

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 unsrer 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.

Höchstwertigkeit drei. Die vereinzelt, zum Schluß ausführlicher zu besprechenden Fälle, in welchen man die Möglichkeit der Fünfwertigkeit erwogen hat, betreffen durchweg Substanzen, deren Einheitlichkeit oder Konstitution nicht sicher erwiesen ist.

In den von uns dargestellten beiden einfachsten Borwasserstoffen B_2H_6 und B_4H_{10} muß das Bor, sofern man nicht die Einwertigkeit des Wasserstoffs aufgeben will, als mindestens vierwertig angesehen werden.

Für die Aufklärung der Wertigkeit des Bors schien das Studium des unmittelbaren Übergangs der Wasserstoff- in die Halogenverbindungen, also der Einwirkung von Halogenen auf die Borwasserstoffe, und zwar in erster Linie auf den einfachsten von diesen, das B_2H_6 , besonders geeignet. Während die unmittelbare Überführung von B_2H_6 in Oxyd nicht möglich zu sein scheint, reagieren Chlor und Brom mit B_2H_6 , und andren Borwasserstoffen auch, ziemlich glatt. In der Tat gaben die folgenden Untersuchungen über die Reaktion von Chlor und Brom mit B_2H_6 ein ziemlich klares Bild der interessanten Valenzverhältnisse.

Vorausgeschickt seien einige bei dieser Gelegenheit gemachte neue Beobachtungen über Darstellung und Eigenschaften von Borwasserstoffen.

Änderung an der Apparatur zur Zersetzung des »Magnesiumborids« durch Säure¹⁾. Der Kühler (I, 3550; Fig. 1, F), war an den die Salzsäure aufnehmenden 5-l-Rundkolben nicht mehr angeschmolzen, sondern in einem am Kolben angebrachten Tubus mittels Gummistopfens eingesetzt. Die verbrauchte Salzsäure ließ sich jetzt durch den Tubus hindurch abhebern und durch frische ersetzen, ohne daß der Apparat auseinandergenommen und der Transportstift (E) neu justiert werden mußte.

Verarbeitung des Rohgases. Früher kühlten wir das aus »Borid« und Säure entwickelte und getrocknete Rohgas gleich mit flüssiger Luft und fraktionierten das Kondensat zur Isolierung des reinen B_4H_{10} , unsres Ausgangsmaterials für die weiteren Versuche. Wir fanden neuerdings, daß sich die Ausbeuten an B_4H_{10} wesentlich verbessern lassen, wenn man aus dem Rohgas durch Abkühlung in einem geräumigen auf -80° (Kohlendioxid-Aceton) gehaltenen U-Rohr zunächst die weniger flüchtigen Bestandteile entfernt und das Restgas mit flüssiger Luft kühlt. Das zweite Kondensat enthält dann nur eine verhältnismäßig kleine Menge der schwerflüchtigen, bei der weiteren Fraktionierung B_4H_{10} zurückhaltenden Bor- und Siliciumwasserstoffe und gibt daher beim Destillieren nach den früheren Vorschriften²⁾ besonders

¹⁾ Vergl. I, 3549, II, 1960, IV, 811.

²⁾ IV, 811 und 815.

gute Ausbeuten an reinem B_4H_{10} . Wir bekamen jetzt aus 100 g »Borid« etwa 95 ccm¹⁾ B_4H_{10} , fast doppelt soviel wie bei unsren ältesten Versuchen.

Im ersten, bei -80° entstandenen Kondensat bleibt nur wenig B_4H_{10} . Aus 500 mg eines solchen, beim Zersetzen von 300 g »Borid« gewonnenen Kondensats ließen sich durch fraktionierte Destillation bloß 18 ccm B_4H_{10} (fast rein; Si-Gehalt: 0.5 mg) isolieren. Der Rückstand war bei Zimmertemperatur eine schwach gelbe bewegliche Flüssigkeit und enthielt 21 mg Si in Form von Siliciumwasserstoff. Er dürfte überwiegend aus dem Borwasserstoff bestanden haben, dem wir unter Vorbehalt die Formel B_2H_2 zuschrieben²⁾. Die große Empfindlichkeit dieses Hydrids gegenüber dem Hahnfett erschwerte uns die Untersuchung früher außerordentlich. Mit den inzwischen konstruierten, fettlosen Glasventilen³⁾ hoffen wir später hier bessere Ergebnisse zu erzielen. Die Dämpfe des erwähnten Rückstands gaben mit Natronlauge eine Lösung, welche augenscheinlich das Hypoborat $NaOBH_3$ ⁴⁾ enthielt, denn sie reduzierte Permanganatlösung, entwickelte beim Ansäuern Wasserstoff und lieferte mit Nickelösung den charakteristischen schwarzen Niederschlag. Im Rückstand befand sich ferner u. a. auch $B_{10}H_{14}$ ⁵⁾. Um diesen festen Borwasserstoff ist die früher angegebene (I, 3553) Zahl der »Rohgas«-Bestandteile zu vermehren. Er läßt sich in ziemlich reiner Form aus dem Rohgas abscheiden, wenn man dieses noch vor der Abkühlung mit Kohlendioxyd-Aceton und flüssiger Luft in flüssigem Ammoniak auf etwa -40° bringt. Die weißen Krystalle des $B_{10}H_{14}$ setzen sich in dem gekühlten Rohr gleich vorn als Ring ab und sind durch mehrfaches Sublimieren im Vakuum⁶⁾ bis zur Erreichung des richtigen Schmp. 99.5° zu reinigen. Ausbeute: ca. 20 mg beim Zersetzen von 100 g »Borid«. $B_{10}H_{14}$ kristallisiert aus Schwefelkohlenstoff in langen gefiederten Nadeln.

Bei der Darstellung des B_2H_6 aus B_4H_{10} erwies sich (vergl. III, 3356 Abbildung) die Anbringung einer vom U-Rohr U_2 unmittelbar zur Pumpe führenden Zweigleitung⁷⁾ als vorteilhaft, weil die Fraktionierung des Rohkondensats und die Darstellung des reinen B_4H_{10} dann

¹⁾ Auch in dieser Mitteilung sind alle Gasvolumina, wenn nicht ausdrücklich andres bemerkt wird, auf 0° und 760 mm reduziert. Druckangaben werden in mm Quecksilber von Zimmertemperatur gemacht.

²⁾ I, 3565.

³⁾ Vergl. die erste unserer drei heutigen Mitteilungen.

⁴⁾ IV, 821.

⁵⁾ Vergl. III, 3359.

⁶⁾ Nach III, 3359.

⁷⁾ Sie muß dicht an U_2 einen Hahn tragen.

nicht mehr durch die verschiedenen capillaren Verengungen (*B, D, F, H*) und Hähne verzögert wurden. Während wir früher beim Abpumpen des reinen B_2H_6 aus dem durch Erhitzen von B_4H_{10} gewonnenen, mit flüssiger Luft kondensierten Borwasserstoffgemisch ein Schwefelkohlenstoff-Kühlbad (-112°) anwendeten¹⁾, bevorzugten wir neuerdings ein Alkoholbad von -125° bis -115° . Ein solches Bad läßt sich leicht herstellen, indem man flüssige Luft unter kräftigem Umrühren in etwa 500 ccm Alkohol einträgt, bis dieser zähflüssig und teilweise starr wird; es hält im Dewargefäß die angegebene Temperatur einige Stunden lang.

Die Untersuchung des beim Erwärmen von B_4H_{10} neben B_2H_6 entstehenden, schwerer flüchtigen, anfangs farblosen, flüssigen, allmählich gelb und fest werdenden Produkts²⁾ scheiterte bisher an der Zersetzung des letzteren durch das Hahnfett; auch hier versprechen wir uns von der Benutzung der fettlosen Ventile besseren Erfolg.

Zur Kenntnis des B_2H_6 . Neue Dichtebestimmung mit einer größeren Substanzmenge: 93.2 ccm B_2H_6 -Gas von 0° und 435 mm Druck wogen (in einem kleinen Röhrchen kondensiert) 67.0 mg. Gewicht eines ccm bei 0° , 760 mm: 1.259 mg, Dichte: 13.97 (Theorie: 13.91), Molekulargewicht: 28.17 (Theorie: 28.05).

B_2H_6 krystallisiert bei langsamer Abkühlung seines Dampfes in Nadeln; beim schnellen Abkühlen in flüssiger Luft erstarrt es undeutlich krystallinisch und zwar immer undurchsichtig. Die Zersetzlichkeit von reinem B_2H_6 ist bei Zimmertemperatur klein: in 10 ccm, die zwei Monate über Quecksilber aufbewahrt waren, fanden wir beim Fraktionieren nur 0.5 ccm Wasserstoff, der teilweise noch durch Spuren Feuchtigkeit entstanden sein dürfte.

B_2H_6 reagiert bei gewöhnlicher Temperatur mit trockenem Sauerstoff und mit trockner Luft auch im Lauf von Tagen nicht merklich. Mit nicht ganz wasserfreien Gasen, z. B. mit atmosphärischer Luft bildet es sofort Nebel von Borsäure³⁾. Merkwürdigerweise entzündet es sich, wenn es in flüssiger Form plötzlich mit Luft in Berührung kommt, wie wir einige Male beobachteten, als Gefäße sprangen, welche auf -120° abgekühltes B_2H_6 enthielten.

Schwefelwasserstoffgas wirkt auf B_2H_6 auch bei stundenlangem Erwärmen auf 100° nicht ein.

¹⁾ II, 1966.

²⁾ Vergl. III, 3357.

³⁾ Darum glaubten wir früher (III, 3354), B_2H_6 werde durch Luft oxydiert.

Versuche über die Einwirkung von Chlor und Brom auf
 B_2H_6 und $B_{10}H_{14}$.

a) Übersicht.

Gründlich wurde von uns bisher nur die Einwirkung von Chlor und Brom auf den einfachsten bekannten Borwasserstoff B_2H_6 studiert, weil hier am ehesten Aufklärung über die Wertigkeit des Bors erwartet werden konnte. Einige Versuche über die Reaktion der Halogene mit $B_{10}H_{14}$ dienten lediglich zur vorläufigen Orientierung.

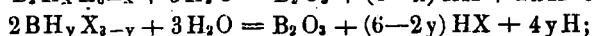
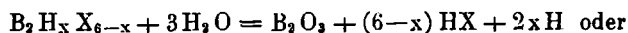
Der feste Borwasserstoff $B_{10}H_{14}$ wird von Chlor und Brom nur allmählich angegriffen, und zwar unter Ersetzung von Wasserstoff durch Halogen, nicht unter Anlagerung des letzteren; $B_{10}H_{14}$ erweist sich dabei also als gesättigt. In überschüssigem Brom löst sich $B_{10}H_{14}$ zunächst unverändert auf. Im Lauf der Zeit bildet sich ein Gemisch verschiedener Bromsubstitutionsprodukte, aus dem durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol-Petroläther-Lösung augenscheinlich einheitliche Stoffe zu gewinnen sind. Als wir $B_{10}H_{14}$ mit einem großen Überschuß von Brom sechs Monate bei Zimmertemperatur stehen ließen und das freie Brom dann verdampften, lag die Bruttozusammensetzung des Rückstands zwischen den Formeln $B_{10}H_{12}Br_2$ und $B_{10}H_{11}Br_3$.

B_2H_6 reagiert mit Chlor bei gewöhnlicher Temperatur unter Explosion, wobei sich u. a. auch Produkte bilden, wie sie beim Erhitzen von B_2H_6 entstehen. Durch Temperaturerniedrigung läßt sich die Reaktion hemmen. Brom wirkt auf B_2H_6 bei Zimmertemperatur, auch im Licht, sehr langsam, bei 100° in einigen Stunden vollständig ein.

Beide Halogene substituieren Wasserstoff: bei allen in wechselnden Mengenverhältnissen ausgeführten Versuchen fanden wir die Hälfte des an der Reaktion beteiligten Halogens als Halogenwasserstoff vor. Die Einwirkung der für die Substitution aller Wasserstoffatome berechneten oder einer größeren Menge Chlor und Brom auf B_2H_6 führte quantitativ zu den bekannten Trihalogeniden BCl_3 und BBr_3 , nicht etwa zu »bimolekularen«¹⁾ Verbindungen B_2Cl_6 und B_2Br_6 . Diese Tatsache legte die Fragen nahe: Wie erfolgt der Übergang von B_2H_6 in BCl_3 bzw. BBr_3 ? Welches sind die Zwischenprodukte? Wie vollzieht sich die Einwirkung einer für die vollständige Halogenierung nicht ausreichenden Menge Halogen auf B_2H_6 ? Entstehen dabei »bimolekulare« Substitutionsprodukte, B_2H_5X , $B_2H_4X_2$,

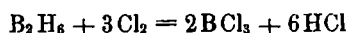
¹⁾ Der Kürze halber nennen wir hier die Verbindungen mit zwei Atomen Bor im Molekül »bimolekular«, diejenigen mit einem Atom Bor »monomolekular«.

usw. (X = Chlor oder Brom), oder »monomolekulare«, BH_2X , BHX_2 ? Die Antwort suchten wir, indem wir wenig Halogen auf überschüssiges B_2H_6 einwirken ließen, das hierbei stets entstehende Gemisch von Reaktionsprodukten durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum bei möglichst tiefer Temperatur zerlegten und die Fraktionen durch Analyse, Bestimmungen des Molekulargewichts, der Tensionen und Schmelzpunkte und durch Messung des mit Wasser entwickelten Wasserstoffs charakterisierten. Sämtliche Halogen-Substitutionsprodukte des B_2H_6 reagierten, wie sich ergab, mit Wasser unter Entstehung von Borsäure, Wasserstoff und Halogenwasserstoff nach den allgemeinen Gleichungen:



es wurde dabei doppelt so viel Wasserstoff frei, wie in dem untersuchten Produkt enthalten war, gleichgültig, ob es sich um »mono«- oder »bimolekulare« Verbindungen handelte.

