwas B_4H_{10} , welches mit Wasser nur langsam unter Entwicklung seines 11-fachen Volumens Wasserstoff reagiert. 0.0477 g $KOBH_3$ wurden, in ein Stückchen Filtrierpapier gewickelt, über Quecksilber mit einigen ccm Wasser in Berührung gebracht. Sobald beim Schütteln das Papier auseinandergefallen und alles Salz gelöst war, säuerten wir die Flüssigkeit mit 3 ccm 2-n. Schwefelsäure an. Es entstanden sofort 39.0 ccm Gas (berechnet nach der letzten Gleichung: 38.7 ccm). Das Volumen betrug

nach 1 Stunde	39.9 ccm,	nach 24 Stunden	42.0 ccm,
» 4 Stunden	40.7 » ,	» 48 »	42.0 »

und blieb auch weiter konstant. Das Gas war jetzt reiner, geruchloser Wasserstoff. Die Nachentwicklung von Wasserstoff erfolgte aus dem Gase, nicht aus der borsäure-haltigen Lösung: Wir zersetzten eine andre Probe $KOBH_3$ mit Säure, brachten das entwickelte, nach B_4H_{10} riechende Gas schnell ohne die Flüssigkeit in ein reines Meßrohr und ließen es hier mit reinem Wasser in Berührung; Anfangsvolumen: 55.4 ccm, Endvolumen (nach drei Tagen): 59.0 ccm. Der Gehalt des ursprünglichen Gases an B_4H_{10} berechnete sich aus dieser Volumenzunahme zu 0.3 ccm.

In der Messung der sofort mit Säuren entwickelten Wasserstoffmenge hat man ein einfaches Mittel, die Reinheit, bzw. den KOBH_3 -Gehalt eines Präparates zu prüfen.

Die wäßrige Lösung des Hypoborates wirkt einerseits infolge der Hydrolyse wie Alkali, andererseits außerordentlich stark reduzierend. Sie gibt mit Barium-, Calcium-, Magnesium-, Aluminium-, Zink-, Mangansalz-Lösungen besonders in der Hitze weiße Niederschläge von Hydroxyden und Boraten (unlösliche Hypoborate scheinen nicht zu existieren) und fällt aus Silber-, Wismut-, Quecksilber-, Arsen-, Antimonsalz-Lösungen dunkle Niederschläge, augenscheinlich die freien Elemente, aus. Am charakteristischsten ist ihre Reaktion mit Kupfer- und Nickelsalz-Lösungen. Mit Kupfervitriol-Lösung entsteht unter starker Wasserstoff-Entwicklung ein dunkelbrauner Niederschlag von Kupferwasserstoff, der in der Kälte langsam, beim Kochen sehr schnell Wasserstoff abspaltet und in braunes Kupfer übergeht.

0.5258 g KOBH_3 wurden in wenig Wasser gelöst und bei 0° zu überschüssiger 2-n. Cuprisulfat-Lösung gegeben. Wir wuschen den Niederschlag rasch mit kaltem Wasser, mit verdünnter Essigsäure (zur Entfernung von Oxyd) und wieder mit Wasser. Während er anfangs leidlich gut zu zentrifugieren war, begann er plötzlich Wasserstoffbläschen zu entwickeln und setzte sich nicht mehr ab. Wir ließen ihn daher unter Wasser 24 Stunden im Vakuum stehen. Er gab dabei 71.0 ccm reinen Wasserstoff ab und verwandelte sich in braunes metallisches Kupfer (0.2610 g; elektrolytisch gefundener Cu-Gehalt: 0.2595 g), aus welchem beim Erwärmen im Vakuum bis auf 450° kein Gas mehr entwich. Die dem Kupfergewicht entsprechende Menge Kupferwasserstoff CuH_2 hätte 91.4 ccm Wasserstoff entwickeln müssen. Der Niederschlag war also schon erheblich zersetzt, als er ins Vakuum gebracht wurde.

