

bei *C* und *D* annähernd gleicher Druck herrscht¹⁾, läßt sich aber auch bei größerem einseitigem Überdruck bewerkstelligen. Hat man z. B. bei *C* Druck, bei *D* Vakuum, so sinkt beim Herabgehen des Quecksilbers in *F* Schwimmer *A* sofort, *B* wird durch den von unten wirkenden Überdruck zunächst noch gegen den Schliff gepreßt. Da dieser aber von Quecksilber entblößt ist und daher nicht mehr gasdicht schließt, gleicht sich der Druckunterschied zwischen *C* und *D* allmählich aus, und nach kurzer Zeit fällt — besonders bei leisem Klopfen — auch Schwimmer *B* herab. Man darf die Hähne *G* und *H* nur schwach fetten und muß beim Eingießen des Quecksilbers in *E* vorsichtig sein, damit das Metall nicht durch Fett verschmutzt wird. An das Rohrende über Hahn *H* setzt man am zweckmäßigsten ein T-Stück an, durch welches die Kugel *E* nach Belieben mit der Atmosphäre oder mit der Luftpumpe verbunden werden kann.

Diese fettlosen Ventile schließen absolut dicht und sind fast so einfach zu handhaben wie gewöhnliche Hähne. Sie haben sich bei andauerndem Gebrauch, nicht nur hier, vortrefflich bewährt und werden in vielen Fällen als Ersatz für Hähne gute Dienste leisten. Nur mit ihrer Hilfe konnten wir die später zu beschreibenden Versuche über die Einwirkung von Halogenen auf Borwasserstoffe durchführen.

441. Alfred Stock und Ernst Kuß: Zur Kenntnis des Bortribromids.

[Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule Breslau.]
(Eingegangen am 11. November 1914.)

In ähnlicher Weise wie das Bortrichlorid (vergl. die vorangehende Abhandlung) untersuchten wir auch das Bortribromid, BBr_3 . Wir gewannen es durch Erhitzen von Moissan'schem Bor im Bromdampfstrom auf dunkle Rotglut. Das durch Schütteln mit Quecksilber von Brom befreite Rohprodukt enthielt noch Bromwasserstoff und Siliciumbromid, und zwar letzteres in erheblicher Menge, weil das Glas bei der hohen für die Bildung des Bromids

¹⁾ Dies ist, wenn die Apparatur keine schwer kondensierbaren Gase, wie Wasserstoff, enthält, immer zu erreichen, indem man bei *C* und *D* durch genügende Kühlung, z. B. mit flüssiger Luft, Vakuum herstellt.

notwendigen Temperatur vom Bor stark angegriffen wurde. Im Gegensatz zum Borchlorid ließ sich das Bromid durch fraktionierte Destillation unter Atmosphärendruck ohne große Mühe siliciumfrei erhalten. Wir fraktionierten das Rohbromid zweimal mittels des Hahnschen Fraktionieraufsatzes¹⁾, dessen Innenrohr mit einer bei 90°, dem Siedepunkt des BBr_3 , siedenden Benzol-Xylol-Mischung gefüllt war. Nach der ersten Destillation enthielt das Bromid noch 0.08 % Si entsprechend 0.9% $SiBr_4$; nach der zweiten war in 9 g kein Si mehr nachzuweisen. Auf die Abwesenheit des Bromwasserstoffs war am sichersten durch Messung der Tension des BBr_3 zu prüfen, die für die reine Substanz bei 0° 19 mm beträgt.

Da BBr_3 genau so leicht mit Fett reagiert wie BCl_3 , benutzten wir bei der letzten Reinigung und bei den Tensionsmessungen wieder die in der vorigen Mitteilung beschriebenen fettlosen Schwimmerventile an Stelle von Hähnen.

Die Analyse des silicium- und bromwasserstofffreien Bromids gab genau auf die Formel BBr_3 stimmende B- und Br-Werte.

Weil das Molekulargewicht des BBr_3 bisher nur aus der Dampfdichte bei höherer Temperatur abgeleitet worden war, bestimmten wir es kryoskopisch mit Benzol als Lösungsmittel. 0.4398 g Stbst., 15.99 g Benzol, $D = 0.542^\circ$; Mol.-Gew. = 252 (theoretisch: 250.8). Auch bei Zimmertemperatur hat das Bromid also genau die einfache Molekulargröße.