Zu den ersten derartigen Versuchen benutzten wir Chlor. Die Ergebnisse waren merkwürdig und zunächst schwer verständlich. Als wir nur ein Drittel der von der Gleichung:

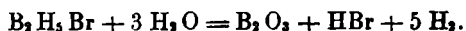


verlangten Chlormenge anwendeten, war BCl_3 das überwiegende Chlorierungsprodukt. Das meiste B_2H_6 entzog sich der Chlorierung ganz und wurde unverändert wieder gewonnen. Beim fraktionierten Destillieren fanden wir, daß spätere Fraktionen höhere Tension zeigten als vorhergehende. Dies war nur durch eine nachträgliche Zersetzung oder Umlagerung der Fraktionen unter Bildung flüchtigerer Substanzen zu erklären. Offenbar veränderten sich die verschiedenen Chlorsubstitutionsprodukte des B_2H_6 noch viel leichter, als es die in dieser Hinsicht schon so auffallenden Borwasserstoffe tun. Es glückte uns fürs erste nicht, die sich hier abspielenden Vorgänge völlig aufzuklären. Dies gelang erst durch das Studium der Reaktion zwischen Brom und B_2H_6 . Hier waren die Schwierigkeiten geringer. Erstens entstanden bei der Einwirkung von wenig Brom auf viel B_2H_6 die teilbromierten Produkte in größerer Menge, weil sich B_2H_6 und Bromdampf vollständig mischen und durch mehrstündiges Erwärmen auf 100° allmählich zur Reaktion bringen ließen, während dies bei Chlor und B_2H_6 wegen ihrer sofortigen heftigen Einwirkung aufeinander nicht möglich war. Ferner zeigten sich die Bromsubstitutionsprodukte des B_2H_6 etwas beständiger als die Chlorsubstitutionsprodukte, offenbar eine Folge des weniger elektronegativen Charakters des Broms. Schließlich erleichterte auch die kleinere Flüchtigkeit der

Bromverbindungen die fraktionierte Destillation. Andererseits bestand ein, allerdings nicht zu schwer wiegender, Nachteil der Versuche mit Brom darin, daß das überschüssige B_2H_6 bei der höheren Reaktions-temperatur selbst zum kleinen Teil zerfiel und daß durch seine Zersetzungsprodukte und durch deren Bromderivate das Bild des Reaktionsverlaufs ein wenig verwaschen wurde.

Die überwiegenden Produkte der Teilbromierung des B_2H_6 waren nicht, wie man erwarten sollte, mittelbromierte Verbindungen, z. B. $B_2H_4Br_2$ oder $BHBr$, usw., sondern einerseits B_2H_3Br , andererseits BBr_3 , also die äußersten Glieder in der Reihe der möglichen Bromderivate des B_2H_6 . Mittelbromierte Substanzen entstanden zwar auch; sie hatten aber das Bestreben, sich in wasserstoff- und bromreichere Verbindungen umzulagern oder zu zersetzen. Daher kam es, daß hier wie bei den Versuchen mit Chlor die beim Destillieren aufgefängenen Fraktionen ihre Tensionen änderten, sobald sie einige Zeit aufbewahrt wurden. Ja, die erwähnte Verschiebung des Bromgehalts machte noch nicht Halt bei der Verbindung B_2H_3Br , sondern ging so weit, daß sich aus den teilbromierten Derivaten des B_2H_6 , auch aus B_2H_3Br , beim Aufheben B_2H_6 selbst zurückbildete.

Abspaltung von Bromwasserstoff aus den Bromsubstitutionsderivaten des B_2H_6 wurde niemals beobachtet. Die auftretenden Verbindungen mußten also durchweg die Formeln $B_2H_xBr_{3-x}$ bzw. BH_xBr_{3-x} haben. In reiner Form ließ sich nur das erwähnte Monobromid B_2H_3Br isolieren. Es ist ein Gas, dessen Dichte der Formel entspricht. Mit Wasser zersetzt es sich augenblicklich nach der Gleichung:



Mit Laugen reagiert es ähnlich wie B_2H_6 unter Bildung von Hypoborat.

Die Aufklärung der Reaktion zwischen Brom und B_2H_6 brachte uns zugleich das Verständnis für die bei der Chlorierung des B_2H_6 beobachteten Erscheinungen. Hier wie dort spielten sich die gleichen Vorgänge ab: die zunächst entstehenden mittelhalogenierten Stoffe lagerten sich in die chlorärmsten und chlorreichsten Verbindungen um. Nur waren die teilchlorierten Derivate des B_2H_6 noch weit unbeständiger als die Bromprodukte. Auch aus den Chlorverbindungen bildete sich B_2H_6 selbst zurück.

Das dem B_2H_3Br entsprechende B_2H_3Cl scheint ein selbstentzündliches, schnell zerfallendes Gas zu sein. Auf seine Isolierung mußten wir verzichten, wie auf so manche andren vielversprechenden Versuche auch, weil das Ausgangsmaterial, der Borwasserstoff, nur so schwierig und in schlechter Ausbeute darzustellen ist.

b) Spezieller Teil.

Chlorierung von $B_{10}H_{14}$. $B_{10}H_{14}$ reagierte mit Chlor bei Zimmertemperatur kaum. 11.1 mg $B_{10}H_{14}$ verminderten nach ein-stündigem Überleiten von Chlor infolge der Flüchtigkeit des Hydrids ihr Gewicht um 0.4 mg; Bildung von Chlorwasserstoff war nicht zu bemerken. Auch bei 100° erfolgte die Aufnahme von Chlor nur langsam.

Bromierung von $B_{10}H_{14}$. Nach dem Eindampfen einer mit überschüssigem Brom versetzten Schwefelkohlenstofflösung von $B_{10}H_{14}$ bestand der Rückstand größtenteils aus unverändertem $B_{10}H_{14}$. Wir lösten ferner 8.2 mg $B_{10}H_{14}$ in einem großen Überschuß Brom auf, verjagten das Brom und den entstandenen Bromwasserstoff sofort durch einen trocknen Luftstrom und bekamen einen farblosen, 13.4 mg wiegenden Rückstand, der ebenfalls noch unangegriffenes $B_{10}H_{14}$ enthielt. Da $B_{10}H_{14}$ also nicht sofort Halogen addiert, hat es augenscheinlich nicht den Charakter einer ungesättigten Verbindung.

Bei längerer Einwirkung des Broms wurde mehr davon aufgenommen. Aus 26.0 mg $B_{10}H_{14}$ entstanden nach 12-stündiger Behandlung mit überschüssigem Brom bei Zimmertemperatur 58.8 mg Rückstand, der noch $B_{10}H_{14}$ -artig roch und bei $115^\circ/158^\circ/200^\circ$ schmolz¹⁾. Erneute 48-stündige Behandlung mit Brom bewirkte nur noch eine Gewichtszunahme von 6.7 mg (auf die ursprünglichen 26.0 mg berechnet). Das bromierte Produkt schmolz jetzt bei $140^\circ/170^\circ/210^\circ$ und roch nicht mehr nach $B_{10}H_{14}$, sondern bromoform-ähnlich. Nach der Gewichtszunahme waren durchschnittlich 2 bis 3 Atome Brom in ein Molekül $B_{10}H_{14}$ eingetreten. Auch bei viel längerer Bromierung blieb der Erfolg etwa der gleiche. Wir ließen eine Lösung von 0.16 g $B_{10}H_{14}$ in 10 ccm Brom im evakuierten Einschlußrohr sechs Monate stehen, verdampften dann das überschüssige Brom und den Bromwasserstoff im Vakuum, nahmen den Rückstand in Benzol auf, worin er sich beinahe ganz löste, schüttelten die Lösung mit Quecksilber und Phosphorpentoxyd, filtrierten sie und brachten sie zur Trockne. Es hinterblieben 0.41 g einer weißen krystallinischen Substanz, die bei $140^\circ/172^\circ/200^\circ$ schmolz, also fast genau wie das vorher durch nur 60-stündige Einwirkung von Brom erhaltene Produkt. Wegen der geringen Menge der Substanz versuchten wir nicht, aus ihr einheitliche Stoffe zu isolieren, sondern beschränkten uns auf eine Bruttoanalyse (B, Br, H) und -Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch in Benzollösung). Wir fanden die Bruttoformel $B_{10}H_{11.7}Br_{2.3}$ und das Bruttomolekulargewicht 348. Die Formel stand im Einklang mit der

¹⁾ Die drei Zahlen sind die Temperaturen des ersten Feuchtwerdens, des Zusammensinterns und des vollständigen Schmelzens (vergl. B. 42, 2086 [1909]).

beim Bromieren des $B_{10}H_{14}$ beobachteten Gewichtsvermehrung; das Molekulargewicht bewies, daß sich die Bromprodukte noch von dem unveränderten, nicht polymerisierten Molekül $B_{10}H_{14}$ ableiteten. Für die Bruttoformel $B_{10}H_{11.7}Br_{2.3}$ berechnete sich das Molekulargewicht zu 308. Die Differenz zwischen diesem theoretischen und dem experimentell gefundenen Wert erklärte sich hinlänglich durch die Empfindlichkeit des Bromprodukts und seiner Benzollösung gegenüber feuchter Luft.

Offenbar bestand die Einwirkung des Broms auf $B_{10}H_{14}$ darin, daß nach einander einige Wasserstoffatome durch Halogen ersetzt wurden. Je bromreicher die Substanzen waren, um so höher schmolzen sie und um so schwerer lösten sie sich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Petroläther. Beim fraktionierten Fällen der Benzollösung des oben beschriebenen Bromierungsprodukts mit Petroläther erhielten wir in kleiner Menge ziemlich scharf bei 155° schmelzende Krystalle. Ähnlich behandelt, lieferte ein aus Brom und $B_{10}H_{14}$ bei 100° dargestelltes Substanzgemisch Krystalle vom Schmp. $193/197^{\circ}$. Unzweifelhaft könnte man mit mehr Ausgangsmaterial hier eine Reihe neuer bromierter Borverbindungen gewinnen. Daß diese in ihrer Konstitution dem $B_{10}H_{14}$ noch nahestehen, wurde auch durch ihr Verhalten beim Erhitzen wahrscheinlich gemacht: genau wie $B_{10}H_{14}$ ¹⁾ schmolzen sie alle zunächst unzersetzt, färbten sich oberhalb 220° unter Gasentwicklung braun und erstarrten gegen 280° wieder. Wasser griff sie langsam an. In Natronlauge lösten sie sich leicht. Die gelbliche Lösung reduzierte stark Permanganat, lieferte mit Silberlösung einen schwarzen Niederschlag und beim Ansäuern sofort ein nach B_4H_{10} riechendes Gas. Auch die saure Lösung reduzierte noch kräftig Permanganat; bei längerem Erhitzen entwickelte sie Gase von neuartigem, ekelhaftem Geruch. Die Lösungen enthielten offenbar unbekannte Borverbindungen. Sie waren frei von dem Hypoborat $NaOBH_2$, da sie mit Nickellösung nicht die charakteristische schwarze Fällung gaben.

Bemerkenswert ist, daß auch hier wieder B_4H_{10} auftrat. Wir wiesen bereits früher auf die Möglichkeit hin, daß die Bildung des B_4H_{10} bei der Behandlung des »Magnesiumborids« mit Säuren nicht auf die Zersetzung von binären Verbindungen des Magnesiums und des Bors, sondern auf die Anwesenheit sauerstoffhaltiger komplizierterer Substanzen zurückzuführen ist²⁾.

¹⁾ Vergl. III, 3361.

²⁾ In dieser Ansicht bestärkte uns die Beobachtung, daß »Magnesiumborid« beim Behandeln mit Laugen ohne Wasserstoffentwicklung Lösungen liefert, welche Permanganat stark reduzieren und beim Ansäuern B_4H_{10} -haltiges Gas entwickeln.

Bromierung von B_2H_6 ¹⁾. B_2H_6 und Brom reagierten bei Zimmertemperatur sehr langsam mit einander. Beim Einleiten von B_2H_6 in flüssiges Brom bildete sich nur spurenweise Bromwasserstoff. Nachdem wir 9.7 ccm B_2H_6 über viel Brom im Vakuum mittels flüssiger Luft kondensiert und die beiden Stoffe einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gelassen hatten, bekamen wir bei der fraktionierten Destillation 8.4 ccm unverändertes B_2H_6 zurück. Als wir 50 ccm B_2H_6 und 0.7 g Brom, d. i. etwa $\frac{1}{2}$ der für die vollständige Bromierung berechneten Menge, in einem 300 ccm fassenden Rohr 48 Stunden auf einander einwirken ließen, war die dunkle Farbe des Bromdampfes noch nicht merklich abgeblaßt. Licht beeinflusste die Reaktion kaum: wir bestrahlten 17.1 ccm B_2H_6 + 0.5 g Brom 6 Stunden aus einigen cm Entfernung mit der Quecksilber-Bogenlampe und bekamen 16.0 ccm unangegriffenes B_2H_6 zurück. Bei 100° verlief die Einwirkung dagegen, auch im Dunkeln, ziemlich schnell: ein Gemisch von Bromdampf mit überschüssigem B_2H_6 entfärbte sich in wenigen Stunden vollkommen.

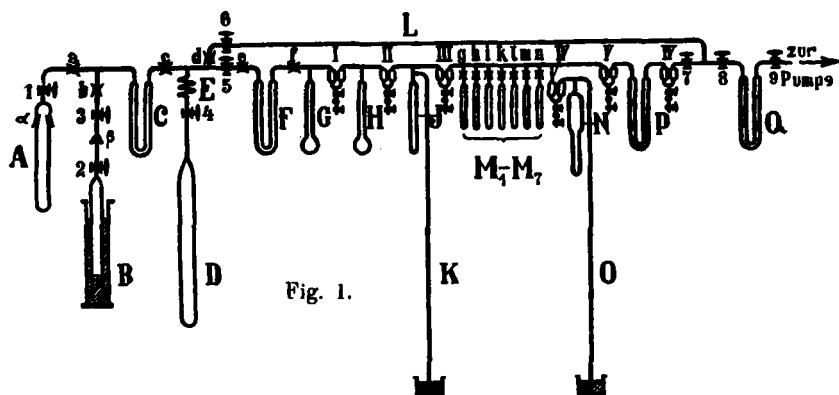
Bei drei quantitativ durchgeführten Versuchen verwendeten wir durchweg überschüssiges B_2H_6 . Wir übergehen hier den ersten Versuch, bei dem wir Erfahrungen für die folgenden sammelten, zumal er mit diesen in allen Ergebnissen übereinstimmte. Den zweiten und den damit in engem Zusammenhang stehenden dritten Versuch beschreiben wir ausführlich, weil sich nur dadurch die kritische Bewertung unserer Folgerungen ermöglichen läßt und weil wir an diesem Beispiel Arbeitsweisen schildern wollen, die wir voraussichtlich noch oft zu benutzen haben werden. Später können wir uns dann auf die heutige Beschreibung beziehen.

