

**Alfred Stock: Bor- und Silicium-Chemie.****Die experimentelle Erforschung leichtflüchtiger Stoffe.**

(Zusammenfassender Vortrag, gehalten in d. Sondersitzung am 9. April 1921.<sup>1)</sup>).

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 11. April 1921.)

Seit man überzeugt sein darf, daß die Atome der verschiedenen Elemente gleichartig gebaut sind und sich nur durch Zahl und Anordnung der Bausteine unterscheiden, muß man die Chemie aller Elemente mehr als bisher im Zusammenhange betrachten und die Beziehungen zwischen dem Bau und den chemischen Eigenschaften der Atome aufzudecken suchen. Dazu bedarf es möglichst vollständiger Kenntnis der chemischen Fähigkeiten, der Wertigkeits- und Affinitätsverhältnisse, bei allen Elementen. Von solcher Kenntnis sind wir noch weit entfernt. Sehr eingehend bearbeitet ist zwar die umfangreiche Chemie des Kohlenstoffes, obgleich es auch dort gerade bei den einfachsten Verbindungen noch manches nachzuholen gibt. Viel Material hat auch die anorganische Chemie zusammengetragen, soweit es sich um nichtflüchtige Stoffe, Basen, Säuren und Salze, handelt. Schlecht bestellt aber ist es mit unserem Wissen bei denjenigen Verbindungen, welche für die Valenz- und Affinitätslehre wohl am wichtigsten sind, den leichtflüchtigen, gasförmigen oder leicht vergasbaren, anorganischen Substanzen. Die Fähigkeit ihrer einfach zusammengesetzten Moleküle, sich unabhängig voneinander in Gas- oder Dampfform zu bewegen, ist das Zeichen einer weitgehenden innermolekularen Absättigung, die nur kleine Affinitätskräfte nach außen wirken läßt. Das Studium solcher Verbindungen, zumal derjenigen mit Liganden unzweifelhafter Wertigkeit, mit Wasserstoff, Sauerstoff, Halogenen u. dergl., kann am ehesten unsere Kenntnis von den Grenzen und Möglichkeiten der Atombindungen erweitern.

Diese einfachsten, flüchtigen Stoffe sind bisher nur lückenhaft erforscht gewesen. Was man von ihnen wußte, entstammte mehr dem Zufall gelegentlicher Beobachtung als systematischer Experimentalarbeit. Der Chemiker ging ihnen gern aus dem Wege, weil sie der üblichen experimentellen Behandlung ungewöhnliche Hindernisse bereiteten: Eben wegen ihrer Flüchtigkeit verloren sie sich unter den Händen des Experimentators; Umständlichkeit der Darstellung, Geringfügigkeit der Ausbeuten, Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff

---

<sup>1)</sup> Hier erweitert, insbesondere durch Hinweise auf unsere früheren Einzelmitteilungen. Soweit diese in den »Berichten« erschienen, werden der Kürze halber nur Jahrgang und Seite angeführt.

Feuchtigkeit, Hahnfett, auch unangenehme physiologische Wirkungen erschweren vielfach ihre Bearbeitung.

Gemeinsam mit den HHrn. Karl Massenez †, Kurt Friederici, Ernst Kuß, Otto Prieß, Karl Somieski und Friedrich Zeidler habe ich seit längeren Jahren diese Lücke der Experimentalchemie auszufüllen gesucht. Wir entwickelten eine Arbeitsweise, welche erlaubt, gerade solche flüchtigen Stoffe unter völligem Ausschluß von Luft, Feuchtigkeit und Fett zu handhaben, zu reinigen, physikalisch und chemisch zu untersuchen, und zwar mit äußerst wenig, nach Zehnteln und Hundertsteln Gramm bemessenem Material.

Die Behandlung der Substanzen erfolgt im Hochvakuum von Quecksilber-Luftpumpen, in Glasapparaturen, deren sämtliche Teile miteinander verblasen und an welchen die gewöhnlichen fettgedichteten Hähne durch Quecksilberventile besonderer Art ersetzt sind. Die Stoffe kommen dabei nur mit Glas und Quecksilber in Berührung (47, 154; 50, 989). Nach den Erfordernissen des Einzelfalles zusammengestellt, enthalten die Apparaturen u. a.: schnellwirkende Pumpen (Öl-Kapselpumpen; Quecksilber-Dampfstrahlpumpen) zum vollständigen Evakuieren, selbsttätige Quecksilber-Luftpumpen zum Abpumpen und Auffangen von Gasen; Gefäße verschiedener Art zur Trennung von Substanzgemischen durch Destillation, zur Ausführung von Analysen und Reaktionen, zur Bestimmung physikalischer Konstanten, zur Aufbewahrung gasförmiger und flüssiger oder fester Präparate; Manometer und Vergleichsbarometer für Tensionsmessungen; Einrichtungen, um die Stoffe zu wägen, sie zu erhitzen, sie in Einschlußrohre und aus diesen wieder in die Vakuum-Apparatur zurückzubringen, ohne daß Luft hinzutritt, usw. Man kann die flüchtigen Substanzen innerhalb der Apparatur an jede gewünschte Stelle destillieren oder sublimieren, indem man diese Stelle mit flüssiger Luft kühlt: in kürzester Zeit kondensieren sie sich dort quantitativ. Je flüchtiger eine Substanz, um so leichter ist mit ihr zu arbeiten; doch eignen sich Stoffe mit Siedepunkten bis 150°, auch bis 200°, noch gut für die Behandlung in der Vakuum-Apparatur. Die Zerlegung von Substanzgemischen erfolgt durch fraktionierte Destillation (50, 994 und 998; frakt. Destill. fester Stoffe: 53, 752) oder oft vorteilhafter durch fraktionierte Kondensation (54, 745); die geeigneten Temperaturen werden durch Kühlbäder innegehalten. Die Fraktionierung verläuft unter den geschilderten Verhältnissen sehr wirksam, ohne Substanzverlust und ohne thermische Zersetzung, weil die Zimmertemperatur niemals überschritten wird. Dagegen ist zu beachten, daß die sehr niedrigen Drucke Dissoziationen begünstigen. Alle irgend vermeidbaren Fehlerquellen werden ausgeschlossen: Nur ganz