Die Reduktionswirkung des Kalium-hypoborates übertrifft beträchtlich diejenige des Kalium-hypophosphites. Dieses fällt aus Kupferlösungen nur langsam Kupferwasserstoff aus; von jenem geben noch sehr kleine Mengen, z. B. $\frac{1}{10}$ mg, sofort das dunkelbraune Hydrid.

Sehr merkwürdig reagiert die Hypoborat-Lösung mit Nickelsalz-Lösungen. Es entsteht dabei ein schwarzes unlösliches Nickelborid Ni_2B . Weil diese Bildung eines Metallborides in der Kälte ungewöhnlich ist — alle bisher bekannten Boride sind nur bei hohen Temperaturen erhalten worden —, so haben wir sie näher studiert. Wir gossen die Kaliumhypoborat-Lösung unter guter Kühlung in kleinen Portionen in überschüssige gesättigte Nickelsulfat-Lösung. Es schied sich unter starker Wasserstoff-Entwicklung ein tiefschwarzer Niederschlag aus, der sich nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade zusammenballte. Er wurde mit 2-n. Essigsäure und Wasser gewaschen, abzentrifugiert und

im Hochvakuum-Exsiccator einige Tage über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die lockere, sammetschwarze, wie Ruß färbende Substanz (Ausbeute: ca. 350 mg aus 1 g Hypoborat) war in trockenem Zustande so oxydierbar, daß sie an der Luft sogleich ins Glühen geriet und daher in Kohlendioxyd verarbeitet werden mußte. Von Salpetersäure wurde sie leicht, von Salzsäure nur in der Wärme langsam angegriffen.

Zur Analyse suspendierten wir sie in Wasser, lösten sie durch Einleiten von Chlor¹⁾, entfernten das überschüssige Chlor durch Kochen der Lösung am Rückflußkühler unter Durchblasen von Luft und bestimmten das Nickel elektrolytisch in ammoniakalischer Lösung, die Borsäure titrimetrisch nach Entfernung des Ammoniaks und der Ammoniumsalze²⁾ durch wiederholtes Eindampfen mit Natriumhydroxyd. Eine Borbestimmung (4) wurde nach Aufschließen der Substanz in der Soda-Salpeter-Schmelze ausgeführt. Zu den folgenden Analysen dienten Präparate verschiedener Darstellungen:

	mg Stbst.	mg Ni	mg B	%Ni	%B	Atomverhältnis Ni:B
1.	84.6	71.8	7.2	84.9	8.5	2 : 1.07
2.	89.6	75.6	7.9	84.4	8.8	2 : 1.12
3.	143.4	123.4	10.8	85.8	7.5	2 : 0.94
4.	100.0	85.6	8.3	85.6	8.4	2 : 1.05

Das Atomverhältnis Ni:B stimmt so scharf auf die Formel Ni₂B, wie es sich bei derartig kleinen Substanzmengen in Anbetracht der Genauigkeit der Bortitration erwarten läßt. Der Fehlbetrag von rund 6%, der sich bei allen Analysen findet, ist wahrscheinlich auf eine teilweise Oxydation der so überaus sauerstoff-empfindlichen Substanz bei der Darstellung zurückzuführen. Obwohl wir bei letzterer die Luft möglichst ausgeschlossen, ließ sich doch die Aufnahme von Sauerstoff aus den benutzten Lösungen nicht ganz vermeiden.

Das Borid war wasserstoff-frei; es gab beim Erhitzen im Vakuum auf 600° kein Gas ab. Hierbei ging es unter Sintern in eine metallisch-graue stark magnetische Form über, während es ursprünglich unmagnetisch war. Dieselbe Umwandlung erfuhr das schwarze Borid, wenn es an der Luft durch oberflächliche Oxydation von selbst ins Glühen geriet. Das magnetische Produkt war gegen Lösungsmittel sehr widerstandsfähig und wurde nur von Königswasser in der Hitze langsam angegriffen.