Die Abbildung (Figur 1) zeigt etwas schematisiert die von uns benutzte Apparatur. Auf der rechten Seite schloß sich eine zum Auffangen der abgepumpten Gase eingerichtete Töpler-Pumpe an. Die Art der einzelnen Teile ist der Zeichnung zu entnehmen. Sie waren, von zwei Schliffen (α und β) abgesehen, sämtlich mit einander verschmolzen. 1 bis 9 waren gewöhnliche Hähne. Zum Fetten benutzten wir bei allen Versuchen mit Brom und Chlor ein Lanolin-Wachs-Gemisch (7:1), welches auf dem Wasserbad einige Stunden mit Chlor behandelt und vom Überschuß des letzteren durch mehrstündiges Erwärmen im Vakuum bei 100° befreit worden war. Derartiges »chloriertes« Fett zeichnet sich außer durch seine Widerstandsfähigkeit gegen Halogene auch durch lang gleichbleibende Schmierfähigkeit aus.

I—VII waren fettlose Schwimmerventile, wie wir sie in der ersten unserer heutigen drei Mitteilungen beschrieben. Die Kugeln der Ventile standen

¹⁾ Die Versuche wurden nach denen mit Chlor ausgeführt. Wir beschreiben sie hier vor diesen, weil dadurch das Verständnis der Reaktionen erleichtert werden kann.

durch T - und Schlauchstücke in Verbindung mit einer (in der Abbildung fortgelassenen) Rohrleitung, in welcher mit einer Wasserstrahl-Luftpumpe Vakuum oder durch Öffnen eines Hahns Atmosphärendruck herzustellen war, so daß die Ventile schnell geöffnet und geschlossen werden konnten. Ein Chlorcalciumrohr verhinderte das Vordringen von Feuchtigkeit aus der Wasserluftpumpe in die Rohrleitung und zum Quecksilber der Ventile.



$a-n$ bezeichnen capillare Einschnürungen des im übrigen 3 mm weiten Rohrs, an denen im Lauf des Versuchs Apparateile durch Abschmelzen abgetrennt wurden.

K und O waren 80 cm lange Manometer von 6 mm Weite. Zur Füllung dieser Manometer wie der Schwimmerventile diente reines trocknes Quecksilber. Bromwasserstoff, der bei der späteren Reaktion entstand, greift Quecksilber bei Ausschluß von Wasser kaum an¹⁾.

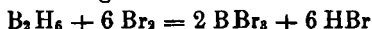
Wir trockneten den ganzen Apparat aufs sorgfältigste, indem wir ihn in evakuiertem Zustand mehrere Tage mit dem Phosphorperoxydgefäß der Quecksilber-Luftpumpe in Verbindung ließen.

In Rohr A wurden 1.0873 g (entsprechend 152.4 ccm Br_2 -Dampf von 0° und 760 mm) mit Schwefelsäure getrocknetes, mehrfach destilliertes Brom gebracht. Wir warfen ein zugeschmolzenes Kügelchen mit dem Brom in A hinein, auf dessen Boden einige Quarzscherben lagen, die das Kügelchen zerkleinerten. A wurde im unteren Teil sofort mit flüssiger Luft gekühlt und samt der übrigen Apparatur vollständig evakuiert. Rohr B war noch nicht mit dem Apparat verbunden. Es folgten: Destillieren des Broms von A nach Rohr D (Länge: 50 cm, Inhalt: 300 ccm; Kühlung hier wie später überall, wo Substanzen kondensiert wurden, mit flüssiger Luft), Abschmelzen der Verjüngung α , Ansetzen des Gasmeßrohrs B , in das kurz zuvor 79.25 ccm B_2H_6 über Quecksilber eingefüllt waren, an dem Schriff β , Abpumpen der in

¹⁾ Die Oberfläche des Metalls läuft etwas an. Merkliche Mengen Wasserstoff entstehen aber auch bei tagelanger Berührung und bei wiederholtem Schütteln des Quecksilbers nicht. Dagegen wird Quecksilber schon durch Spuren Brom stark verschmiert.

und über dem mit *T*-Bohrung versehenen Hahn 2 befindlichen Luft, langsames Auslassen des B_2H_6 aus *B* und Kondensieren des B_2H_6 im *U*-Rohr *C*, Abpumpen und Messen der im B_2H_6 enthaltenen, aus diesem beim Aufbewahren und in Berührung mit Fett (Hahn 2) langsam entstehenden kleinen Menge Wasserstoff. Gefunden: 1.0 ccm; dieses Volumen war von dem ursprünglich gemessenen Volumen des B_2H_6 abzuziehen. Für den Versuch benutzten wir daher: 78.25 ccm B_2H_6 und 152.4 ccm Brom (als Gas berechnet).

Wie aus der Gleichung:



folgt, sind zur vollständigen Bromierung eines Volumens B_2H_6 sechs Volumina Bromdampf erforderlich. Wir verwendeten bei unserem Versuch also etwa ein Drittel der theoretischen (469.5 ccm) Brommenge.

Die nächsten Operationen waren: Abschmelzen von *b*, Destillieren des B_2H_6 aus *C* nach *D* (das B_2H_6 kondensierte sich in *D* über dem Brom, mit dem es bei der Temperatur der flüssigen Luft nicht reagierte), Abschmelzen von *c*, Schließen des Hahns 4. Im Rohr *D* wurden nun B_2H_6 und Brom zur Reaktion gebracht. Die Glasleder *E* verminderte die Zerbrechlichkeit der Apparatur. Wir erhitzen die untere Hälfte von *D* in siedendem Wasser, bis sich nach $4\frac{1}{2}$ Stunden der Rohrinhalt, der durch die von unten her erfolgende Erwärmung ständig durchgemischt wurde, ganz entfärbt hatte. Eine zwischen *D* und Hahn 4 angebrachte 1 mm weite, 15 cm lange Capillare verhütete, daß sich das Fett des Hahns nennenswert an der Reaktion beteiligte. Nach dem Abkühlen sammelte sich auf dem Boden von *D* eine farblose Flüssigkeit an, während an der Seitenwand dicht oberhalb des zuvor erwärmten Teils gelbe, nicht flüchtige Tröpfchen zu beobachten waren, wie sie neben Wasserstoff und $B_{10}H_{14}$ zu den charakteristischen Zerfallsprodukten des B_2H_6 gehören. Denn außer der Reaktion zwischen Brom und B_2H_6 vollzog sich während des Erhitzens von Rohr *D* auch — allerdings nur in kleinem Betrag — die Selbstersetzung des B_2H_6 ¹⁾, deren unmittelbare oder durch Brom veränderte Produkte sich den Bromierungsprodukten des B_2H_6 beimischten.

Nachdem *D* eine halbe Stunde in flüssiger Luft gestanden hatte, pumpten wir den nicht kondensierten Wasserstoff ab ²⁾. Er hatte ein Volumen von 9.3 ccm und war rein ³⁾.

Die flüchtigsten, bei Zimmertemperatur gasförmigen Bestandteile des in *D* kondensierten Substanzgemischs waren B_2H_6 (Sdp. — 88°), Bromwasserstoff (Sdp. — 68°) und B_2H_5Br (Sdp. ca. + 10°). Bei — 120° ließen sich B_2H_6 und HBr ziemlich rasch abpumpen, während B_2H_5Br und alle weniger flüchtigen Produkte zurückblieben. Wir

¹⁾ Vergl. III, 3354.

²⁾ Die Stellung der Hähne bei den Operationen ergibt sich ohne weiteres.

³⁾ Hier wie später immer, wenn Wasserstoff aufgefangen wurde, durch Funken und Verpuffen mit Sauerstoff geprüft.

brachten *D* auf -120° (mit flüssiger Luft gekühltes Alkoholbad), pumpten die flüchtigen Gase durch die Zweigleitung *L* hindurch (Hähne 5 und 7 geschlossen) ab und fingen sie in 3 Fraktionen, Fr. A₁, Fr. A₂, Fr. A₃, auf. Zur Bestimmung des B₂H₆- und HBr-Gehalts in dem abgepumpten Gas brachten wir dieses mit Wasser zusammen. Aus einem Volumen B₂H₆ bildeten sich nach der Gleichung $B_2H_6 + 3H_2O = B_2O_3 + 6H_2$ sechs Volumina Wasserstoff, während HBr vom Wasser absorbiert wurde. $\frac{1}{6}$ vom Volumen des mit Wasser entwickelten Wasserstoffs war also B₂H₆ gewesen. Zur Kontrolle bestimmten wir in einem Teil der entstehenden wäßrigen Lösung das Bor titrimetrisch, in einem zweiten das Brom gravimetrisch als AgBr.

Fr. A₁. 71.0 ccm. 34.0 ccm zeigten, über Quecksilber mit Wasser behandelt, im ersten Augenblick einen Volumenrückgang, dann eine schnelle, in wenigen Minuten beendete Gasentwicklung. Es entstanden 68.6 ccm reiner Wasserstoff entsprechend 11.4 ccm B₂H₆.

Die analysierte Gasprobe enthielt daher $34.0 - 11.4 = 22.6$ ccm HBr und hatte aus 33.5 Vol.-% B₂H₆ und 66.5 Vol.-% HBr bestanden.

Zur Gewichtsanalyse zersetzten wir 31.6 ccm Gas mit Wasser, füllten die bromwasserstoff- und borsäurehaltige Lösung auf 100 ccm auf und verwendeten je 40 ccm für die Bor- und Brombestimmung. Gefunden 4.4 mg B (berechnet nach dem Ergebnis der Gasanalyse 4.2 mg) und 30.5 mg Br (ber. 29.9 mg).

Die Übereinstimmung zwischen gewichtsanalytischer und gasanalytischer Bestimmung bewies, daß in der Tat nur ein Gemisch von B₂H₆ und HBr vorlag. Fr. A₁ bestand also aus 33.5 Vol.-% B₂H₆ und 66.5 Vol.-% HBr oder 23.8 ccm B₂H₆ und 47.2 ccm HBr.

In derselben Weise untersuchten wir die beiden andren Gasfraktionen.

Fr. A₂. 79.3 ccm. 2.9 Vol.-% B₂H₆ und 97.1 Vol.-% HBr oder 2.3 ccm B₂H₆ und 97.0 ccm HBr.

Fr. A₃. 19.1 ccm. 0.7 Vol.-% B₂H₆ und 99.3 Vol.-% HBr oder 0.1 ccm B₂H₆ und 19.0 ccm HBr.

Man sieht, wie schnell der Gehalt an dem flüchtigeren B₂H₆ von Fraktion zu Fraktion abnahm. Die verschwindend kleine B₂H₆-Menge, 0,1 ccm, in Fr. A₃ zeigte, daß der Rückstand im Rohr *D* nun praktisch B₂H₆-frei sein mußte.

Die Fraktionen Fr. A₁ bis Fr. A₃ enthielten insgesamt $47.2 + 77.0 + 19.0 = 143.2$ ccm HBr, also schon fast das Volumen des angewandten Broms (152.4 ccm; als Gas). Wenn Brom wasserstoffsubstituierend wirkte, mußte ja für jedes Molekül Br₂ ein Molekül HBr entstehen. Auch in den folgenden Fraktionen war noch etwas HBr; ein wenig Brom ging sicher durch die früher erwähnten vom

Zerfall des B_2H_6 bedingten Nebenreaktionen sowie durch Einwirkung auf das Fett des Hahns 2 verloren. Man konnte daher aus der nachzuweisenden HBr -Menge schließen, daß die wesentliche Reaktion zwischen B_2H_6 und Brom in der Substitution von H durch Br bestand, daß sich also dabei nur Substanzen von den allgemeinen Formeln $B_2H_xBr_{6-x}$ bzw. BH_xBr_{3-x} bildeten.

Der Inhalt von D wurde jetzt, soweit er bei Zimmertemperatur flüchtig war, in das U -Rohr F und nach Abschmelzen von e und d weiter nach G destilliert. Dann schmolzen wir auch f ab und schlossen das Schwimmerventil VI . Die nun folgende Fraktionierung der in G befindlichen Substanz vollzog sich lediglich in der Apparatur zwischen f und VI unter Ausschluß von Fett. Dies war unumgänglich notwendig, weil BBr_3 und die andren Bromierungsprodukte des B_2H_6 Fett¹⁾ sehr schnell unter Entwicklung von Bromwasserstoff angreifen. Es sei schon hier hervorgehoben, daß wir keine nachträgliche Bildung von HBr oder Wasserstoff beobachteten. Diese Tatsache war ein Zeugnis für die vollkommene Trockenheit der Apparatur. Die Länge der Gefäße G und H (wie auch der U -Rohre C , F , P , Q) betrug 20 cm. Die kugeligen Erweiterungen an G und H sollten die Oberfläche der in ihnen enthaltenen Flüssigkeiten vergrößern und dadurch die Fraktionierung möglichst wirksam machen.

In Rohr D blieb eine kleine Menge nicht flüchtiger Flüssigkeit zurück, deren Untersuchung später beschrieben wird (»Rückstand«).

Bei unserem (hier nicht besprochenen) ersten Versuch hatten wir uns überzeugt, daß der, jetzt in G befindliche, Hauptanteil der Bromierungsprodukte des B_2H_6 in zwei Fraktionen zerlegt werden konnte, deren flüchtigere bei -80° abzupumpen war und im wesentlichen aus B_2H_5Br bestand. Wir trennten nun hier diese Fraktion (Fr. B) ab, indem wir G in Kohlendioxyd-Aceton auf ca. -80° erwärmten, H in flüssiger Luft kühlten und die Verbindung zwischen G und H nach 45 Minuten²⁾ durch Schließen des Schwimmerventils I unterbrachen. G wurde bis zur späteren Untersuchung seines Inhalts in flüssiger Luft aufgehoben.

Fr. B unterwarfen wir zunächst einer vorläufigen orientierenden Fraktionierung (H bei -80° ; je 1 Minute lang destilliert). Wir fingen jede einzelne von insgesamt 6 Fraktionen in J auf, bestimmten mittels des Manometers K bei geschlossenen Schwimmerventilen II und III ihre Tension bei -36.5° (Calciumchlorid-Eis) und destillierten sie schließlich ins U -Rohr P , wo alle Fraktionen Fr. B wieder zusammenkamen. Um die Größe der einzelnen Fraktionen ungefähr beurteilen zu können, ließen wir die letzteren in J bei Zimmertemperatur Gasform annehmen und maßen den Druck des entstehenden Gases am

¹⁾ Und zwar alle Sorten Fett, auch das Ramsaysche »Gummifett«.

²⁾ In der letzten Viertelstunde destillierten nur noch Spuren über.