einheitliche Präparate dienen als Ausgangsstoffe; Lösungsmittel werden tunlichst vermieden, heftige Reaktionen durch Verdünnen der Gase und Dämpfe (Vergrößerung des Reaktionsraumes) gemildert, zersetzliche Stoffe bis zur Weiterverarbeitung dauernd in flüssiger Luft aufgehoben und dergl. mehr. — Zur Reinheitsprüfung und Erkennung der flüchtigen Substanzen dient möglichst die, ohne Verlust und mit einfachsten Mitteln (billigen Maßstäben) sehr genau auszuführende, Dampfdruckmessung (vergl. 50, 995; Vorsichtsmaßregeln bei festen Stoffen: 53, 751). Nur wo Dampfdruckmessungen nicht eindeutig entscheiden, zieht man andere physikalische Konstanten, z. B. die Schmelzpunkte, zu Rate. Größere Schwierigkeiten als die Druckmessung verursacht die erforderliche genaue Temperaturbestimmung. In den Tensionsthermometern (vergl. St. und Nielsen, 39, 2066) hat man gerade für das chemische Laboratorium geeignete Instrumente, mit denen sich die Temperaturen in dem hier in Betracht kommenden Gebiet zwischen Zimmertemperatur und Temperatur der flüssigen Luft scharf und bequem messen lassen. Gemeinsam mit Hrn. F. Henning, welcher den physikalischen Teil der Arbeit in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausführte, haben wir Dampfdruck-Temperatur-Tafeln für eine Reihe von Stoffen verschiedener Flüchtigkeit ( $\text{CS}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ) unter Zugrundelegung der Wasserstoff-Temperaturskala aufgestellt (vergl. 54, 1119 und Ztschr. f. Physik 4, 226 [1921]), so daß man jetzt in dem erwähnten Gebiet alle Temperaturen tensionsthermometrisch bestimmen oder andere Temperatur-Meßinstrumente mittels des Tensionsthermometers prüfen und eichen kann.

Unsere bisherigen Mitteilungen brachten viele verstreute Angaben über apparative und experimentelle Einzelheiten dieses Vakuum-Verfahrens. Die folgenden kurzen, systematisch geordneten Hinweise stellen das Wesentlichste zusammen, um die Benutzung der früheren Veröffentlichungen zu erleichtern. Eine anderweitige zusammenhängende Darstellung dieser Dinge wird bei den heutigen Publikationsverhältnissen in absehbarer Zeit kaum möglich sein.

Selbsttätige, durch Druckluft oder Bomben-Kohlendioxyd betriebene Quecksilber-Luftpumpe nach dem Töplerschen Prinzip zum Abpumpen und Auffangen von Gasen: *El. Ch. Z.* 23, 35 [1917]; verbesserte Form des Ventils: 53, 754; elektrische Heizvorrichtung, die ermöglicht, auch bei Zimmertemperatur siedende Stoffe als Gas abzupumpen: 53, 754.

Behandlung und Analyse abgepumpter Gase in der Quecksilberwanne: 41, 3834. — Einfacher Apparat zum Nachweis und zur analytischen Bestimmung von Gasen, welche sich durch flüssige Luft nicht kondensieren lassen (Wasserstoff, Luft,  $\text{CH}_4$  und dergl.), in Mischungen mit leichter kondensierbaren Gasen: 51, 987; das zu untersuchende Gas befindet sich über

Quecksilber in einem — bei der Analyse unten verschlossenen — Meßrohr, welches seitlich ein kurzes Quecksilber-Manometer trägt. Man kondensiert die weniger flüchtigen Bestandteile des Gases, indem man das obere (umbogene) Ende des Rohres in flüssiger Luft kühlt, und bestimmt den Druck des unkondensiert zurückbleibenden Gasrestes. Aus Druck und Volumen ist der Gehalt an Unkondensierbarem zu berechnen. Das Verfahren eignet sich besonders zur genauen Bestimmung sehr kleiner Beimengungen (1 Vol.-% und darunter) von Wasserstoff, Luft usw.