Ein Nickelborid Ni₂B ist kürzlich von Binet du Jassonneix³⁾ aus einer Schmelze von Nickel und 5% Bor durch Elektrolyse

¹⁾ Auflösen in Salpetersäure war nicht angängig, weil die elektrolytische Nickelbestimmung bei Gegenwart von Nitrat unzuverlässig ist und die Entfernung der Salpetersäure durch Eindampfen Borsäure-Verluste verursacht hätte.

²⁾ Diese verhindern die titrimetrische Bestimmung der Borsäure.

³⁾ C. r. 145, 240 [1907]; A. ch. [8] 17, 178 [1909].

isoliert worden. Die sehr kurz beschriebene Verbindung, über deren magnetische Eigenschaften nichts mitgeteilt wurde, löste sich in Salpetersäure und oxydierte sich langsam an feuchter Luft.

Die Bildung des schwarzen Nickelborides ist eine äußerst charakteristische und sehr empfindliche Reaktion auf die Hypoborate vom Typus KOBH_3 . Diese scheinen mit Kobalt- und Eisensalz-Lösungen in entsprechender Weise zu reagieren; Ferriverbindungen werden dabei zunächst zur Ferroform reduziert.

Das Natrium-hypoborat NaOBH_3 ließ sich aus konzentrierter Natronlauge und B_4H_{10} ganz ähnlich wie das Kaliumsalz darstellen. Es ist noch leichter löslich als dieses und scheidet sich aus seiner Lösung erst nach völligem Eindampfen als weiße Kruste aus. Bei der Darstellung von 0.2645 g NaOBH_3 wurden 27.6 ccm B_4H_{10} (berechnet: 27.9 ccm) gebunden und 27.4 ccm Wasserstoff, also wieder genau dasselbe Volumen, entwickelt.

0.2511 g Stbst.: 0.2796 g NaCl, 0.0515 g B, 0.0147 g H (berechnet wie beim Kaliumsalz).

NaOBH_3 . Ber. Na 43.4, B 20.7, H 5.7, O 30.2.

Gef. » 43.8, » 20.5, » 5.9, » 29.8.

In ihren Eigenschaften und Reaktionen glich die Natriumverbindung vollständig dem Kaliumsalz.

Die Isolierung des Magnesium-hypoborates scheiterte an seiner Unbeständigkeit.

Als wir in Wasser aufgeschlämmtes Magnesiumoxyd mit B_4H_{10} schüttelten, entstand eine andauernd Wasserstoff abgebende, magnesiumhaltige Flüssigkeit, welche alle für diese Hypoborate charakteristischen Reaktionen zeigte, Wasserstoff-Entwicklung beim Ansäuern, Bildung von Kupferwasserstoff mit Kupfervitriol-Lösung und von schwarzem Nickelborid mit Nickelsulfat-Lösung. Wir versuchten, sie nach dem Filtrieren im Hochvakuum bei 0° einzudampfen, beobachteten aber, als die Lösung zur Trockne kam, eine starke Wasserstoffabspaltung und erhielten schließlich nur Magnesiumborat und Borsäure.

Aus B_2H_6 und Kaliumhydroxyd entsteht ebenfalls KOBH_3 . Des letzteren Darstellung läßt sich hier nicht wie beim B_4H_{10} quantitativ durchführen, weil B_2H_6 zu empfindlich gegen Wasser ist, durch welches es schon in wenigen Sekunden größtenteils zersetzt wird. Nach unseren folgenden Versuchen verläuft die Reaktion aber zweifellos nach der Gleichung:



5.6 ccm B_2H_6 wurden mit 2 ccm 30-prozentiger Lauge geschüttelt. Das Gasvolumen stieg, ohne sich vorher zu verkleinern, in einer halben Minute auf 10.2 ccm und vergrößerte sich auch in einigen Tagen nicht merklich. Als wir festes Kaliumhydroxyd in B_2H_6 hin-

einbrachten, trat sofort eine kräftige, von Wärmeentwicklung begleitete Reaktion ein; das Ätzkali überzog sich augenblicklich mit lockerem, weißem Hypoborat, das Gas vergrößerte sein Volumen schon in der ersten Minute etwas, und zwar um so weniger, je trockner das Ätzkali war (die kleinste von uns beobachtete Volumenvermehrung war 1 : 1.1) und bestand sehr bald aus reinem, geruchlosem Wasserstoff. Die Lösungen, welche aus wäßriger Lauge und B_2H_6 oder durch Auflösen des mit festem Kaliumhydroxyd dargestellten Salzes erhalten wurden, fällten aus Kupfersalz-Lösung Kupferwasserstoff, aus Nickelsalz-Lösung schwarzes Borid, entwickelten mit Säure augenblicklich Wasserstoff, welcher hier nicht nach B_2H_{10} , sondern ganz schwach nach B_2H_6 roch, und enthielten danach nur Borat.

Ein seltsames Verhalten zeigt das Kalium-hypoborat $KOBH_2$ beim Erhitzen bis auf etwa 500° : es verliert einen großen Teil seines Kaliums in metallischer Form. Wir erwärmten 0.3208 g Salz (bei einem zweiten Versuch 0.2375 g) im Hochvakuum unter Vorschaltung einer mit Luft gekühlten Vorlage und unter Abpumpen der nicht kondensierbaren Gase sehr langsam. Bis 100° war keine Veränderung zu beobachten. Oberhalb 110° gingen Wasser und kleine Mengen Wasserstoff fort; dabei nahm die Substanz verwittertes Aussehen an. Von 200° an wurde kein Wasser mehr abgegeben. Erst bei $400-450^\circ$ färbte sich das Salz dunkler und entwickelte sehr regelmäßig reinen Wasserstoff¹⁾; gleichzeitig destillierte metallisches Kalium in den kälteren Teil des erhitzten Rohres. Letzteres wurde an seinem heißen Ende durch die Reaktion zwischen Glas und Metaldampf leicht gebräunt. Wasserstoff-Entwicklung und Kaliumdestillation hörten nach einiger Zeit ziemlich unvermittelt auf. Der feste Rückstand veränderte sich nicht weiter, als er stundenlang auf 550° erhitzt wurde. Das Volumen des abgepumpten Wasserstoffes betrug 121.4 ccm, entsprechend 3.4 % vom Gewichte des verwendeten $KOBH_2$ (beim 2. Versuch: 87.2 ccm = 3.3 %); der Wasserstoff war ganz rein. In der Vorlage fanden sich 29.9 mg = 9.3 % (22.5 mg = 9.5 %) reines, neutral reagierendes Wasser. Das Gewicht des abdestillierten Kaliums ergab sich aus der direkten Wägung zu 70.8 mg = 22.1 % (54.1 mg = 22.8 %), durch Analyse mittels AuflöSENS in Wasser und Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. Säure zu 70.5 mg (53.7 mg; hier gewichtsanalytisch durch Überführung in KCl bestimmt). Etwa $\frac{2}{3}$ des im $KOBH_2$ enthaltenen Kaliums gingen also als Metall fort. Der feste, hell

¹⁾ Die Wasserstoff-Entwicklung hörte bei 450° auf, sobald ein Druck von etwa 5 mm erreicht war.

bräunlichgraue Rückstand wog 0.2090 g (0.1525 g), während sich unter Berücksichtigung des abgegebenen Wasserstoffes, Wassers und Kaliums 0.2095 g (0.1534 g) berechneten. Diese Versuche bestätigten, wenn man die wohl berechnete Annahme machte, daß der Rückstand wasserstoff-frei war, den für den Wasserstoffgehalt des KOBH_2 früher auf andre Weise ermittelten Wert (4.3 %). Jetzt wurden insgesamt, teils als Wasserstoff, teils als Wasser, 4.4 % (4.3 %) H erhalten. Legte man andererseits die früheren, ganz einwandfreien Berechnungen zugrunde, so folgte aus ihnen, daß der beim Erhitzen des KOBH_2 entstehende Rückstand keinen Wasserstoff mehr enthielt.