Manometer *K*. Wurden die Fraktionen nach der Erwärmung wieder kondensiert, so zeigten manche nun bei -36.5° eine höhere Tension wie zuvor, als wir sie von der Temperatur der flüssigen Luft unmitttelbar auf -36.5° erwärmt hatten. Ein reiner, sich nicht zersetzender Stoff hat natürlich bei einer bestimmten Temperatur immer dieselbe Tension, gleichgültig, ob man sich der betreffenden Temperatur von unten oder von oben her nähert. Wenn sich unsere Substanzen anders verhielten, so war es darauf zurückzuführen, daß sie nicht einheitlich waren und daß die Bromierungsprodukte des B_2H_6 bei höherer (Zimmer-)Temperatur unter Bildung flüchtigerer Verbindungen (u. a. B_2H_6) zerfielen, wie wir es in der »Übersicht« über unsere Versuche beschrieben. Wo wir im Folgenden für die Tension bei einer Temperatur zwei Werte anführen, wurde der niedrigere beim Erwärmen der bis dahin mit flüssiger Luft gekühlten Substanz, der höhere beim Abkühlen von Zimmertemperatur gemessen.

Fraktion	I	II	III	IV	V	VI
Tension bei -36.5°	> 95	ca. 90	68/74	67/69	67/68	68 mm
Druck nach völliger Vergasung	105	200	178	214	193	95 »

Man sieht, daß zunächst auch ein flüchtigerer Bestandteil, nämlich der mit Fr. A noch nicht abgepumpte Rest des aus B_2H_6 und Brom gebildeten Bromwasserstoffs, von Fraktion III an aber eine praktisch einheitliche Substanz überdestillierte. Letztere war, wie die weitere Untersuchung bewies, B_2H_5Br (Tension bei -36.5° : 67 mm).

Die -80° -Tension der Substanz in *H* sank vom Anfangswert 14 mm nach Entfernen der Fraktionen I und II auf ca. 3 mm und behielt diesen Wert bei. Nach dem Abdestillieren der letzten Fraktion VI blieb in *H* ein verschwindend kleiner Rückstand, der bei -80° keine merkliche Tension besaß.

Man konnte also, dies folgte aus den beobachteten Tatsachen, B_2H_5Br aus den Bromierungsprodukten des B_2H_6 isolieren.

Der orientierenden folgte die endgültige Zerlegung der Fraktion Fr. B und die Reindarstellung des B_2H_5Br .

Wir destillierten Fr. B von *P* nach *H* zurück, brachten *H* wie vorher auf -80° , destillierten seinen Inhalt $2\frac{1}{2}$ Minuten lang¹⁾ nach *J*, schlossen Ventil II, erwärmten *J* auf Zimmertemperatur und lasen den Gasdruck am Manometer *K* ab. Er betrug 425 mm. Die Summe der Drucke der Fraktionen I bis VI war bei der vorläufigen Fraktionierung 985 mm gewesen; wir hatten also jetzt etwa $\frac{4}{9}$ abdestilliert und konnten annehmen, daß der Rückstand in *H* beim weiteren Destillieren reines B_2H_5Br geben würde.

¹⁾ Wir wählten diese Dauer, weil beim vorläufigen Fraktionieren im ganzen 6 Minuten lang destilliert worden und in der dritten Minute schon fast reines B_2H_5Br übergegangen war.

Das Destillat in *J* wurde nach M_1 destilliert und nach dem Abschmelzen von M_1 bei *g* bis zur weiteren Untersuchung zur Vermeidung von Zersetzungen in flüssiger Luft aufgehoben (Fr. B₁)¹⁾.

Wir öffneten nun Ventil *II*²⁾ wieder, destillierten eine Minute lang von *H* nach *J*, bestimmten die -36.5° -Tension des Kondensats, fanden sie, wie erwartet, zu 67 mm (Tension des reinen B_2H_5Br) und destillierten in weiteren 3 Minuten den flüchtigen Rest der Substanz aus *H* nach *J*. Dieses reine B_2H_5Br (Fr. B₂), benutzten wir für verschiedene Messungen, zunächst gleich in *J* zur Bestimmung der Tension bei Temperaturen zwischen -80° und -5° (Alkoholbad). Für Tensionsmessungen bei höheren Temperaturen reichte die Substanzmenge leider nicht aus. Die gemessenen Werte sollen später mit andern das B_2H_5Br betreffenden Zahlen angeführt werden. Zur Dichtebestimmung destillierten wir die Substanz in das Gefäß *N*, schlossen Ventil *IV* und lasen bei Zimmertemperatur den Druck des B_2H_5Br -Gases am Manometer *O* ab. Das B_2H_5Br wurde dann im Röhrchen M_2 vom Apparat entfernt (Fr. B₃). Sein für die Berechnung der Gasdichte erforderliches Gewicht ermittelten wir erst später. Das Volumen, welches das B_2H_5Br bei der Gasdichtebestimmung eingenommen hatte, fanden wir, indem wir *N* von der Quecksilber-Luftpumpe aus genau bis zu dem vorher abgelesenen Druck mit CO_2 ³⁾ füllten, dieses abpumpten und maßen. 62.7 mg Sbst.; 69.4 ccm, 21° , 163 mm, 1 ccm (0° , 760 mm): 4.645 mg. Dichte: 51.6 (berechnet für B_2H_5Br : 53.1). Molekulargewicht: 104 (berechnet 107.0).

Wir beschreiben vor der weiteren Untersuchung der Fraktionen Fr. B₁ und Fr. B₂ erst den Fortgang des Fraktionierens.

Die in *G* gebliebene, bei -80° nicht merklich flüchtige Fraktion (Fr. C) wurde nach *H* destilliert und ebenfalls zunächst einer orientierenden Weiterfraktionierung unterworfen (*H* im Alkoholbad von -43° , das sich allmählich bis auf -34° erwärmte). Wir fingen die einzelnen Unterfraktionen zunächst wieder in *J* auf, maßen die 0° -Tension bei an- und absteigender Temperatur und sammelten schließlich alles in *P*. Da diese Fraktionen bei Zimmertemperatur nicht gasförmig waren, schätzten wir diesmal ihre Größe nach der Höhe der Flüssigkeitssäule in *J*.

Fraktion	I	II	III	IV	V	VI	VII
Destillationsdauer	5	5	5	5	3	3	30 Min.
Höhe der Flüssigkeitssäule	3	3	3	2	2	2	$\frac{1}{2}$ mm
Tension bei 0°	52/59	25/29	24/27	24/27	23/25	23/25	14/21 »

In *H* blieb nichts zurück. Die kleine, am schwersten flüchtige Fraktion VII entfernten wir sofort, indem wir sie nach M_3 destillierten und dieses abschmolzen (Fr. C₅).

¹⁾ Auch die folgenden Fraktionen blieben bis zu ihrer Verarbeitung in flüssiger Luft.

²⁾ Vor dem Öffnen eines Schwimmerventils erniedrigten wir den Druck im Apparat auf beiden Seiten durch hinreichende Kühlung bis auf Null oder auch auf wenige mm.

³⁾ Das CO_2 wurde vor dem Wiederöffnen des Ventils *IV* mit flüssiger Luft kondensiert.

Diese Vorfraktionierung bewies, daß Fr. C eine kleine Menge flüchtiger Substanz (Fraktion I), im übrigen aber Produkte enthielt, welche sich augenscheinlich aus mehreren etwa gleich flüchtigen Bestandteilen zusammensetzten und in diese durch Destillation nicht mehr zerlegt werden konnten. Die gefundenen 0°-Tensionen näherten sich derjenigen des Bortribromids, 19 mm. Auch hier machten sich wieder Zersetzungen bemerkbar. Z. B. zeigte Fraktion III, bei welcher wir zunächst die 0°-Tension 24/27 mm fanden, später, nachdem wir sie 10 Minuten bei Zimmertemperatur gehalten und wieder mit flüssiger Luft gekühlt hatten, die 0°-Tension 27/32 mm; es war auffallend, wie außerordentlich langsam sich die Substanz bei der Kühlung mit flüssiger Luft kondensierte. Offenbar war B_2H_6 entstanden, welches sich immer sehr langsam in flüssiger Luft kondensiert. Wasserstoff hatte sich nicht gebildet; davon überzeugten wir uns hier wie auch in ähnlichen Fällen.

Zur endgültigen Fraktionierung brachten wir die ganze Substanz aus *P* nach *H* zurück, kühlten letzteres wieder auf -43° ab und fingen 4 Fraktionen, Fr. C_1 bis Fr. C_4 , in den Rührchen M_4 bis M_7 auf. Fr. C_1 war zunächst in *J* in 3 Teilen kondensiert und untersucht worden.

	Fr. C_1			Fr. C_2	Fr. C_3	Fr. C_4
Destillationsdauer . . .	5	5	5	7	7	— ¹⁾ Minuten
Höhe der Flüssigkeits- säule	2	2	2	3	3	2 mm
Tension bei 0°	58/60	28/30	24/25	23/24	23/24	19/24 »

An Fr. C_4 schloß sich die schon vorher abgenommene Fraktion Fr. C_3 an.

Die einzelnen in den Rührchen M_1 bis M_7 eingeschmolzenen, bis zur weiteren Verarbeitung in flüssiger Luft aufgehobenen Fraktionen untersuchten wir in verschiedener Richtung. Vor dem Öffnen jedes Rührchens wurde der Schmelzpunkt der Substanz bestimmt. Dann machten wir das Rührchen auf, zersetzten seinen Inhalt mit Wasser und maßen den entstehenden Wasserstoff. Dabei verfahren wir folgendermaßen. Das Rührchen wurde im oberen Teil eingefeilt, gewogen, am unteren Ende mit flüssiger Luft gekühlt und vorsichtig aufgebrochen. Das noch -190° kalte Stück mit der Substanz wurde in das hier abgebildete (Fig. 2), mit einer Töplerpumpe verbundene, 200 ccm

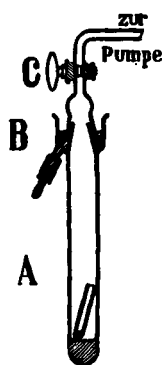
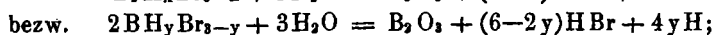


Fig. 2.

¹⁾ Hier wurde *H* auf Zimmertemperatur erwärmt.

fassende, starkwandige Gefäß *A* gegeben, in dem etwa 10 ccm Wasser in flüssiger Luft zum Erstarren gebracht worden waren. Nach dem Einführen des Röhrchens verbanden wir das Gefäß mittels des quecksilbergedichteten Schliffs *B* mit der Pumpe, evakuierten es unter andauerndem Kühlen mit flüssiger Luft, schlossen Hahn *C* und ließen *A* warm werden. Das Eis schmolz, und in einigen Stunden war die Substanz im Röhrchen durch das Wasser vollständig zersetzt. Die Bromierungsprodukte des B_2H_6 reagierten, wie wir uns überzeugten, mit Wasser sehr schnell nach den allgemeinen Gleichungen:



alles Bor ging in Borsäure über, und es entwickelte sich genau doppelt so viel Wasserstoff, wie in der Substanz gewesen war. Wir wogen dann das leere Röhrchen zurück und berechneten unter Berücksichtigung der Korrektur für den Luftauftrieb¹⁾ das Gewicht der angewandten Substanz. Sobald die Zersetzung in *A* beendet war, kühlten wir *A* wieder mit flüssiger Luft, pumpten den Wasserstoff ab und maßen ihn. Die Hälfte von ihm war gleich dem Wasserstoffgehalt der analysierten Substanz. Dieses auch für Gemische der B_2H_6 -Bromierungsprodukte geltende Analysenverfahren gestattete eine äußerst genaue Bestimmung des Wasserstoffs. Die in *A* bleibende Lösung machten wir schwach alkalisch und bestimmten in je einem Teil Borsäure und Brom.

Aus dem gefundenen Wasserstoffgehalt ließ sich die Bruttoformel BH_xBr_{3-x} der untersuchten Substanz berechnen. Es sind (M = [unbekanntes] Molekulargewicht; G = Substanzgewicht in mg; a = Wasserstoffgehalt in mg; x = Anzahl der Wasserstoffatome in der Bruttoformel):

$$\frac{1.008x}{M} = \frac{a}{G} \text{ und } M = 11.0 + 1.008x + 79.92(3-x),$$

also

$$x = \frac{250.76a}{1.008G + 78.91a}.$$

Die Bruttoformel ließ in der Regel nicht erkennen, ob die untersuchte Substanz »mono-« oder »bimolekular« war. In einem Falle (Fr. C_2) bestimmten wir die Molekulargröße kryoskopisch in Benzollösung. Da sich Analyse und Molekulargewichtsbestimmung mit einer Fraktion nicht zugleich ausführen ließen, mußten wir hier auf die Analyse verzichten. Um uns über die Molekulargrößen der andren Fraktionen (Fr. C_1 , Fr. C_3 , Fr. C_4) zu unterrichten, wiederholten wir den ganzen Versuch in genau der gleichen Weise noch einmal, ließen

¹⁾ Das Volumen der Röhrchen betrug etwa 1.2 ccm.

möglichst dieselben Mengen Ausgangsmaterial (1.0365 g Br und 75.9 ccm B_2H_6 gegenüber 1.0873 g Br und 78.25 ccm B_2H_6 bei diesem Versuch) mit einander reagieren, fraktionierten das entstandene Substanzgemisch wie hier, benutzten aber alle Fraktionen Fr. C zu Molekulargewichtsbestimmungen. An den 0° -Tensionen war zu ersehen, welche Fraktionen sich bei den Versuchsreihen I und II entsprachen.

Ergebnisse der Untersuchung der einzelnen Fraktionen:

Fr. B_1 . 51.5 mg. Mit Wasser: 44.7 ccm H_2 . Die Berechnung der Bruttoformel aus dieser Wasserstoffmenge ist hier nicht angebracht, weil die Fraktion, wie aus den hohen -36.5° -Tensionen (über 95 mm) ihrer ersten Teile hervorging, neben B_2H_5Br auch noch etwas HBr enthielt. Die Zusammensetzung von Fr. B_1 ergibt sich aber durch folgende Überlegung. Die 44.7 ccm Wasserstoff entstammten der Zersetzung von B_2H_5Br nach der Gleichung: $B_2H_5Br + 3 H_2O = B_2O_3 + HBr + 5 H_2$. $\frac{44.7}{2}$ ccm = 2.057 mg Wasserstoff waren also als B_2H_5Br vorhanden gewesen. Sie entsprachen 43.7 mg B_2H_5Br . Folglich betrug die Menge des Bromwasserstoffs 51.5 - 43.7 mg = 7.8 mg = 2.2 ccm. Daß diese Berechnung im wesentlichen stimmte, bewies die Analyse der wäßrigen Lösung. Wir fanden in 68.4 g von 138.5 g Gesamtlösung 5.3 mg B (berechnet für das Gemisch von 43.7 mg B_2H_5Br und 7.8 mg HBr : 5.6 mg) und in den übrigen 70.1 g Lösung 20.3 mg Br (ber. 20.3 mg).