Fettlose Ventile als Ersatz für die gewöhnlichen Hähne: 1. Schwimmer-Ventile, bei welchen durch Quecksilber gehobene eingeschlifene Glasschwimmer den Abschluß besorgen: 47, 3112; 50, 993; *El. Ch. Z.* 23, 33 [1917]. 2. Poröse Ventile, deren Wirkung auf der Anwendung einer porösen Porzellanmasse beruht, welche für Gase durchlässig, für Quecksilber (bis zu einer Atmosphäre Überdruck) aber undurchlässig ist: 50, 994; *El. Ch. Z.* 23, 34 [1917]. 3. Gelegentlich läßt sich auch durch gefrierendes Quecksilber eine Ventilmwirkung erzielen: 54, 536. — Gefettete Hähne und Schiffe können unbedenklich verwendet werden, wo sie mit den empfindlichen Stoffen nur ganz flüchtig in Berührung kommen, z. B. beim raschen Hindurchdestillieren unter stark vermindertem Druck.

Kühlbäder. Allgemeines: 47, 154; 50, 996. In die gläsernen Vakuumsgefäße einzusetzender Metalleinsatz zur Erleichterung des Kühlens mittels flüssiger Luft: 53, 756. Propylen (siedet bei  $-48^{\circ}$ ; in flüssiger Luft noch leichtflüssig) als Badflüssigkeit für ganz tiefe Temperaturen: 53, 754. Metallblock als Ersatz für flüssige Kühlbäder: 53, 756.

Rüttelvorrichtung, in Gestalt einer kleinen Induktionsspule mit beweglichem Eisenkern, zur Erleichterung der fraktionierten Destillation von Flüssigkeiten. Der Apparat wird an dem Destillationsgefäß befestigt, setzt dieses in vibrierende Bewegung und schüttelt die verdampfende Flüssigkeit dauernd durch, so daß sicher die leichtest flüchtigen Anteile zuerst abdestillieren: 53, 752.

Bestimmung physikalischer Konstanten: Zur Messung der Dichte flüssiger Stoffe dienen enge, in  $\frac{1}{10}$  oder  $\frac{1}{100}$  ccm geteilte Meßröhrchen. — Dampfdrucke werden mittels der Quecksilber-Manometer der Apparatur durch Vergleichung mit einem daneben angebrachten Quecksilber-Barometer gleicher Weite bestimmt. Dampfdruckmessungen oberhalb Zimmertemperatur: 47, 3115; 50, 1002. — Schmelzpunkts-Bestimmung unterhalb Zimmertemperatur: 50, 156; die Substanz wird in einem engen Rohr mit flüssiger Luft in Gestalt eines Ringes kondensiert. Auf diesen legt man ein von außen elektromagnetisch zu bewegendes Glaskörperchen auf und steigert die Außentemperatur allmählich. Sobald der Schmelzpunkt eben erreicht ist, gleiten der Substanzring und der das Kühlbad überragende Glaskörper herab, was gut zu beobachten ist. Die Schmelzpunkte sind leicht auf  $\frac{1}{100}$  genau zu bestimmen. — Gasdichte-Bestimmungen werden mit gewogenen Substanzmengen in Kolben von bekanntem Volumen durch Druckmessung vorgenommen: 50, 1002. Apparaturen für Dampfdruck-Bestimmungen oberhalb Zimmertemperatur: 54, 538 und 540; für die Vergleichung der Dichteände-

rung eines Gases oder Dampfes bei wechselnden Temperaturen mit einem »Normalgas« (z. B. Wasserstoff): 54, 535.

Abwägen von flüssigen oder festen Substanzen in Wägegefäßen, in welche die Substanz im Vakuum hineindestilliert und aus welchen sie nach der Wägung wieder quantitativ in die Vakuum-Apparatur zurückdestilliert wird; ein Quecksilber-Abschluß verhindert die Berührung der Substanz mit dem Fett des Hahnes: 49, 127; 50, 1004. — Abwägen von Gasen: 52, 703.