Die Brutto-Zusammensetzung des — kaum einheitlichen — Rückstandes ergab sich aus den angeführten Zahlen folgendermaßen:

0.3208 (0.2375) g KOBH_2 enthielten:

181.5 (134.3) mg K; 51.1 (37.8) mg B; 14.0 (10.4) mg H; 74.2 (55.0) mg O;
es gingen fort:

70.5 (53.7) mg K; — (—) mg B; 14.2 (10.4) mg H; 26.6 (20.0) mg O;

im Rückstand waren also:

111.0 (80.6) mg K; 51.1 (37.8) mg B; — (—) mg H; 47.6 (35.0) mg O.

Seine prozentische Zusammensetzung berechnete sich zu 52.9 (52.6) K, 24.4 (24.6) B, 22.7 (22.8) O und entsprach etwa der Bruttoformel $\text{K}_3\text{B}_5\text{O}_3$, die 53.2 % K, 25.0 % B, 21.8 % O verlangt. Die Zersetzung des Hypoborates durch Erhitzen läßt sich summarisch formulieren:



Diese Gleichung gibt die wahren Vorgänge bestimmt nicht wieder. Zweifellos verlaufen mehrere Reaktionen neben einander. Wahrscheinlich verdankt mindestens ein Teil des Wasserstoffes seine Entstehung der sekundären Reaktion primär abgespaltenen Wassers mit dem stark reduzierenden Rückstand.

Letzterer soll später genauer untersucht werden; vorläufig konnten wir mit der kleinen uns zur Verfügung stehenden Menge erst wenige Versuche anstellen. Er war etwas hygroskopisch. Wasser löste ihn unter geringer Erwärmung zu einer alkalisch reagierenden, schwach gelbstichigen Flüssigkeit; ein zunächst bleibender, gelatinöser Rest, der sich übrigens chemisch nicht merklich von dem leichter löslichen Teil unterschied, verschwand beim Erwärmen. Die wäßrige Lösung reduzierte Permanganat nur schwach; beim Ansäuern mit Schwefelsäure entwickelte sie stark nach B_4H_{10} riechenden Wasserstoff und reduzierte nun Permanganat stärker als vorher, indem dabei von neuem etwas Borwasserstoff entwickelt wurde. Eine charakteristische Reaktion gab die wäßrige Lösung mit

Salpetersäure. Erwärmte man sie mit verdünnter oder konzentrierter Salpetersäure einige Zeit, so erschien bald eine je nach der Konzentration gelbe bis braunrote Färbung, die nicht wieder verschwand. Andre Oxydationsmittel, z. B. Chlor oder Wasserstoffperoxyd, verursachten diese Färbung nicht. Es schien sich um die Bildung einer Art Nitroverbindung zu handeln. Als wir die rote Lösung eindampften und den nicht einheitlichen, teils farblosen, teils rotbraunen Rückstand mit schwach wasserhaltigem Alkohol auslaugten, nahm letzterer den gefärbten Anteil auf. Die beim vorsichtigen Eindunsten der alkoholischen Lösung zurückbleibende bräunliche, borhaltige Substanz explodierte bei schwachem Erwärmen mit außerordentlicher Heftigkeit unter Feuererscheinung, wobei Geruch nach Stickstoffoxyden auftrat. Die braune Farbe der ursprünglichen salpetersauren Lösung verschwand auf Zusatz von Natronlauge und kehrte, jedoch schwächer als vorher, beim Ansäuern mit Schwefelsäure zurück.