Schmelzpunkt: scharf -46° .

Tensionen ²⁾ :							
-50°	-40°	-30°	-25°	-20°	-15°	-10°	-5°
0.7	1.5	3	4	5.5	8	10.5	14 mm
0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°
19	25	32	42	54	68	85	106 mm
40°	45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°
130	159	193	233 mm	28	33	39	47 cm
80°	85°	90°					
54	63	73 cm.					

Siedepunkt bei 740 mm: 90.1° , in Übereinstimmung mit den Literaturangaben. Quecksilber wird von BBr_3 auch in der Wärme nicht verändert.

Für die Tensionsmessungen oberhalb Zimmertemperatur benutzten wir eine in allen ähnlichen Fällen mit Vorteil zu verwendende Apparatur, deren wesentlichen Teil die Abbildung wiedergibt.

¹⁾ B. 43, 419 [1910].

²⁾ In mm Quecksilber von Zimmertemperatur.

Oberhalb des Hahns *A* befand sich ein als künstliche Atmosphäre wirkender, mit einem 80 cm langen Quecksilbermanometer verbundener 1 l-Kolben, in welchem durch Saugen mit der Wasserstrahl-Luftpumpe und durch Einlassen von Luft schnell verschiedene Drucke hergestellt werden konnten. Bei *B* schloß sich die Apparatur an, in der das für die Messungen bestimmte Borbromid durch Destillation im Hochvakuum gereinigt worden war. Das Manometer *C* wurde bis zur halben Höhe mit reinem, durch Erhitzen im Vakuum gasfrei gemachtem Quecksilber gefüllt. Wir destillierten einige Zehntel ccm BBr_2 in das Kügelchen *D* hinein, kühlten dieses mit flüssiger Luft und schmolzen die Capillare *E* ab, die Capillare *F* zu. Hahn *A* blieb hierbei geschlossen. Die Quecksilbermenisken in *C* standen danach gleich hoch, weil in beiden Schenkeln von *C* vollständiges Vakuum herrschte. Der ganze Apparat wurde nun bis über die abgeschmolzene Capillare *E*, jedoch ausschließlich des Hahns *A* in ein Flüssigkeitsbad gesenkt. Das sich in *D* erwärmende BBr_2 brachte durch seinen Dampfdruck das Quecksilber im linken Schenkel von *C* zum Fallen. Sobald bei Konstanthaltung der Temperatur das Quecksilber in *C* zur Ruhe gekommen war, regelten wir den Druck in dem mit *A* verbundenen Kolben so, daß das Quecksilber in beiden Schenkeln von *C* wieder genau gleich hoch stand, und lasen ihn an dem mit dem Kolben verbundenen großen Manometer ab. Dieser Druck war gleich der Tension des BBr_2 bei der Badtemperatur¹⁾. Das Manometer *C* diente also nur als Nullinstrument. Das mit einem Rührer versehene Bad enthielt Wasser. Wir erhöhten die Temperatur durch Zugabe von Schwefelsäure, erniedrigten sie durch Einwerfen von Eisstückchen.



**442. Alfred Stock, Ernst Kuß und Otto Prieß:
Borwasserstoffe. V.²⁾ Die Einwirkung von Chlor und Brom
auf B_2H_6 und $B_{10}H_{14}$. Die Wertigkeit des Bors.**

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

(Eingegangen am 11. November 1914.)

Ein unerwartetes Ergebnis unserer bisherigen Untersuchungen über die Borwasserstoffe war es, daß die Formeln der letzteren mit der Dreiwertigkeit des Bors nicht in Einklang zu bringen sind. In seinen sonstigen genau bekannten Verbindungen zeigt das Bor die

¹⁾ Bei höheren Temperaturen ist die Tension des Quecksilbers in *C* nicht zu vernachlässigen.

²⁾ I. B. 45, 3539 [1912]; II. B. 46, 1959 [1913]; III. B. 46, 3353 [1913]; IV. B. 47, 810 [1914]. Wir zitieren diese vier Veröffentlichungen kurz als I, II, III, IV.