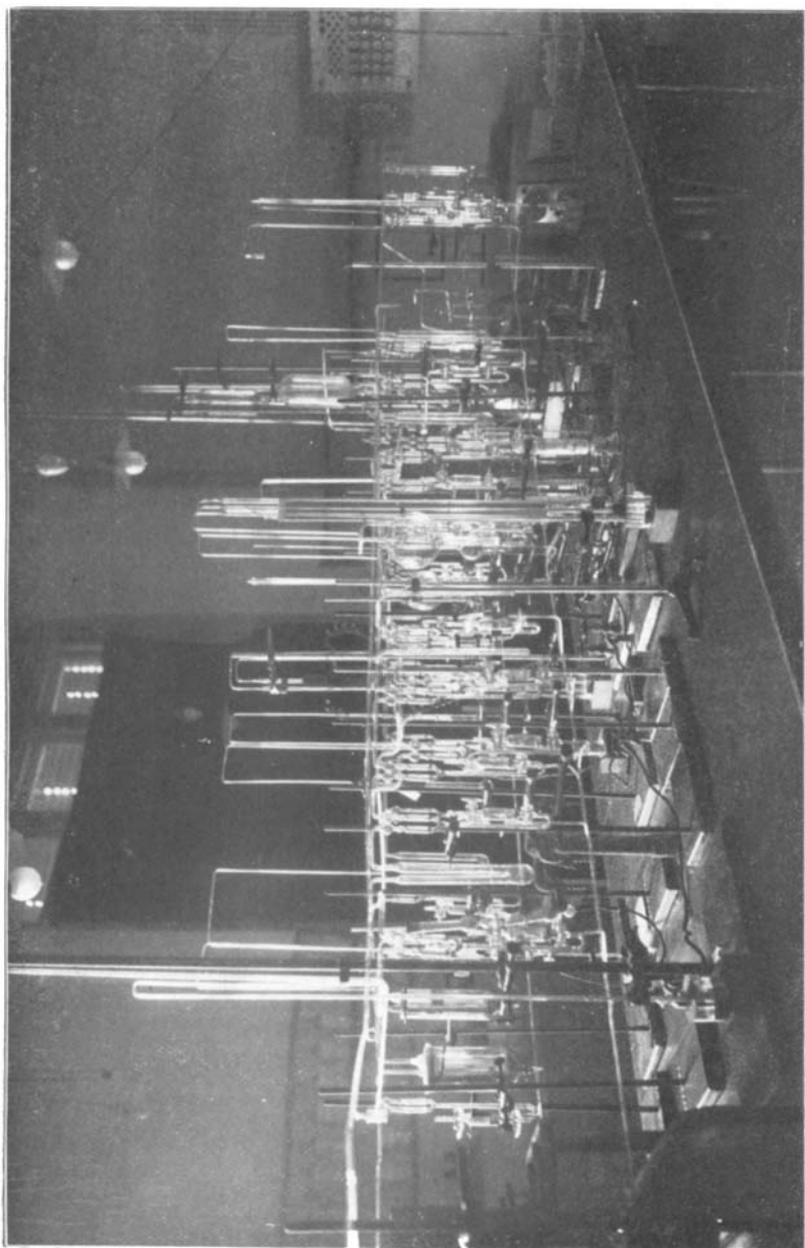
Einführen von Gasen in die Vakuum-Apparatur aus Gasmeßrohren: 49, 130; aus Einschlußrohren und dergl. durch Capillaren, welche mittels eines »Vakuum-Rohröffners« im Vakuum abgebrochen werden: 51, 985. — Ähnliche Vorrichtung zum Einführen von Flüssigkeiten, die in Kügelchen eingeschmolzen sind: 54, 533.

Aufbewahren von Stoffen unter Ausschluß von Luft, Feuchtigkeit, Fett: Gasbehälter: 50, 1006; 51, 988; Einschmelzgefäße mit Capillaren zum Wiederöffnen: 52, 711.

Ausführung von Reaktionen und Analysen: Einwirkung von Reagenzien: 47, 3131, in Einschlußrohren: 51, 984 und 985. — Behandlung mit flüssiger Kalium-Natrium-Legierung und mit Natrium-Amalgam: 54, 525. — Analyse von Siliciumwasserstoffen durch Erhitzen: 49, 136. — Apparatur für Chlorierungen und dergl. bei tiefer Temperatur: 50, 1742. — Methylierung mittels Zinkmethyl-Dampfes: 52, 711. — Hydrolyse durch Wasserdampf: 52, 1852. — Die beiden letzten Fälle zeigen, wie man heftige Reaktionen durch Verdünnen der Gase mildern kann. Die hier angeführten Beispiele geben genügende Hinweise für die Anpassung von Reaktionen verschiedener Art an das Vakuum-Verfahren.

Angaben über das Zusammenstellen und Verblasen der Einzelteile zur Gesamtapparatur: 50, 990. Die hier beigelegte Abbildung zeigt die Apparatur, welche uns zu den unten besprochenen Untersuchungen über die Borhydride diente.

Das Vakuum-Verfahren stellt gewisse Ansprüche, was Platz, Zeit und Geldmittel anbelangt. Die Apparatur ist nicht billig, ihr Aufbau nicht ganz einfach. Zur Arbeit braucht man erhebliche Mengen Quecksilber und viele flüssige Luft. Ist aber der Apparat erst einmal vorhanden, so ermöglicht er eine erstaunliche Ausnutzung kleiner Substanzmengen. Das Verfahren gibt genauesten Aufschluß über die Reinheit von Stoffen, über die Zusammensetzung von Gemischen, über den Verlauf von Reaktionen. Es erweitert die Grenzen präparativer und analytischer Exaktheit wesentlich. Wo wir mit seiner Hilfe Literaturangaben über physikalische Konstanten, wie Schmelz- und Siedepunkte, flüchtiger Stoffe nachprüfen, stellte sich fast immer heraus, daß das früher für die Messungen benutzte Material noch nicht einheitlich gewesen war. Zahlreiche Fragen, auf die man viel Zeit und Mühe verwendet hat, ohne sie eindeutig beantworten zu können, lassen sich mittels des Vakuum-Verfahrens schnell und sicher entscheiden.



Bei der Bilanz einer beendeten Versuchsreihe findet man die Bestandteile der Ausgangsmaterialien in den Endprodukten bis auf Bruchteile von Milligrammen wieder. Wer sich mit der Arbeitsweise vertraut gemacht hat, bedient sich ihrer auch gern, wo er mit größeren Substanzmengen nach alter Art arbeiten könnte. Als mikro-präparative und -analytische Methode kann das Vakuum-Verfahren der anorganischen wie der organischen Chemie allgemein gute Dienste leisten<sup>1)</sup>.