Es hatte sich nunmehr die Entstehung von insgesamt 145.4 ccm HBr (143.2 ccm waren in Fr. A_1 bis Fr. A_3 enthalten gewesen) nachweisen lassen, d. h. eine hinter dem theoretischen Wert (152.4 ccm) nur um wenige Prozente zurückbleibende Menge.

Fr. B_2 (B_2H_5Br). 62.7 mg. Schmelzpunkt: scharf -104° . Mit Wasser: 64.9 ccm H_2 . Der oben besprochenen Berechnung zufolge enthielt also die Substanz $\frac{64.9}{2}$ ccm = 2.919 mg Wasserstoff. Die Bruttoformel ergab sich nach der Gleichung x (Atome H im Molekül) = $\frac{250.76 a}{1.008 G + 78.91 a}$ (hier ist $G = 62.7$ mg, $a = 2.919$ mg) zu $BH_{2.49}Br_{0.51}$ bzw. $B_2H_{4.98}Br_{1.02}$. Die bereits beschriebene Bestimmung des Molekulargewichts dieser Fraktion aus der Gasdichte (gef. $M = 104$) entschied zugunsten der »bimolekularen« Formel (ber. für B_2H_5Br : $M = 107.0$). Analyse: 101.7 g Lösung; in 45.6 g gef. 6.1 mg B (ber. nach der Bruttoformel: 5.7 mg), in 56.1 g gef. 25.6 mg Br (ber. 26.0 mg).

Diese Fraktion bestand also aus praktisch reinem B_2H_5Br . Die Eigenschaften dieser neuen Verbindung werden später zusammengestellt.

Fr. C_1 . 202.1 mg. 0° -Tension: 24/60 mm¹⁾. Schmelzpunkt: $-70^\circ/-53^\circ/-48^\circ$ ²⁾. Mit Wasser: 11.54 ccm H_2 . In der Substanz: 0.519 mg

¹⁾ Vergl. die Beschreibung der Fraktionierung.

²⁾ Temperaturen des Feuchtwerdens, Sinterens, vollständigen Schmelzens.

H. Bruttoformel: $\text{BH}_{0.53}\text{Br}_{3.47}$ bzw. $\text{B}_2\text{H}_{1.06}\text{Br}_{7.94}$. Analyse: 134.8 g Lösung; in 85.5 g gef. 7.1 mg B (ber. 6.8 mg), in 49.3 g gef. 70.2 mg Br (ber. 69.8 mg). Das Molekulargewicht M berechnet sich nach der »monomolekularen« Bruttoformel zu $M_{\text{mon.}} = 209$, nach der »bimolekularen« Formel zu $M_{\text{bim.}} = 418$. Bei der späteren Versuchsreihe II wurde für die dieser Fraktion der 0° Tension nach entsprechende Fraktion kryoskopisch das Molekulargewicht 275 gefunden. Unzweifelhaft hatte auch das mittlere Molekulargewicht der vorliegenden Fraktion Fr. C₁ etwa diesen Wert.

Fr. C₁ war offenbar ein Gemisch von viel »mono«- und wenig »bimolekularen« Bromierungsprodukten des B_2H_6 . Seinen Hauptbestandteil bildete, wie der Vergleich mit den folgenden Fraktionen zeigte, sicher BBr_3 ($M = 251$).

Fr. C₂. 102.6 mg. 0°-Tension: 23/24 mm Schmelzpunkt: $-53^\circ/-47^\circ$. Mit Wasser: 3.3 ccm H_2 . In der Substanz: 0.149 mg H. Bruttoformel: $\text{BH}_{0.26}\text{Br}_{2.74}$ bzw. $\text{B}_2\text{H}_{0.52}\text{Br}_{5.48}$. Analyse: 124.0 g Lösung; in 70.5 g gef. 3.0 mg B (ber. 2.7 mg), in 53.5 g gef. 42.5 mg Br (ber. 42.1 mg). Berechnet: $M_{\text{mon.}} = 230$, $M_{\text{bim.}} = 461$; gef. in Versuchsreihe II für die entsprechende Fraktion: $M = 256$.

Zweifelloos ist der weit überwiegende Bestandteil dieser fast wasserstofffreien Fraktion Tribromid, BBr_3 , dessen 0°-Tension 19 mm, dessen Schmelzpunkt -46° , dessen Molekulargewicht 251 ist. Das BBr_3 ist auch in Fr. C₂ augenscheinlich gemischt mit einer kleinen Menge einer »bimolekularen« Substanz.

Fr. C₃. 107.7 mg. 0°-Tension: 23/24 mm. Schmelzpunkt: $-53^\circ/-47^\circ$. Da die Übereinstimmung dieser Fraktion mit Fr. C₂ in Tension und Schmelzpunkt es sicher erscheinen ließ, daß beide Substanzen praktisch gleich zusammengesetzt waren, sahen wir hier von der bisher geübten Untersuchungsweise ab und bestimmten statt dessen kryoskopisch das Molekulargewicht¹⁾: 0.1077 g Sbst., 8.43 g Benzol, $D = 0.259^\circ$; $M = 255$ (ber. für BBr_3 : 251). Die Substanz rauchte stark an der Luft. Sie bestand ohne Zweifel größtenteils aus BBr_3 .

Fr. C₄. 70.0 mg. 0°-Tension: 19,24 mm. Schmelzpunkt: $-54^\circ/-47^\circ$; es blieb ein kleiner, auch bei Zimmertemperatur nicht schmelzender Rückstand. Mit Wasser: 5.2 ccm H_2 . In der Substanz: 0.234 mg H. Bruttoformel: $\text{BH}_{0.66}\text{Br}_{3.34}$ bzw. $\text{B}_2\text{H}_{1.32}\text{Br}_{6.68}$. Analyse: 138.4 g Lösung; in 79.8 g gef. 2.3 mg B (ber. 2.2 mg), in 58.6 g gef. 28.0 mg Br (ber. 27.9 mg). Berechnet: $M_{\text{mon.}} = 199$, $M_{\text{bim.}} = 398$; gef. in Versuchsreihe II für die entsprechende Fraktion: $M = 279$. Auch diese wieder etwas wasserstoffreichere Fraktion enthielt sicher noch hauptsächlich BBr_3 , wie sich aus Tension, Schmelzpunkt, Bruttoformel, Analyse und Molekulargewicht übereinstimmend ergab. Ihr Wasserstoffgehalt und ihr Molekulargewicht, die beide etwas höher waren als bei Fr. C₂, bewiesen, daß dem BBr_3 auch hier ein »bimole-

¹⁾ Wir hatten uns damals noch nicht zur Durchführung der Versuchsreihe II entschlossen.

kulares Bromierungsprodukt des B_2H_6 beigemischt war. Es mußte weniger flüchtig sein als BBr_3 , weil es später destillierte als dieses.

Fr. C₅. 26.0 mg. 0°-Tension: 14/21 mm. Schmelzpunkt: $-58^{\circ}/-54^{\circ}$; es blieb wieder ein bei Zimmertemperatur nicht schmelzender Rest, der sich in Berührung mit der Schmelze auflöste. Mit Wasser: 4.3 ccm H_2 . In der Substanz: 0.193 mg H. Bruttoformel: $BH_{1.17}Br_{1.43}$ bzw. $B_2H_{2.34}Br_{2.86}$. Analyse: 125.4 g Lösung; in 63.4 g gef. 1.0 mg B (ber. 0.9 mg), in 62.0 g gef. 12.3 mg Br (ber. 11.9 mg). M ließ sich bei der Kleinheit dieser Fraktion nicht bestimmen. Wahrscheinlich war Fr. C₅ ähnlich zusammengesetzt wie Fr. C₄, jedoch reicher an der »bimolekularen« Br-ärmeren Substanz.

Der geringe »Rückstand« im Rohr D (s. o.) wog 12.9 mg, entzündete sich an der Luft und enthielt etwa 55% Br. Er bestand sicherlich aus Substanzen, welche sich durch die Zersetzung des B_2H_6 und nachträgliche teilweise Bromierung gebildet hatten.

Daß uns keine Produkte der Reaktion zwischen B_2H_6 und Brom entgangen waren, bewies die folgende Zusammenstellung. Angewandt: 1087.3 mg Br + 97.9 mg (78.25 ccm) B_2H_6 = 1185.2 mg Substanz; wiedergefunden: 0.8 mg Wasserstoff + 199.2 mg Fr. A₁ + 281.0 mg Fr. A₂ + 68.8 mg Fr. A₃ + 51.5 mg Fr. B₁ + 62.7 mg Fr. B₂ + 202.1 mg Fr. C₁ + 102.6 mg Fr. C₂ + 107.7 mg Fr. C₃ + 70.0 mg Fr. C₄ + 26.0 mg Fr. C₅ + 12.9 mg »Rückstand« = 1185.3 mg.

Ein Rückblick auf die Ergebnisse der Fraktionierung lehrte, daß die Hauptprodukte der Bromierung des B_2H_6 mit $\frac{1}{3}$ der berechneten Menge Brom die Verbindungen B_2H_5Br und BBr_3 waren. Das Gesamtgewicht der entstandenen Bromierungsprodukte betrug (vom HBr abgesehen) 615 mg. Davon bestanden 106 mg aus B_2H_5Br und schätzungsweise mindestens 430 mg aus BBr_3 . Der Anteil des B_2H_5Br erscheint sehr viel größer, wenn man die Gewichte der beiden Stoffe in Molekülmengen umrechnet. Welche Formeln die an Menge so zurücktretenden andren Bromierungsprodukte hatten, ließ sich unseren Versuchsergebnissen nicht mit Gewißheit entnehmen. Doch machten die Flüchtigkeit und die Molekulargewichtswerte der Fraktionen Fr. C₁ bis Fr. C₅ und eine Vergleichung mit den entsprechenden Kohlenstoffverbindungen es sehr wahrscheinlich, daß es sich um die Verbindungen $B_2H_4Br_2$ und $B_2H_3Br_3$ handelte. Die Siedepunkte von B_2H_6 (-88°) und C_2H_6 (-88.5°) sind fast gleich und auch diejenigen des B_2H_5Br (ca. 10°) und C_2H_5Br (38°) liegen nicht weit von einander. Die beiden $C_2H_4Br_2$ sieden bei 109° und 131° ; Dibromide des B_2H_6 müssen also von ähnlicher, wahrscheinlich etwas größerer Flüchtigkeit sein wie BBr_3 (Sdp. = 90°). Die Tribromide $B_2H_3Br_3$ haben zweifellos höhere Siedepunkte als BBr_3 . Noch halogenreichere Bromide müssen schon sehr schwer flüchtig sein. Es unterliegt keinem Zweifel, daß bei unserem Versuch Verbindungen wie

$B_2H_2Br_4$, B_2HBr_5 und B_2Br_6 in irgend erheblicher Menge nicht entstanden waren. Auch die Bromide BH_2Br und $BHBr_2$ haben sich offenbar in nennenswertem Umfang nicht gebildet. Beide hätten viel niedrigere Siedepunkte als BBr_3 ¹⁾ und würden sich beim Fraktionieren bemerkbar gemacht haben. Höchstwahrscheinlich wurde BBr_3 in den ersten Fraktionen (Fr. C₁, Fr. C₂) überwiegend von $B_2H_4Br_2$, in den letzten (Fr. C₄, Fr. C₅) von $B_2H_2Br_2$ begleitet. In allen Fraktionen befanden sich B_2H_3Br und B_2H_6 , die sich andauernd durch die Selbstersetzung der bromreicheren Stoffe nachbildeten.

Versuchsreihe II sollte Versuchsreihe I ergänzen und hauptsächlich volle Klarheit darüber bringen, ob sich beim Erwärmen der B_2H_6 -Bromierungsprodukte auf Zimmertemperatur F_2H_6 neu bildete, ob auch HBr abgespalten wurde und welches die Molekulargrößen der flüssigen Fraktionen waren. Die hierbei gefundenen Molekulargewichte haben wir bereits angeführt und verwertet.

II wurde im wesentlichen in gleicher Weise, mit fast denselben Substanzmengen (1.0365 g Br entsprechend 145.3 ccm Br_2 -Gas und 75.9 ccm B_2H_6) und in demselben Apparat vorgenommen wie I.

Die einzelnen Phasen des Versuchs seien in kurzen Worten wiedergegeben. Die Buchstaben beziehen sich auf Abbildung 1.

Nach Beendigung der Reaktion zwischen B_2H_6 und Br_2 wurden 17.5 ccm H_2 entfernt. Substanz in D auf -120° ; 6 Gasfraktionen abgepumpt:

Fraktion	I	II	III	IV	V	VI
Volumen	16.7	37.0	26.2	26.8	18.7	11.6 ccm
Mit H_2O entwickelt H_2	57.6	66.6	3.6	1.6	0.96	0.72 »
Vol.-% B_2H_6	57.4	30.2	2.4	1.0	0.9	1.0
Vol.-% HBr	42.6	69.8	97.6	99.0	99.1	99.0

Im ganzen abgepumpt: 21.9 ccm B_2H_6 und 115.2 ccm H_2Br .

Substanz schnell nach F, dann nach G destilliert, f abgeschmolzen, G auf -120° , 4 weitere Gasfraktionen abgepumpt:

Fraktion	VII	VIII	IX	X
Volumen	5.2	8.4	5.2	2.3 ccm
Mit H_2O entwickelt H_2	0.84	0.36	0.18	0.64 »
Vol.-% B_2H_6	2.7	0.8	0.5	4.6 » (Br_2H_5Br)
Vol.-% HBr	97.3	99.2	99.5	95.4

VII hatte einen höheren B_2H_6 -Gehalt als VI: durch die vorübergehende Erwärmung der Substanz auf Zimmertemperatur beim Destillieren war aus den Bromierungsprodukten wieder B_2H_6 entstanden. Die stärkere Wasserstoffentwicklung beim Zusammenbringen von X mit Wasser wurde nicht mehr

¹⁾ Siedepunkte: CH_3Br 4° , CH_2Br_2 98° , $CHBr_3$ 151° , CBr_4 189° .

durch den B_2H_6 -, sondern durch den B_2H_5Br -Gehalt dieser Fraktion veranlaßt. Die 2.3 ccm der letzteren waren in winzigen Gasbläschen im Laufe langer Zeit abgepumpt worden, so daß sich dem HBr bereits ein beträchtlicher Prozentsatz B_2H_5Br , trotz dessen kleiner Tension bei -120° , beimischen mußte. Nach Entfernen der Fraktion X ließ sich bei -120° kein Gas mehr abpumpen. Der Rückstand enthielt also keinen Bromwasserstoff und erst recht kein B_2H_6 mehr. Die abgepumpte HBr -Menge (135.2 ccm) kam wie bei Versuch I der theoretisch zu erwartenden (145.3 ccm) nahe.