Hier erschließt sich augenscheinlich wieder ein bisher unbekanntes Gebiet von Borverbindungen. Daß diese noch manche Überraschungen bringen werden, zeigte auch die folgende Beobachtung. Wir versuchten, den uns bekannten Borgehalt ($24\frac{1}{2}\%$) des beim Erhitzen von KOBH_3 bleibenden Rückstandes analytisch zu bestimmen, indem wir die Substanz in Wasser lösten und nach Zugabe von Salzsäure in der Siedehitze am Rückflußkühler mit Chlor behandelten. Die Flüssigkeit färbte sich dabei vorübergehend dunkel. Wir setzten voraus, daß die Lösung schließlich alles Bor als Borsäure enthielte. Als wir sie aber nach Entfernung des Chlors in der üblichen Weise titrierten, fanden wir dabei nur 13.3% , bei einer zweiten Bestimmung 14.1% Bor. Das beweist, daß sich auch hier neuartige, durch Chlor nicht zu Borsäure zu oxydierende Borverbindungen gebildet haben mußten. Nach dem Aufschließen derselben Substanz durch Schmelzen mit Soda und Salpeter erhielten wir bei der Titration einen hinreichend stimmenden Wert für den Borgehalt (25.7%)¹⁾.

Die Tatsache, daß die aus KOBH_3 in der Hitze entstehende Substanz mit Säuren Borwasserstoff, dem Geruch nach B_2H_{10} , entwickelt, ließ vermuten, daß sich ähnliche Stoffe in dem aus Bortrioxyd und Magnesium dargestellten »Magnesiumborid« befinden, dessen Zersetzung mit Säuren das borwasserstoff-haltige Rohgas liefert. In der Tat erhielten wir beim Auslaugen sowohl des »Magnesiumborides« wie des Reaktionsproduktes von Borax und Magnesium mit Wasser

¹⁾ Bei Gegenwart von Salpetersäure gibt die Bortitration leicht etwas zu hohe Zahlen.

Lösungen, welche dieselben Reaktionen wie jene Substanz gaben. Mit Säure versetzt, entwickelten sie stark borwasserstoff-haltigen Wasserstoff und reduzierten sehr kräftig Permanganat-Lösung; beim Erwärmen mit Salpetersäure färbten sie sich gelb. Es ist also nicht unwahrscheinlich, daß das sogenannte »Magnesiumborid« Borverbindungen derselben Art enthält, wie sie sich aus KOBH_3 bilden, und daß auf ihrer Zersetzung durch Säuren teilweise¹⁾ die Entwicklung des B_4H_{10} aus dem »Borid« beruht²⁾. Ob an dieser Entwicklung wahre Magnesiumboride, d. h. binäre Verbindungen von Bor mit Magnesium, überhaupt beteiligt sind, muß vorläufig dahingestellt bleiben.

Das Salz KOBH_3 entspricht in seiner Formel, freilich wenig in seinen Eigenschaften, dem Kaliummethylat, KOCH_3 . Die ihm zugrunde liegende Säure ist wohl $\text{HO} \cdot \text{B} : \text{H}_3$ zu formulieren und gehört in dieselbe Klasse wie die unterphosphorige Säure, deren Struktur meist durch die Formel $\text{HOP}(\text{H}_2)\text{O}$ wiedergegeben wird. Die Salze beider Säuren gleichen sich in ihrer überaus starken Reduktionskraft. Im Hypoborat KOBH_3 ist das Bor offenbar vierwertig wie in seinen Wasserstoffverbindungen (B_2H_6 , B_4H_{10}); auch in dem von uns erhaltenen Borid Ni_2B ist wohl noch vierwertiges Bor anzunehmen. Dem Sauerstoff und den Halogenen gegenüber beträgt die Maximalvalenz des Bors nur 3: die höchste Sauerstoffverbindung ist B_2O_3 ; aus B_2H_6 und Chlor entsteht, wie uns noch nicht abgeschlossene, mit Hrn. O. Priess unternommene Versuche lehrten, quantitativ BCl_3 . Man hat hier also den bei keinem andren Element auftretenden Fall, daß die maximale positive (Sauerstoff-)Valenz kleiner ist als die maximale negative (Wasserstoff-)Valenz. Dies ist übrigens durchaus im Einklang mit der Stellung des Bors im periodischen System:

	B	C-Gruppe	N-Gruppe	O-Gruppe	F-Gruppe
maximale - Valenz	4	4	3	2	1
» + Valenz	3	4	5	6	7

Allerdings beträgt die Summe der positiven und negativen Maximal-Valenzen beim Bor nur 7 statt 8 wie bei den übrigen Element-

¹⁾ Auch der nicht wasserlösliche Teil des »Borides« gibt mit Säuren noch Borwasserstoff.