Als Beispiele für die Leistungsfähigkeit seien hier einige quantitativ durchgeführte Untersuchungen genannt. Zerlegung und Erkennung komplizierter Substanzgemische: Siliciumhydride, 49, 125 und 143; Bromierungsprodukte des  $\text{SiH}_4$ , 50, 1747; 51, 994, und — ein besonders verwickelter Fall — Isolierung der Borhydride (Veröffentlichung demnächst). — Trennung zweier Stoffe von wenig verschiedener Flüchtigkeit ( $\text{SiH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ): 52, 715. — Genaue quantitative Verfolgung einer Reaktion ( $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{NH}_3$ ): 54, 751.

Wo man es mit größeren Mengen nicht besonders fettempfindlicher Substanzen zu tun hat, kann man statt der Ventile gewöhnliche Hähne verwenden und die Apparatur auch im übrigen vereinfachen; vgl. z. B. 50, 499.

Außer bei einigen kleineren Arbeiten<sup>2)</sup> haben wir uns des Vakuum-Verfahrens bisher bei zwei ausgedehnten Untersuchungsreihen bedient, über die nun berichtet werden soll. Sie betreffen die Hydride des Siliciums und des Bors und deren einfachste Umwandlungsprodukte; ohne das Vakuum-Verfahren wären sie nicht durchzuführen gewesen.

Für das Silicium und noch mehr für das Bor trifft das eingangs über unsere Kenntnis der einfachsten Verbindungen Gesagte besonders zu. Dabei verdienen gerade diese beiden Elemente Interesse, weil sie im periodischen System die Nachbarn des wichtigen, uns chemisch so vertrauten Kohlenstoffes sind. Dieser wird im periodischen System von den drei Elementen Bor, Silicium und Stickstoff eingerahmt, die ihm daher in ihren chemischen Eigenschaften am meisten von allen Elementen ähneln müssen. Die Stickstoff-Chemie erinnert in der Tat, wenn sie auch viel stoffärmer ist, in manchen Beziehungen an die organische Chemie: Es gibt da z. B. flüchtige Hydride, Oxyde und Verbindungen, welche neben N zugleich H und O enthalten; des weiteren optische Aktivität, Isomerien, Tautomerien, Ketten von zwei

<sup>1)</sup> Von diesem Gesichtspunkte aus hat es Hr. F. Emich in den Abschnitt »Methoden der Mikrochemie« in Abderhaldens »Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden«, 2. Aufl., aufgenommen.

<sup>2)</sup> Über  $\text{CSTe}$  (m. P. Praetorius, 47, 131),  $\text{CSSe}$  (m. E. Willfroth, 47, 144),  $\text{BCl}_3$  (m. O. Prieß, 47, 3109),  $\text{BBr}_3$  (m. E. Kuß, 47, 3113),  $\text{COS}$  (m. E. Kuß, 50, 159),  $\text{C}_3\text{O}_2$  (m. H. Stoltzenberg, 50, 498).

und mehr N-Atomen usw. Allerdings fehlt die Harmonie der Kohlenstoff-Chemie: Der Stickstoff ist, im Einklang mit seiner Stellung im periodischen System, negativer als der Kohlenstoff. Er hat deutlich überwiegende Affinität gegenüber positiven Liganden (Wasserstoff); der Schwerpunkt der Stickstoff-Chemie liegt darum nicht wie in der organischen Chemie zwischen Hydriden und Oxyden, bei den zugleich H und O enthaltenden Verbindungen, sondern beim Ammoniak und dessen Abkömmlingen. Diesen Formen strebt der chemisch gebundene Stickstoff in der Natur immer wieder zu.

Bei der Chemie des Siliciums und Bors war es bis jetzt anders. Ihre Einförmigkeit stand in merkwürdigem und rätselhaftem Gegensatz zur beweglichen Vielseitigkeit der Kohlenstoff-Chemie. In der Natur finden sich die beiden Elemente bekanntlich nur in der starren Form der Kieselsäure und Borsäure und der Salze dieser Säuren.

Die Silicium-Chemie<sup>1)</sup> weist zwar, infolge der übereinstimmenden Wertigkeiten des Si und C äußerlich, in den Formeln, manche Ähnlichkeit mit der organischen Chemie auf, so daß sich ihre Nomenklatur im allgemeinen an die organische anlehnen läßt<sup>2)</sup>. Man kannte auch eine ganze Menge flüchtiger Verbindungen: Halogenide ( $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  usw.), zwei Hydride ( $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ <sup>3)</sup>),  $\text{SiHCl}_3$  und andere die SiH-Gruppe enthaltende Stoffe, viele aus  $\text{SiHCl}_3$  und  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  leicht darstellbare organische Abkömmlinge und noch einige weitere Substanzen ( $\text{Si}_2\text{Cl}_6\text{O}$ ,  $\text{SiCl}_3(\text{SH})$ ,  $\text{SiCl}_3\text{S}$ ,  $\text{Si}(\text{SCN})_4$ ). Aber gewisse, für die organische Chemie besonders charakteristische Verbindungsgruppen, wie die flüchtigen Stoffe, in denen das Zentralatom gleichzeitig mit H und O oder mit H und N verbunden ist, fehlten in der Silicium-Chemie ganz. Die bis jetzt bekannten Substanzen dieser Zusammensetzung<sup>4)</sup> weichen von den entsprechenden organischen durchaus ab, insofern sie nicht flüchtig und zweifellos ähnlich stark polymerisiert sind, wie man es beim  $\text{SiO}_2$  oder bei der Kieselsäure anzunehmen hat.