Nun hoben wir die Substanz in G eine Woche lang bei 25° auf, wobei sich die anfangs farblose klare Flüssigkeit allmählich gelblich färbte und trübte und fraktionierten sie dann. Bei der Temperatur der flüssigen Luft ließen sich 3.2 ccm Wasserstoff abpumpen. Bei -120° erhielten wir aus dem Rückstand, welcher bei dieser Temperatur mehrere Zentimeter Tension zeigte, folgende drei Fraktionen:

XI. 5.6 ccm. Mit H_2O : 33 ccm H_2 , d. h. Volumenvermehrung 1 : 5.9 (ber. für B_2H_6 1 : 6). Br -frei. 5.6 mg B (ber. für B_2H_6 5.5 mg B). Reines B_2H_6 .

XII. 1.2 ccm. Roch, an die Luft gebracht, deutlich nach B_2H_6 , nur ganz schwach stechend (Spuren B_2H_5Br).

XIII. 1.4 ccm. Mit H_2O : 8.1 ccm H_2 (1 : 5.8). Praktisch Br -frei (mit H_2O und Ag unwägbare Trübung). Auch noch fast reines B_2H_6 . Auch XII mußte also B_2H_6 gewesen sein.

Bei -120° ging nichts mehr fort. Bei -100° ließ sich B_2H_5Br in sehr kleinen Bläschen (entsprechend seiner niedrigen Tension) abpumpen.

XIV. 0.6 ccm. Mit H_2O : 3.0 ccm (1 : 5.0; ber. f. B_2H_5Br 1 : 5). Stark Br -haltig.

Diese Beobachtungen bewiesen, daß sich aus den zuvor B_2H_6 - und HBr -frei gemachten Bromierungsprodukten des B_2H_6 in einer Woche bei Zimmertemperatur nicht weniger als 8.2 ccm B_2H_6 zurückgebildet hatten, daß aber HBr nicht wieder entstanden war. HBr hätte beim Fraktionieren zwischen B_2H_6 und B_2H_5Br gefunden werden müssen. Das Ausbleiben einer HBr -Abspaltung stand im Einklang mit den früheren Beobachtungen (vergl. z. B. die Übereinstimmung zwischen den berechneten Bruttoformeln und den Analysen der Fraktionen bei Versuchsreihe I) und zeigte, daß die B_2H_6 -Bromierungsprodukte bei ihrer freiwilligen Umwandlung nur wieder in Verbindungen des Typus $B_2H_xBr_{6-x}$ übergingen. Die Bildung des vor Fraktion XI abgepumpten Wasserstoffs war wohl durch sekundäre Zersetzung des B_2H_6 beim langen Stehen zu erklären. Bei allen schnell durchgeführten Versuchen haben wir, wie schon erwähnt wurde, kein Auftreten von Wasserstoff beobachtet.

Auf Grund der Erfahrungen der ersten Versuchsreihe wurde jetzt weiter fraktioniert. G bei -80° , H in flüssiger Luft, Destillationsdauer 20 Minuten. Das in H kondensierte reine B_2H_5Br (Tension bei -36.5° : 67 mm) brachten wir auf -90° , pumpten es allmählich ab, fingen es als Gas in mehreren

Portionen über Quecksilber auf und benutzten diese zu verschiedenen Versuchen.

Den Substanzrest in *G* destillierten wir in fünf Fraktionen und bestimmten bei den ersten vier kryoskopisch die mittleren (bei Versuchsreihe I verwerteten) Molekulargewichte:

Fraktion	I	II	III	IV	V
Gewicht	0.1142	0.1407	0.1219	0.1351	0.0135 g
0°-Tension	45/67	26/33	23/26	21/26	ca. 3 mm
Benzol	8.02	8.77	7.90	7.00 g	—
Gefrierpunktserniedrigung . .	0.260	0.301	0.308	0.354°	—
Molekulargewicht	230	273	256	279	—

Für BBr_3 ist $M = 251$. Dieser Zahl kamen alle von uns gefundenen Molekulargewichte nahe. Auf die Abweichungen kann kein zu hoher Wert gelegt werden, weil die Bestimmungen bei sehr feuchter, 25° warmer Luft vorgenommen wurden und sich die benzolischen Lösungen durch die Feuchtigkeit merklich zersetzten.

Die Verbindung B_2H_5Br ¹⁾. Darstellung: B_2H_6 wird mit etwa $\frac{1}{2}$ der für die vollständige Bromierung berechneten Menge Brom auf 100° erwärmt, bis die Farbe des Broms eben verschwunden ist. Man pumpt aus dem entstehenden Substanzgemisch bei der Temperatur der flüssigen Luft den Wasserstoff, bei —125° bis —115° das überschüssige B_2H_6 und den bei der Reaktion gebildeten Bromwasserstoff ab, bringt den Rückstand auf —90°, fängt die bei dieser Temperatur flüchtigen Anteile in flüssiger Luft auf und fraktioniert das Kondensat, indem man die Tension der Fraktionen bei —36.5° (Calciumchlorid-Eis) bestimmt. B_2H_5Br hat bei —36.5° die Tension 67 mm. Weil sich B_2H_5Br schon bei Zimmertemperatur ziemlich schnell zersetzt, sind die Destillationen möglichst zu beschleunigen und das isolierte Produkt in flüssiger Luft aufzuheben. Bei genügend hoher Temperatur des Arbeitsraums²⁾ (20° oder darüber) läßt sich B_2H_5Br als Gas abpumpen und über Quecksilber auffangen; den Vorrat an B_2H_5Br hält man beim Abpumpen am besten bei —90°.

Analyse: 62.7 mg Subst. mit Wasser zersetzt. In 45.6 g von 101.7 g Lösung Borsäure durch Titrieren, im Rest Br als AgBr bestimmt.

B_2H_5Br . Ber. 5.7 mg B, 26.0 mg Br.
Gef. 6.1 » », 25.6 » » .

¹⁾ Wir bezeichnen den Stoff vorläufig nur durch die Formel. Eine rationelle Nomenklatur der Borwasserstoffe und ihrer Derivate wird erst geschaffen werden können, sobald einigermaßen ein Überblick über Zahl und Art der existenzfähigen Verbindungen gewonnen sein wird.

²⁾ Bei niedrigerer Temperatur verflüssigt sich das B_2H_5Br im Fallrohr der Pumpe. Es verhält sich in dieser Beziehung wie B_4H_{10} .

Gasdichte: 62.7 mg Sbst., 21°, 163 mm, 69.4 ccm. 1 ccm wiegt bei 0°, 760 mm 4.645 mg. Dichte = 51.6 (ber. 53.1), Molekulargewicht = 104.1 (ber. 107.0).

B_2H_5Br ist ein farbloses wie B_2H_6 , aber zugleich stechend riechendes Gas. An der Luft raucht es stark unter Bildung von Borsäure, ohne sich zu entzünden. Es brennt mit heller grünlichweißer Flamme.

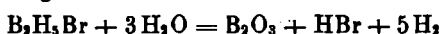
Schmelzpunkt: scharf -104° . Sehr charakteristisch ist es, daß B_2H_5Br bei schnellem Abkühlen in flüssiger Luft immer klar-glasig erstarrt und erst in der Nähe des Schmelzpunkts krystallinisch und undurchsichtig wird (Unterschied von B_2H_6 , welches immer trüb erstarrt).

Tensionen: -80° -70° -60° -50° -40° -36.5° -30° -20° -10° -5°
 3 9 16 30 53 67 95 162 255 335 mm.

Für die -5° übersteigenden Temperaturen konnten wir die Tensionen aus Mangel an Material nicht mehr bestimmen. Die angegebenen Werte, zumal die höheren, sind infolge der Zersetzlichkeit der Substanz wahrscheinlich etwas zu groß. Der Siedepunkt unter Atmosphärendruck dürfte bei etwa $+10^\circ$ liegen.

B_2H_5Br zersetzt sich bei Zimmertemperatur ziemlich schnell. Das Gas enthält schon nach wenigen Minuten nachweisbare Mengen B_2H_6 , scheidet innerhalb 24 Stunden eine farblose, wasserstoffarme Flüssigkeit (wahrscheinlich größtenteils BBr_3) aus, deren Menge allmählich zunimmt. Das Gasvolumen ändert sich bei der Zersetzung nur unwesentlich.

Mit Wasser reagiert die Substanz in wenigen Minuten quantitativ nach der Gleichung:



und liefert das Fünffache ihres Volumens an Wasserstoff. 2.0 ccm B_2H_5Br entwickelten mit einigen Tropfen Wasser fast augenblicklich 10.0 ccm H_2 , 0.0627 g B_2H_5Br gaben 64.9 ccm reinen Wasserstoff (ber. 65.7 ccm). Die wäßrige Lösung enthält nur HBr und Borsäure, sie reduziert Permanganat nicht. Die Zersetzung des B_2H_5Br durch Wasser entspricht also derjenigen des B_2H_6 .

In der Wärme zerfällt B_2H_5Br schnell. Wir erhitzen 1.3 ccm über Quecksilber bis zum Sieden des letzteren. Es entstanden Bor, Quecksilberbromid und 3.1 ccm Wasserstoff (Volumenvermehrung 1 : 2.4, ber. 1 : 2.5).

Auch mit Alkalien reagiert B_2H_5Br ähnlich wie B_2H_6 . Als wir eine Stange Kaliumhydroxyd in das Gas hineinbrachten, erfolgte augenblicklich eine von Erwärmung begleitete Reaktion. Das Gas vergrößerte sein Volumen ein wenig und erwies sich nun als Wasserstoff. Das Kaliumhydroxyd hatte sich mit weißen Ausblühungen

überzogen. Deren wäßrige Lösung gab die charakteristischen KOBH_3 -Reaktionen, den schwarzen Niederschlag mit Nickellösung und die Wasserstoffentwicklung beim Ansäuern.

Wir versuchten, ob $\text{B}_2\text{H}_5\text{Br}$ mit Natrium reagierte und dabei vielleicht in B_4H_{10} überzuführen sei. Ein gemessenes Volumen $\text{B}_2\text{H}_5\text{Br}$ wurde bei Zimmertemperatur in ein Rohr gebracht, dessen Wandung mit frisch destilliertem Natrium ausgekleidet war. Innerhalb $\frac{1}{2}$ Stunde war keine Reaktion zu bemerken: die Metalloberfläche blieb blank, und das Gasvolumen änderte sich nicht, während es durch die Reaktion $2\text{B}_2\text{H}_5\text{Br} + 2\text{Na} = 2\text{NaBr} + \text{B}_4\text{H}_{10}$ auf die Hälfte hätte zurückgehen müssen. Beim späteren Lösen des Natriums in Wasser fanden wir, daß das Metall Spuren Brom aufgenommen hatte. Der Versuch verdient, unter abgeänderten Bedingungen wiederholt zu werden.

Chlorierung von B_2H_6 . B_2H_6 reagierte mit Chlor ganz ähnlich wie mit Brom. Wir stellten die Versuche auch in derselben Weise, mit einer beinahe gleichen Apparatur an und fassen uns deshalb bei der Beschreibung kurz.

Wurden B_2H_6 und Chlor bei Zimmertemperatur zusammengebracht, so wirkten sie unter Explosion und Abscheidung von Bor und andren Zersetzungsprodukten des B_2H_6 auf einander ein. Wir verlangsamten die Reaktion, indem wir B_2H_6 und Chlor in flüssiger Luft kondensierten und das Gemisch durch Einstellen des Reaktionsgefäßes in einen leeren, mit flüssiger Luft vorgekühlten Dewar-Zylinder ganz allmählich erwärmten. Hier war es schwierig, das Halogen mit überschüssigem B_2H_6 zur Reaktion zu bringen: B_2H_6 verdampfte wegen seines viel niedrigeren Siedepunkts vor dem Chlor; als dann bei höherer Temperatur die schweren Dämpfe des Chlors aufstiegen, befand sich in der Reaktionszone immer verhältnismäßig viel Chlor, auch wenn wir davon nur wenig angewendet hatten. Die Bildung der mittelhalogenierten Produkte trat schon aus diesem Grunde hier noch mehr zurück als bei den Bromversuchen.

Versuch 1. B_2H_6 mit der für die vollständige Chlorierung berechneten Menge Chlor. 18.9 ccm B_2H_6 und 112.5 ccm Cl_2 (ber. 113.4 ccm). Eine bei der Verarbeitung der Reaktionsprodukte auftretende geringfügige Verschmierung des Quecksilbers zeigte, daß in Wirklichkeit ein kleiner Überschuß an Chlor vorhanden gewesen war. Aus dem farblosen Reaktionsprodukt wurden bei -112° (schmelzender Schwefelkohlenstoff) 109.3 ccm reiner, in Wasser vollständig löslicher Chlorwasserstoff abgepumpt. (Theorie: 112.5 ccm.) Der Rückstand wurde fraktioniert. Alle Fraktionen hatten die 0° -Tensionen 49–45 cm. Die Bestimmungen waren infolge der Verschmierung des Quecksilbers nur auf 1–2 cm genau. Die 0° -Tension des Bortrichlorids ist 48 cm.

Die Reaktion hatte sich also praktisch vollständig nach der Gleichung $\text{B}_2\text{H}_6 + 6\text{Cl}_2 = 2\text{BCl}_3 + 6\text{HCl}$ abgespielt.

Versuch 2. Kleiner Chlor-Überschuß. 18.8 ccm B_2H_6 + 124.0 ccm Cl_2 (ber. 112.8 ccm). Das intensiv gelbe Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung des freien Chlors mit Quecksilber geschüttelt. Bei -112° ließen sich 107.5 ccm HCl abpumpen (Theorie: 112.8 ccm). Der Rückstand wurde vom Quecksilber abdestilliert; er schmolz scharf bei -107° (BCl_3 : -107°), seine Gasdichte war (0.1682 g, 16° , 208 mm, 124.2 ccm) 58.32 (BCl_3 : 58.24), seine sämtlichen Fraktionen hatten genau die Tension des BCl_3 .

Da das Schütteln mit Quecksilber außer der Entfernung des Chlors noch andre Reaktionen bewirkt haben konnte, beseitigten wir beim nächsten Versuch das überschüssige Chlor nur durch Destillieren.