²⁾ Es ist nicht notwendig, mit Travers und Ray (Proc. Roy. Soc. London, Serie A. 87 [1912]; C. 1912, II, 1521) anzunehmen, daß diese Borverbindungen sich erst bei der Einwirkung von Wasser auf das Magnesiumborid Mg_3B_2 (dessen Existenz noch niemals bewiesen wurde) bilden. Hr. Travers hat übrigens, wie er dem einen von uns privatim mitteilte, neuerdings auch die Erfahrung gemacht, daß das im wäßrigen Auszug des »Magnesiumborides« befindliche Bor durch verdünnte Salpetersäure nicht quantitativ zu Borsäure oxydiert wird.

gruppen. Auf den Wechsel der Wertigkeit des Bors soll bei späterer Gelegenheit näher eingegangen werden.

Im KOBH_3 schwächt das stark positive Kalium den Einfluß des negativen Sauerstoffs so sehr, daß diese Verbindung beständig ist¹⁾. Das entsprechende Salz des weniger positiven Magnesiums läßt sich schon nicht mehr isolieren. Die freie Säure $\text{HO}\cdot\text{BH}_3$, in welcher der negative Sauerstoff voll zur Geltung kommt, ist überhaupt nicht existenzfähig.

Durch die Hypoborat-Bildung aus Borwasserstoffen und Basen ist jetzt auch erklärt, warum die ersteren so empfindlich gegen Alkali sind und sich z. B. durch Natronkalk so leicht zerstören lassen.

119. Kurt H. Meyer: Über das Gleichgewicht desmotroper Verbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln. (Über Keto-Enol-Tautomerie. IX²⁾.)

[Aus dem Chem. Laboratorium der Akad. der Wiss. zu München.]

(Eingegangen am 26. Februar 1914.)

Vor einiger Zeit habe ich zeigen können, daß die Gleichgewichte, welche verschiedene Desmotrope in verschiedenen Lösungsmitteln geben, in bestimmter gesetzmäßiger Beziehung zu einander stehen³⁾. Es gibt Lösungsmittel, die stark ketisieren, und solche, die stark enolisieren. Als zahlenmäßige Beziehung fand ich dabei, daß die Konstanten des Benzoyl-essigesters in allen Lösungsmitteln etwa 2.3-mal so groß waren, wie die des Acet-essigesters, diejenigen des Acetylacetons 30–40-mal so groß.

Da hier eine interessante quantitative Gesetzmäßigkeit vorlag, habe ich im Folgenden weiteres Material herbeigeschafft und in der Tat ein für alle untersuchten Körper gültiges Näherungsgesetz gefunden. In der Tabelle auf S. 827 sind die Gleichgewichtskonstanten verschiedenartiger Desmotroper zusammengestellt; in der Kolonne unter E sind die Quotienten aus diesen Konstanten dividiert durch die entsprechenden des Acetessigesters angegeben.

Die Werte beziehen sich sämtlich auf Zimmertemperatur und etwa 3-prozentige Lösung. Die Genauigkeit ist bei kleinen Werten recht gut, bei großen gering. Dies rührt daher, daß ein Fehler von

¹⁾ Unzweifelhaft werden die Rubidium- und Caesiumsalze noch haltbarer sein.

²⁾ 8. Mitt. s. A. 398, 49 [1913].

³⁾ B. 45, 2847 [1912].