Das Bor war bisher vollends ein rechtes Stiefkind der Chemie. Selbst die größten Handbücher erledigten es in einem schwächtigen

<sup>1)</sup> Ausführliche Übersicht und Vergleichung mit der Kohlenstoff-Chemie: 30, 170.

<sup>2)</sup> Vergl. 49, 108. Bezeichnung der für die Silicium-Chemie charakteristischen Verbindungen mit Si-O-Si-Ketten als »Siloxane«: 50, 169, des  $\text{SiH}_2(\text{O})$  als »Prosiloxan«: 50, 1769.

<sup>3)</sup>  $\text{Si}_2\text{H}_6$  nur in unreiner Form.

<sup>4)</sup> Z. B.  $\text{Si}(\text{NH})_2$ ,  $\text{SiHN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ;  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_3$  (sog. »Silico-ameisensäure-anhydrid«),  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_4$  (»Silico-oxalsäure«) und das durch Färbung auffallende »Silicon« Wöhlers.

Abschnitt. An einfachen flüchtigen Verbindungen nannten sie nur Halogenide, einige Alkylverbindungen (beider Typus:  $BX_3$ ), das schwerflüchtige Sulfid  $B_2S_3$  und drei Hydride, die 1901 von Ramsay und Hatfield in einer vorläufigen Mitteilung beschrieben worden waren:  $BH_3$  und zwei isomere  $B_2H_2$  <sup>1)</sup>. Ramsay teilte später mit, daß es ihm trotz vieler Bemühungen nicht gelungen sei, diese Hydride wiederzuerhalten. Nach unseren Untersuchungen existieren sie alle drei nicht.

Wir gewannen unser Ausgangsmaterial, die Hydride, in der üblichen Weise durch Einwirkung von Salzsäure auf die meist als »Silicium-Magnesium« und »Bor-Magnesium« bezeichneten Präparate, welche aus Magnesium mit  $SiO_2$  und  $B_2O_3$  darzustellen sind. Zur Erhöhung der geringen Ausbeuten erwies es sich als notwendig, die Magnesiumverbindungen langsam und gleichmäßig in die Säure einzutragen <sup>2)</sup>. Nur so ließ sich das örtliche Auftreten alkalischer Reaktion vermeiden, gegen welche die Hydride überaus empfindlich sind.

»Silicium-Magnesium« und Säure lieferten (49, 111) die Hydride  $SiH_4$  (49, 144; Schmp.  $-185^\circ$ , Sdp.  $-112^\circ$ ),  $Si_2H_6$  (49, 147; Schmp.  $-132.5^\circ$ , Sdp.  $-15^\circ$ ),  $Si_3H_8$  (49, 151; Schmp.  $-117^\circ$ , Sdp.  $+53^\circ$ ),  $Si_4H_{10}$  (49, 153; Schmp.  $-93.5^\circ$ , Sdp.  $80-90^\circ$ ),  $Si_5H_{12}$  (49, 154; 0°-Tens.  $1\frac{1}{2}$  mm) und  $Si_6H_{14}$  (49, 154; Tens. b. Zimmertemp. ca. 1 mm) <sup>3)</sup>. Etwa  $\frac{1}{4}$  des im »Silicium-Magnesium« enthaltenen Siliciums ging in Hydride, der Rest in unlösliche »Silico-oxalsäure«,  $(H_2Si_2O_4)_x$ , über. Das Wesen dieser Reaktion und die Frage, warum dabei so viele Hydride nebeneinander entstehen, bedürfen noch der Aufklärung. — Die Hydride sind selbstentzündlich. Reines Wasser greift sie kaum an; sobald aber auch nur spurenweise Alkali (z. B. gewöhnliches Glas) zugegen ist, werden sie schnell zu Kieselsäure und Wasserstoff hydrolysiert.

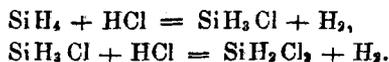
Aus den Hydriden gewannen wir die bisher unbekanntenen Halogenide  $SiH_3Hlg$  und  $SiH_2Hlg_2$ , welche zu weiteren bemerkenswerten Reaktionen führten. — Anfangs bromierten wir  $SiH_4$  unmittelbar mit Brom (50, 1739). Bequemer läßt sich die Halogenierung durch eine vom Standpunkte der organischen Chemie aus recht sonderbar erscheinende Reaktion erzielen, nämlich durch Einwirkung von

1)  $HB \begin{matrix} \nearrow BH \\ \searrow BH \end{matrix}$  und  $H_2B - B = BH$ . Näheres über die Borhydrid-Literatur: 45, 3539.

2) Apparatur: 49, 119; eine vervollkommnete Form wird demnächst beschrieben werden.

3) Ausbeuten an den einzelnen Hydriden: 49, 156; Vergleichung mit den C- und B Hydriden: 49, 157. Tensionsgleichungen der Hydride und ihrer Abkömmlinge: R. Wintgen, 52, 724.