Versuch 3. Chlor-Überschuß. 18.5 ccm B_2H_6 + 125.1 ccm Cl_2 (ber. 111.0 ccm). Das Reaktionsprodukt wurde sofort fraktioniert. Bei -112° abgepumpt: 109.7 ccm HCl (ber. 111.0 ccm). Der Chlorwasserstoff enthielt eine Spur freies Chlor; das Gas wurde durch Wasser restlos absorbiert, die Lösung enthielt 0.1833 g Cl (als AgCl bestimmt; für reines HCl berechnet: 0.1821 g) und nur qualitativ nachweisbare Spuren B (vom BCl_3 -Dampf herührend). Der bei -112° nicht flüchtige Rest wurde fraktioniert, bis der Rückstand farblos war. Gelbe, chlorhaltige Fraktion I: 0.1145 g, Schmelzpunkt: -114° . Die weiteren, farblosen Fraktionen hatten durchweg genau die Tension des BCl_3 ; sie wurden vereinigt zu Fraktion II: 0.1271 g, Schmelzpunkt: -107° , Cl-Gehalt: 0.1150 g (ber. für BCl_3 : 0.1152 g).

Fraktion II bestand also aus reinem BCl_3 . Aus dem gefundenen Gewicht BCl_3 (Fraktion II), der als Gas abgepumpten HCl-Menge und den Gewichten der Ausgangsmaterialien B_2H_6 und Br_2 , berechnete sich die Zusammensetzung der Fraktion I zu 2.1 mg HCl + 68.2 mg BCl_3 + 45.4 mg Cl = 0.1157 g. Gefunden hatten wir 0.1145 g¹⁾. Die B-Bestimmung ergab in Fraktion I: 6.1 mg (ber. 6.4 mg).

Die Versuche 1—3 bewiesen, daß bei der Reaktion des B_2H_6 mit der hinreichenden oder mit einer überschüssigen Menge Chlor als einziges Chlorierungsprodukt BCl_3 entstand. Es bildete sich kein Stoff, der weniger flüchtig war als BCl_3 , also z. B. kein »bimolekulares« B_2Cl_6 .

Versuch 3 zeigte zugleich, daß auch bei niedriger Temperatur BCl_3 kein Chlor mehr addierte, sondern daß sich vielmehr alles überschüssige freie Chlor unter Hinterlassung von reinem BCl_3 abdestillieren ließ.

Versuch 4. B_2H_6 -Überschuß. 36.5 ccm B_2H_6 + 103.0 ccm Cl_2 (etwa $\frac{1}{2}$ der theoretischen Menge; ber. 219.0 ccm). Aus dem Reaktionsprodukt bei -112° abgepumpt: 117.1 ccm Gas. Letzteres mit Wasser zersetzt; aus der gefundenen Menge H_2 berechnete sich die Zusammensetzung zu 12.1 ccm B_2H_6 und 105.0 ccm HCl (Theorie: 103.0 ccm); gef. 12.4 mg B (ber. 11.9 mg).

¹⁾ Etwas Cl wird vom Quecksilber der Schwimmerventile absorbiert worden sein.

Der Rückstand wurde sofort, ohne daß er zuvor auf Zimmertemperatur erwärmt worden war, fraktioniert. Bei -80° lieferte er die folgenden Fraktionen:

Fraktion	I	II	III	IV	V	VI
Tension bei -60°	45/?	45/56	36/70	28/30	29/38	45/155 mm

Die doppelten Tensionszahlen sind auch hier die beim ersten Ansteigen der Temperatur und die beim Abkühlen der Substanz von Zimmertemperatur gemessenen Werte. Man sieht, daß die Teilchlorierungsprodukte des B_2H_6 sich ganz ähnlich wie die entsprechenden Bromverbindungen, doch ungleich stärker als diese, unter Bildung flüchtigerer Stoffe (B_2H_6 u. a.) zersetzen. Besonders auffallend war die hohe Tension der zuletzt aufgefangenen Fraktion VI. Sie übertraf weit die Tensionen der vorhergehenden Fraktionen. Offenbar enthielt diese Fraktion eine verhältnismäßig große Menge eines schnell zerfallenden Produkts (wahrscheinlich $B_2H_3Cl_3$). Die kurze Erwärmung der Dämpfe auf Zimmertemperatur beim Abdestillieren hatte genügt, um die Zersetzung hervorzurufen.

Wir vereinigten die Fraktionen I–VI, ließen sie vergasen und auf Zimmertemperatur kommen und kondensierten sie dann wieder. Die -60° -Tension der gesamten Flüssigkeit betrug jetzt nicht weniger als 112/180 mm, ein deutlicher Beweis für die schnelle Selbsterzersetzung beim Erwärmen. Wir hoben die Substanz nun noch 48 Stunden bei Zimmertemperatur auf und fraktionierten sie von neuem. Es ließen sich jetzt bei -112° wieder beträchtliche Gasmengen abpumpen. Wir bekamen 4.5 ccm eines mit Wasser etwas mehr als das 5-fache Volumen Wasserstoff entwickelnden Gases. Es bestand größtenteils aus B_2H_6 und enthielt daneben ein neues Gas, welches sich ihm beim Abpumpen in steigendem Maße beimischte, also weniger flüchtig sein mußte als B_2H_6 und ihm Selbstentzündlichkeit verlieh. Eine jede Gasblase fing an der Luft sofort mit lautem Knall Feuer und verbrannte mit grünlichweißer, heller Flamme unter Bildung von Borsäure und Chlorwasserstoff. Dieses selbstentzündliche Gas war sicher die dem B_2H_5Br entsprechende Verbindung B_2H_5Cl . Von den Chlorierungsprodukten des B_2H_6 konnte nur diese so flüchtig sein, daß sie schon bei -112° in nennenswerten Mengen abzupumpen war¹⁾.

¹⁾ Der Vergleich der Siedepunkte der entsprechenden Kohlenstoffverbindungen, C_2H_5Cl ($+12^{\circ}$), C_2H_5Br ($+38^{\circ}$) und des B_2H_5Br (ca. $+10^{\circ}$), ließ für B_2H_5Cl höchstens -15° als Siedepunkt erwarten. Die Anwesenheit einer Verbindung BH_2Cl , die ja sicher noch flüchtiger sein mußte, war hier höchst unwahrscheinlich. Sie würde mit Wasser nur das Doppelte ihres Volumens an H_2 geben: $2 BH_2Cl + 3 H_2O = B_2O_3 + 2 HCl + 4 H_2$.

Der nach dem Abpumpen des Gases bleibende Rest wurde bei -90° fraktioniert:

Fraktion	I	II	III	IV	V
Tension bei -60°	30/40	38/50	35/36	29/34	32/45 mm

Auch hier zeigten die späteren Fraktionen noch das Ansteigen der Tension, doch nicht so stark wie beim ersten Fraktionieren, weil die Menge der zersetzlichen Stoffe durch das lange Erwärmen auf Zimmertemperatur sehr herabgesetzt worden war.

Wir vereinigten die Fraktionen I—V, bestimmten erst die Gasdichte und kondensierten dann alles in einem Röhrchen, dessen Inhalt wir wie bei den Bromversuchen behandelten. 0.1763 g Sbst.; 21° , 196 mm, 153.3 ccm: Dichte = 53.4, Molekulargewicht = 108. Mit Wasser: 13.8 ccm H_2 . In der Substanz: 0.62 mg H. Bruttoformel¹⁾: $BH_{0.37}Cl_{2.63}$ bezw. $B_2H_{0.73}Cl_{5.27}$. Analyse: gef. 157.3 mg Cl (berechnet aus der Bruttoformel: 157.2 mg) und 19.0 mg B (ber. 18.5 mg).

Für die »monomolekulare« Formel $BH_{0.37}Cl_{2.63}$ berechnete sich das Bruttomolekulargewicht zu 104.8, für die »bimolekulare« $B_2H_{0.73}Cl_{5.27}$ zu 209.5. Der gefundene Wert 108 kam der ersten Zahl sehr nahe. Ohne Zweifel war der Hauptbestandteil der Substanz BCl_3 , wahrscheinlich gemischt mit $B_2H_4Cl_2$ und $B_2H_3Cl_3$, welche in ihrer Flüchtigkeit von BCl_3 nicht viel abwichen und sich deshalb von ihm durch Destillieren nicht wirksam trennen ließen. Bei Zimmertemperatur zerfielen diese teilchlorierten Verbindungen teilweise unter Bildung von B_2H_3Cl und B_2H_6 , wodurch sich erklärte, daß die -60° -Tensionen so wesentlich höher gefunden wurden als diejenige des BCl_3 (18 mm).

Die in den verschiedenen Formen von uns wiedererhaltenen Gewichte B, H und Cl stimmten genau mit den als B_2H_6 und Cl_2 angewandten Mengen der drei Elemente überein.

Versuch 5. B_2H_6 -Überschuß. 51.4 ccm B_2H_6 + 125 ccm Cl_2 ($2/3$ der theoretischen Menge; ber. 308 ccm). Dieser Versuch wurde ähnlich wie 4 durchgeführt; wir ließen aber das Reaktionsprodukt, ehe wir es verarbeiteten, mehrere Stunden bei Zimmertemperatur stehen, damit sich die spontanen Zersetzungen möglichst bis zum Gleichgewicht vollziehen konnten. Bei -112° pumpeten wir danach ab:

- I. 63.5 ccm, bestehend aus 19.4 ccm B_2H_6 + 44.1 ccm HCl
(gef. 24.6 mg B; ber. 24.3 mg B).
- II. 76.3 „ „ „ 4.8 „ B_2H_6 + 71.5 ccm HCl
(gef. 114.1 mg Cl; ber. 117.3 mg Cl).
- III. 5.6 „ „ „ 0.2 „ B_2H_6 + 5.6 ccm HCl.

¹⁾ Hier berechnet nach der Formel: $x = \frac{117.38 a}{1.008 G + 34.45 a}$ (x = Anzahl der Atome H, G = Substanzgewicht, a = Gewicht des Wasserstoffs in der Substanz).

Im ganzen hatten wir 121.2 ccm HCl nachgewiesen (ber. 125 ccm). Es war deutlich, wie zuerst überwiegend das flüchtigere B_2H_6 (Sdp. -88°), dann HCl (Sdp. -83°) fortging. Das bisher abgepumpte Gas entzündete sich an der Luft nicht. Dagegen fingen die kleinen Gasblasen, welche sich weiterhin abpumpen ließen, an der Luft meist Feuer und entwickelten mit Wasser wieder verhältnismäßig steigende Wasserstoffmengen (1.6 ccm, mit H_2O : 0.8 ccm H_2 ; 2.2 ccm, mit H_2O : 1.5 ccm H_2). Sie bestanden zweifellos aus HCl und B_2H_5Cl .

Den Rückstand fraktionierten wir wie bei 4:

Fraktion	I	II	III	IV
Tension bei -60°	47/53	36/41	32/34	23/27 mm.

Diese Werte unterschieden sich von den entsprechenden des Versuchs 4 besonders dadurch, daß die letzte Fraktion IV keine höhere Tension zeigte als die vorhergehenden Fraktionen, eine Folge davon, daß wir hier das Reaktionsgemisch gleich zu Anfang längere Zeit auf Zimmertemperatur erwärmt hatten.

Wir vereinigten die Fraktionen I—IV und hoben sie in Gasform 3 Tage lang in einem größeren Gefäß auf. Der Druck stieg dabei allmählich von seinem Anfangswert 472 mm auf 481 mm, ein Beweis für die in der Substanz noch immer stattfindenden Zersetzungen. Umwandlungen, wie z. B. der Übergang von $B_2H_4Cl_2$ in B_2H_5Cl bzw. B_2H_6 einerseits und BCl_3 andererseits, müssen ja von einer Volumenvergrößerung begleitet sein.

Wir kondensierten das Gas in flüssiger Luft und fraktionierten die Substanz. Bei -120° ließ sich jetzt wieder eine gewisse Menge selbstentzündlichen Gases abpumpen: 1.35 ccm; mit Wasser: 7.3 ccm H_2 (Volumenvermehrung: 1:5.4). Dieses Gas war unzweifelhaft ein Gemisch von B_2H_6 und B_2H_5Cl (theoretische Volumenvermehrung bei B_2H_6 : 1:6, bei B_2H_5Cl : 1:5); es enthielt 0.7 mg Cl (berechnet für einheitliches B_2H_5Cl : 2.4 mg).

Bei weiterem Pumpen kamen nur noch winzige Gasbläschen, die allmählich aufhörten, selbstentzündlich zu sein.

Der nichtflüchtige Rest wurde weiter fraktioniert:

Fraktion	I	II	III	IV	V
Tension bei -60°	37/43	33/36	28/31	24/30	23/27 mm

Die letzten Tensionen näherten sich deutlich der Tension des BCl_3 (18 mm).

Wir vereinigten alles in einem Röhrchen und untersuchten es wie bei 4: 0.1940 g Sbst.; 20° , 453 mm, 67.9 ccm: Dichte = 57.3, Molekulargewicht = 114. Mit Wasser: 14.9 ccm H_2 . In der Substanz: 0.67 mg H. Bruttoformel: $BH_{0.36}Cl_{2.64}$ bzw. $B_2H_{0.72}Cl_{5.28}$. Analyse: gef. 173.5 mg Cl (berechnet aus der Bruttoformel: 173.0 mg) und 20.0 mg B (ber. 20.3 mg). Diese Zahlen stimmten mit den bei 4 gefundenen nahe überein.

Unsere mühevollen Untersuchungen gewährten einen hinreichenden Einblick in die merkwürdigen Reaktionen des B_2H_6 mit Chlor und Brom.

Die Hauptergebnisse seien noch einmal zusammengefaßt:

Chlor und Brom wirken auf B_2H_6 wasserstoffs substituierend; die Hälfte des reagierenden Halogens geht in HX ($X = \text{Chlor oder Brom}$) über; die entstehenden halogenhaltigen Produkte können daher nur die Formeln $B_2H_xX_{6-x}$ bzw. BH_yX_{3-y} haben.

Aus B_2H_6 und einer hinreichenden oder überschüssigen Menge Halogen entsteht quantitativ BX_3 , nicht etwa B_2X_4 .

B_2H_6 und eine unzureichende Menge Halogen liefern nicht, wie man erwarten sollte, vorwiegend mittelhalogenierte Substanzen. Die Hauptreaktionsprodukte sind vielmehr B_2H_5X und vor allem BX_3 . Die sich nebenher in kleiner Menge bildenden mittelhalogenierten Stoffe sind »bimolekular« und dürften die Formeln $B_2H_4X_2$ und $B_2H_3X_3$ haben. Sie lassen sich von den Trihalogeniden BX_3 schwer trennen. Bei Zimmertemperatur zersetzen sie sich allmählich, die Chlorverbindungen schneller als die Bromverbindungen. Dabei entstehen B_2H_5X , B_2H_6 und wahrscheinlich BX_3 ; HX wird nicht abgespalten. Es wurde keine Beobachtung gemacht, die auf die Existenz der »monomolekularen« Verbindungen BHX_2 und BH_2X hindeutete. Auch ließen sich keine Produkte nachweisen, die wesentlich weniger flüchtig waren als BX_3 ; $B_2H_7X_4$, B_2HX_5 und B_2X_6 scheinen nicht existenzfähig zu sein. Offenbar verläuft die Reaktion zwischen Halogen und überschüssigem B_2H_6 so, daß sich zunächst mittelhalogenierte Verbindungen, z. B. $B_2H_4X_2$, $B_2H_3X_3$, $B_2H_2X_4$, bilden, daß sich diese aber wegen ihrer Unbeständigkeit alsbald umlagern und zersetzen, einerseits in B_2H_5X und B_2H_6 , andererseits in BX_3 . Die Halogensubstitutionsprodukte des B_2H_6 sind um so unbeständiger, je mehr Halogen sie enthalten.

Die teilhalogenierten Substanzen reagieren mit Wasser nach der allgemeinen Gleichung $B_2H_xX_{6-x} + 3H_2O = B_2O_3 + (6-x)HX + xH_2$.

B_2H_5Br wurde isoliert und genauer untersucht. B_2H_5Cl ist wahrscheinlich ein selbstentzündliches Gas.

BCl_2 addiert kein Chlor mehr; es ist das höchste Chlorierungsprodukt des Bors.

Die Wertigkeit des Bors.

Einheitlichkeit, Formel und Molekulargewicht der Borwasserstoffe B_2H_6 und B_4H_{10} stehen fest. Das Bor muß in diesen beiden, dem Äthan und Butan entsprechenden, Verbindungen mindestens vierwertig sein. Daß B_2H_6 als regelrechte Valenzverbindung, nicht etwa als »Assoziationsprodukt« eines Borwasserstoffs BH_3 (dessen Existenz man vor unseren Arbeiten als selbstverständlich betrachtete) anzusehen ist, zeigt das von uns isolierte und als einheitlicher Stoff charakteri-

sierte Bromderivat B_2H_3Br . Übrigens verließ man den Boden der Molekulartheorie, wenn man überhaupt bei gasförmigen Substanzen von »Assoziation« sprechen wollte.

Es besteht keine Veranlassung, dem Bor in seinen Wasserstoffverbindungen eine höhere Wertigkeit als Vierwertigkeit zuzuschreiben und z. B. B_2H_6 wie eine ungesättigte Substanz, etwa $H_2B: BH_3$, zu formulieren. Denn im B_2H_6 ist das Bor ersichtlich mit so viel Wasserstoff vereinigt, wie es binden kann: B_2H_6 (noch mehr B_4H_{10}) zersetzt sich schon bei Zimmertemperatur langsam, bei 100° ziemlich schnell unter Abspaltung von freiem Wasserstoff.

Die Höchstzahl der negativen (Wasserstoff-)Valenzen des Bors ist augenscheinlich vier. Allerdings läßt sich die Zahl nicht so einwandfrei feststellen wie bei den andren Nichtmetallen. Ist doch im einfachsten bekannten Borwasserstoff, B_2H_6 , auf den sich diese Betrachtungen in erster Linie stützen müssen, jedes Boratom nur mit drei Valenzen an Wasserstoff, mit der vierten an das andre Boratom gebunden. Jedoch folgt aus der Existenz der Hydride B_2H_6 und B_4H_{10} , daß ein Atom Bor durch drei Wasserstoffatome nicht vollständig abgesättigt wird. Einen im Molekül nur ein Atom Bor enthaltenden Borwasserstoff, dessen Zusammensetzung die »reine« Wasserstoffwertigkeit eindeutig zeigen würde, kennt man bisher nicht. Weiter unten werden wir auf diese Tatsache näher eingehen und dort auch die Möglichkeit erörtern, daß dieser einfachste Borwasserstoff bei Zimmertemperatur gar nicht existenzfähig ist.

In den Verbindungen mit elektronegativen Elementen, Sauerstoff, Halogenen usw., ist das Bor dreiwertig: das höchste Oxyd ist B_2O_3 ; BCl_3 nimmt kein Chlor weiter auf; aus Bor und überschüssigem Fluor entsteht BF_3 .

In einzelnen Fällen hat man geglaubt, auf Fünfwertigkeit des Bors schließen zu sollen. Die kritische Durchsicht dieser Fälle zeigt aber, daß in keinem einzigen die Fünfwertigkeit einwandfrei bewiesen wurde. Die Konstitution von Substanzen wie HBF_4 , BCl_3 , $NOCl$, BCl_3 , H_2CN , BCl_3 , $C_2H_5.CN$, BCl_3 , $CNCl$, $B(CH_3)_3$, NH_3 u. ä. ist so zweifelhaft, daß man aus ihr keine Schlüsse ziehen kann. Das Gleiche gilt für die von Copaux¹⁾ aus $B(OC_2H_5)_3$ und $C_2H_5.ONa$ dargestellte Verbindung $B(OC_2H_5)_3$, $C_2H_5.ONa$, die der Autor $NaB(OC_2H_5)_4$ formulierte und als Beweis für die Fünfwertigkeit des Bors ansah. $B_2(C_2H_5)(OC_2H_5)_3$, von Frankland²⁾ aus Zinkäthyl und Borsäureäthylester gewonnen und für ein Derivat des fünfwertigen Bors erklärt, entspricht, sofern es diese Konstitution hat, dem Borwasserstoff

¹⁾ C. r. 127, 721 [1898].

²⁾ Proc. Roy. Soc. 25, 165 [1877].

B_2H_6 und könnte vierwertiges Bor enthalten. Ganz problematisch sind die mit fünfwertigem Bor rechnenden Spekulationen Travers¹⁾ über die Konstitution der »Borohydrate«, welche sich aus Wasser und dem sog. Magnesiumborid ($B_2O_3 + Mg$, zur Reaktion erhitzt) bilden. Michaelis und Becker²⁾ ließen Chlor auf $B(C_6H_5)Cl_2$ einwirken und bekamen u. a. ein Produkt, dem sie die Zusammensetzung $B(C_6H_5)Cl_4$ zuschrieben. Sie stützten ihre Annahme lediglich auf Gewichtsänderungen, die übrigens wenig befriedigend zu ihren Theorien paßten, nicht auf Analysen oder andre exakte Beweismittel. Es bleiben zwei Borverbindungen zu erwähnen, die allerdings, wenn sie einheitlich wären, für die Fünfwertigkeit des Bors sprechen würden³⁾; beider Einheitlichkeit ist aber zweifelhaft. Counciler⁴⁾ will als Nebenprodukt bei der Darstellung von BCl_3 aus Chlor und einem Gemisch von B_2O_3 und Kohle gelegentlich $BOCl_2$ bekommen haben. Später gelang ihm die Darstellung der Substanz nicht wieder. Physikalische Daten, aus denen man entnehmen könnte, ob es sich um eine definierte Verbindung handelte, führte er nicht an. Moissan⁵⁾ endlich veröffentlichte eine vorläufige Mitteilung über ein B_2S_5 , welches er aus BI_3 und Schwefel in CS_2 -Lösung erhalten hatte, jedoch nicht von einem starken (10—15%) Jodgehalt befreien konnte. Die von ihm versprochenen näheren Angaben sind nicht erschienen. Alle diese vermeintlichen Beweise für die Existenz fünfwertigen Bors bedürfen dringend der Nachprüfung. Vorläufig muß man daran festhalten, daß Bor die negative (Wasserstoff-)Höchstwertigkeit vier und die positive (Sauerstoff-, Halogen-)Höchstwertigkeit drei besitzt.

Es ist interessant, wie die Verschiedenheit der Wertigkeit die Beständigkeit der Halogensubstitutionsprodukte des B_2H_6 beeinflußt. Aus dem verhältnismäßig haltbaren B_2H_6 entsteht durch den Eintritt des negativen Broms das zersetzlichere B_2H_5Br , des stärker negativen Chlors das noch unbeständigere B_2H_5Cl . Die höheren Halogensubstitutionsprodukte, wie $B_2H_4X_2$, $B_2H_3X_3$ usw. ($x = \text{Chlor oder Brom}$), zerfallen noch leichter; sie verwandeln sich einerseits über B_2H_4X in B_2H_6 , andererseits in BX_3 . So wird verständlich, daß man auch dann überwiegend BCl_3 bzw. BBr_3 bekommt, wenn man wenig Chlor oder Brom mit einem großen Überschuß von B_2H_6 reagieren läßt. Ent-

¹⁾ J. of the Indian Institute of Science, Februar 1914.

²⁾ B. 13, 58 [1880].

³⁾ Falls man nämlich nicht mit W. Biltz (vergl. Z. a. Ch. 89, 163 [1914]) geneigt ist, auch so einfach zusammengesetzte Stoffe als Koordinationsverbindungen zu deuten.

⁴⁾ J. pr. [2] 18, 399 [1878]. ⁵⁾ C. r. 115, 271 [1892].

sprechendes zeigte sich bei den kürzlich beschriebenen¹⁾ Hypoboraten: die freie Säure HOBH_3 zersetzte sich sofort; die Alkalisalze, z. B. KOBH_3 , waren haltbar. In ihnen verminderte das positive Metall die negative Wirkung des Sauerstoffs.

Warum ist es bisher nicht gelungen, den Borwasserstoff mit einem Boratom im Molekül zu erhalten? An Versuchen dazu haben wir es nicht fehlen lassen. Dieser Borwasserstoff wäre besonders leicht zu fassen, weil er die einzige bei der Temperatur der flüssigen Luft merklich flüchtige Borverbindung sein muß. Trotzdem fanden wir ihn bei keiner der vielen von uns geprüften Reaktionen. Es mag sein, daß bis jetzt der richtige Weg zu seiner Darstellung verfehlt wurde. Möglicherweise ist aber — wenigstens bei Zimmertemperatur — eine Verbindung von einem Atom Bor mit Wasserstoff überhaupt nicht existenzfähig. Vielleicht reicht die negative Wertigkeit des Bors zur Bildung eines Hydrids BH_4 nicht aus, während andererseits auch BH_3 nicht beständig ist, sondern sich sogleich zu B_2H_6 polymerisiert. Alkylabkömmlinge des BH_3 , $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, sind seit langem bekannt²⁾. Aus ihrer Existenz folgerte man, daß der einfachste Borwasserstoff die Formel BH_3 haben müsse. Aber es existiert auch ein $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und doch kein CH_3 ! Triphenylmethyl und die Boralkyle gleichen sich in ihrem ungesättigten Charakter: alle drei oxydieren sich sofort an der Luft. Z. B. verwandelt sich $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ dabei in $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$; durch den Eintritt des negativen Sauerstoffs wird das Molekül stabil. Bemerkenswerterweise fand Frankland³⁾ für die Dichte des Boräthyl dampfs, die bei höherer Temperatur (149°) auf die Formel $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ stimmte (gef. 48.9, ber. 48.6), bei tieferen Temperaturen erheblich zu hohe Werte (bei 132° 51.8, bei 101.6° 54.0). Vielleicht polymerisiert sich $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ bei niedrigerer Temperatur zu $\text{B}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$, dem Äthylderivat des B_2H_6 ⁴⁾.

Wenn sich die Wasserstoffverbindungen des Bors ganz anders verhalten, als man es voraussah und als man es bei den Hydriden der andren Nichtmetalle gewohnt war, so hat man die Ursache offenbar in den eigentümlichen Wertigkeitsverhältnissen des Bors zu suchen. Diese bedingen die beispiellose Labilität der Borwasserstoffe. Daß die Wasserstoff-Höchstwertigkeit die Sauerstoff-Halogen-Höchstwertigkeit übertrifft, ist ein bei keinem andren Element wiederkehrender

¹⁾ III, 825.

²⁾ Frankland, A. 124, 129 [1862].

³⁾ l. c. S. 136.

⁴⁾ Beim Bormethyl machte Frankland nur eine Dichtebestimmung, die den der einfachen Formel $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ entsprechenden Wert ergab. Man sollte hier erst recht Polymerisation erwarten.

Fall. Beim Bor versagt auch die Bodländer-Abeggsche, noch jüngst von J. J. Thomson¹⁾ gestützte Regel, nach welcher die Summe der positiven und der negativen Höchstwertigkeit eines Elements acht sein soll.

448. H. Becker und A. Bistraycki: Über die α -Mercapto-diphenyl-essigsäure oder Thio-benzilsäure.

(Eingegangen am 13. November 1914.)

Kernkondensationen aromatischer Senföle sind, soweit uns bekannt, bisher nicht beschrieben worden. In der Absicht, eine solche auszuführen, haben wir die Einwirkung von Benzilsäure, deren alkoholisches Hydroxyl sehr beweglich ist, auf Phenylsenföl und die drei Tolylsenföle untersucht. Von vornherein war damit zu rechnen, daß die Benzilsäure, statt eine Kernkondensation einzugehen, sich als Alkohol einfach an die Seitenkette der Senföle addieren konnte. Aber andererseits lagern sich grade die freien aromatischen Alkohole (unter den bisher studierten Bedingungen) nicht an Senföle an²⁾, sondern nur ihre Natriumverbindungen³⁾, so daß eine Kondensationsreaktion der Benzilsäure doch sehr wohl möglich schien.

Der Versuch, in kalter, eisessig-schwefelsaurer Lösung angestellt, ergab ein Additionsprodukt der Komponenten, das sich jedoch zu unserer Überraschung nicht als Analogon des gewöhnlichen Phenylthiourethans (aus Phenylsenföl und Äthylalkohol) erwies. Für letzteres sind bekanntlich zwei Formeln aufgestellt worden⁴⁾:



Beide stellen *O*-Ester von Thiokohlensäure-Derivaten vor. Bei dem Additionsprodukt aus Benzilsäure und Phenylsenföl ist dagegen der Rest der Säure an den Schwefel des Senföls gebunden, da es beim Kochen mit einprozentiger Kalilauge glatt in Thio-benzilsäure, $(C_6H_5)_2C(SH).COOH$, Anilin und Kohlendioxyd zerfällt, entsprechend der Formel (I): $C_6H_5.NH.CO.S[C(C_6H_5)_2.COOH] = N$ -Phenyl-*S*-benzhydryl-thiocarbamat- α -carbonsäure.

¹⁾ Philos. Magazine [6] 27, 757 [1914].

²⁾ Orndorff und Richmond, Am. 22, 472 [1899].

³⁾ Roshdestwenski, C. 1910, I, 910.

⁴⁾ A. W. Hofmann, B. 2, 120 [1869]. — C. Liebermann, A. 207, 142 [1881].