Halogenwasserstoff-Gas auf das Hydrid bei Gegenwart von etwas Halogenaluminium als Katalysator:



Diese Reaktion verläuft schon bei Zimmertemperatur oder bei mäßigem Erwärmen sehr glatt.  $\text{SiH}_4 + \text{HBr}$ : 51, 991;  $\text{SiH}_4 + \text{HCl}$ : 52, 695;  $\text{Si}_2\text{H}_6 + \text{HCl}$ : 53, 759. Offenbar ist sie weiterer Anwendung fähig; auch Substanzen wie  $\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$  lassen sich so am Silicium chlorieren (52, 708). Es treten dabei immer mehrere Halogenierungsstufen gleichzeitig auf. Die verschiedenen Halogenide gehen leicht ineinander über, wie die Entstehung von  $\text{SiH}_2\text{Cl}$  aus  $\text{SiH}_4$  und  $\text{SiH}_3\text{Cl}_2$  bei Anwesenheit von  $\text{AlCl}_3$  zeigte (52, 719). —  $\text{SiH}_3\text{Br}$  (50, 1750), Schmp.  $-94^\circ$ , Sdp.  $+2^\circ$ , selbstentzündlich.  $\text{SiH}_3\text{Br}_2$  (50, 1752), Schmp.  $-70^\circ$ , Sdp.  $66^\circ$ , ebenfalls selbstentzündlich.  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  (52, 708), Schmp.  $-118^\circ$ , Sdp.  $-30^\circ$ .  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  (52, 714), Schmp.  $-122^\circ$ , Sdp.  $8^\circ$ . Die beiden Chloride sind nicht mehr selbstentzündlich.  $\text{Si}_2\text{H}_5\text{Br}$  (53, 765), Schmp.  $100^\circ$ , 0°-Tension  $4\frac{1}{2}$  cm.  $\text{Si}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  usw. wurden dargestellt, aber nicht isoliert; die bei den mehrfach halogenierten Produkten, wie bei den entsprechenden Halogen-äthanen, auftretenden Isomeren erschwerten die Gewinnung einheitlicher Stoffe (53, 763).

Aus den Halogenverbindungen und Zinkmethyl — wir ließen die stark verdünnten Dämpfe aufeinander einwirken — entstanden schon bei gewöhnlicher Temperatur die einfachsten Alkylabkömmlinge des Monosilans. Nicht mehr selbstentzündlich und in ihren Eigenschaften zwischen  $\text{SiH}_4$  und  $\text{CH}_4$ , die Mitte haltend, treten sie an den Anfang der langen Reihe bereits bekannter komplizierterer Alkyl-monosilane.

$\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$  (52, 705), Schmp.  $-156.5^\circ$ , Sdp.  $-57^\circ$ .  $\text{SiH}_2\text{Cl}(\text{CH}_3)$  (52, 708), Schmp.  $-134^\circ$ , Sdp.  $+8^\circ$ .  $\text{SiHCl}_2(\text{CH}_3)$  (52, 713), Schmp. ca.  $-93^\circ$ , 0°-Tension 14 cm.  $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$  (52, 710 und 720), Schmp.  $-150^\circ$ , Sdp.  $-20^\circ$ .

Unerwartete Reaktionen ergaben sich, als wir versuchten, die Wurtzsche Reaktion auf die Silicium-Chemie zu übertragen, und Alkalimetall (flüssiges Kalium-Natrium oder Natrium-Amalgam) zunächst auf  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ , dann auch auf  $\text{Si}_2\text{H}_6$  und  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  einwirken ließen (54, 524). In allen diesen Fällen bildete sich  $\text{SiH}_4$  neben H-armen, festen, nicht flüchtigen Kondensationsprodukten.

Bemerkenswerte Vergleiche mit den organischen Aminen gestatteten die aus den Chloriden und  $\text{NH}_3$  entstehenden Stickstoffverbindungen (54, 740). Es wurde schon erwähnt, daß man bisher nur nichtflüchtige Verbindungen der drei Elemente Si, H und N kannte:  $(\text{SiN}_2\text{H}_2)_x$ ,  $(\text{SiHN})_x$ ,  $(\text{Si}_2\text{N}_4)_x$  u. a. m. Wie wir fanden, reagiert  $\text{SiH}_2\text{Cl}$  mit  $\text{NH}_3$  schon bei Zimmertemperatur sofort.  $(\text{SiH}_3)_2\text{N}$  wurde als selbstentzündliche, im übrigen beständige Flüssigkeit (Schmp.  $-106^\circ$ , Sdp.  $52^\circ$ ) isoliert:  $3\text{SiH}_2\text{Cl} + 4\text{NH}_3 = (\text{SiH}_3)_2\text{N}$

+ 3 NH<sub>4</sub>Cl. Durch Wasser wird es zersetzt: (SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N + 6 H<sub>2</sub>O = 3 SiO<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub> + 9 H<sub>2</sub>. SiH<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>) und (SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH ließen sich nicht fassen. Letzteres zerfällt in eigentümlicher Weise: (SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH = SiH<sub>4</sub> + SiH<sub>2</sub>(NH), wiederum eine Reaktion ohne Seitenstück in der organischen Chemie. Sobald man tiefer in die Chemie des Siliciums eindringt, merkt man überhaupt, daß sich die bekannten Reaktionen der organischen Chemie nur in den seltensten Fällen auf die Silicium-Chemie übertragen lassen, wie man es, durch die Ähnlichkeit der Formeln verführt, zunächst wohl erwartet. Das letztgenannte SiH<sub>2</sub>(NH) bildet sich auch aus SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub>: SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 3 NH<sub>3</sub> = SiH<sub>2</sub>(NH) + 2 NH<sub>4</sub>Cl. In monomerer Form ist es, hierin an CH<sub>2</sub>(NH) erinnernd (welches ja in das bekannte Hexamethylen-tetramin C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub> übergeht), unbeständig und polymerisiert sich zu äußerlich kiesel-säure-ähnlichem, unlöslichem [SiH<sub>2</sub>(NH)]<sub>x</sub>. Aus Lösungen von SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> in Benzol erhält man eine benzolische Lösung von [SiH<sub>2</sub>(NH)]<sub>x</sub>; in dieser ist der Polymerisationsgrad x, der Gefrierpunktniedrigung zufolge, 7—8. Die unlöslichen Polymeren haben zweifellos noch viel größere Moleküle. Diese Siliciumamine unterscheiden sich von den Methylaminen dadurch erheblich, daß sie weder Halogenwasserstoffsalze noch dem (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCl gleichende Anlagerungsprodukte liefern. Halogenwasserstoff zersetzt sie vielmehr schon bei Zimmertemperatur schnell unter quantitativer Rückbildung der Halogen-monosilane; z. B.: (SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N + 4 HCl = 3 SiH<sub>3</sub>Cl + NH<sub>4</sub>Cl. Auch aus [SiH<sub>2</sub>(NH)]<sub>x</sub> entsteht durch HCl, allerdings weniger glatt, wieder SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Die Einwirkung von Wasser bewirkt sofortige Hydrolyse der Halogen-silane. Beim SiH<sub>2</sub>Cl oder SiH<sub>2</sub>Br führt sie, wohl über die Zwischenstufe des SiH<sub>2</sub>(OH) hinweg, zum Disiloxan (SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O (50, 1754): 2 SiH<sub>2</sub>Hlg + H<sub>2</sub>O = (SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O + 2 HHlg. (SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O ist ein, auch beim Erhitzen, recht beständiges, nicht selbstentzündliches Gas (50, 1755; Schmp. —144°, Sdp. —15°) von derselben Flüchtigkeit wie Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Bei längerer Berührung mit Wasser wird es, gleich den meisten Siliciumverbindungen, zu Kieselsäure (und Wasserstoff) hydrolysiert. Daß es die nach der Darstellungsart zu erwartende Konstitution H<sub>3</sub>Si.O.SiH<sub>3</sub> besitzt, ließ sich dadurch nachweisen, daß es bei erschöpfender Chlorierung in das schon bekannte (SiCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O überging (50, 1760). (SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O war die erste flüchtige Verbindung der Elemente Si, H und O. Interessant ist, daß es unter gewissen Bedingungen (Gegenwart von teilweise zerflossenem Phosphor-pentoxyd) die Zersetzung (SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O = SiH<sub>4</sub> + [SiH<sub>2</sub>(O)]<sub>x</sub> erfährt<sup>1)</sup>, die dem erwähnten Selbstzerfall des (SiH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH:

<sup>1)</sup> Veröffentlichung demnächst.



entspricht. Überhaupt weisen die O- und N-Siliciumverbindungen mancherlei Ähnlichkeiten auf.  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{SiH}_2\text{Br}_2$  lieferten bei der Hydrolyse das Prosiloxan,  $\text{SiH}_2(\text{O})$ ; es existiert in flüchtiger monomerer Form nur ganz vorübergehend und kondensiert sich sehr schnell zu Polymerisationsprodukten  $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$ :  $\text{SiH}_2\text{Hlg}_2 + \text{H}_2\text{O} = [\text{SiH}_2(\text{O})]_x + 2\text{HHlg}$  (50, 1764; 52, 1851). Auch hier lassen sich durch Hydrolyse benzolischer  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen benzol-lösliche Polymere erhalten; x ist bei ihnen etwa 6. Die weitere Polymerisation führt zu noch stärker kondensierten, unlöslichen Stoffen, die äußerlich der Kieselsäure gleichen, sich von ihr aber dadurch unterscheiden, daß sie von Alkali unter Wasserstoff-Entwicklung hydrolysiert werden:  $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2$ . Sie ähneln dem ebenfalls hochpolymeren  $([\text{SiH}(\text{O})]_2\text{O})_x$  (Silico-ameisensäureanhydrid), welches, wie man schon lange weiß, aus  $\text{SiHCl}_3$  und Wasser zu erhalten ist. — Aus  $\text{Si}_2\text{H}_5\text{Br}$  und Wasser entsteht  $(\text{Si}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  als leichtflüchtige, benzol-lösliche Flüssigkeit (53, 766).

Lehrreich ist die Vergleichung der Hydrolyseprodukte des  $\text{SiH}_4$  und  $\text{CH}_4$ :

- A.  $\text{SiH}_3(\text{OH}) \rightarrow (\text{SiH}_3)_2\text{O}$  (beständiges Gas),  
 $\text{SiH}_2(\text{OH})_2 \rightarrow [\text{SiH}_2(\text{O})]_x$  (kieselsäure-ähnlich, hochpolymer),  
 $\text{SiH}(\text{OH})_3 \rightarrow ([\text{SiH}(\text{O})]_2\text{O})_x$  (kieselsäure-ähnlich, hochpolymer),  
 $\text{Si}(\text{OH})_4 \rightarrow [\text{SiO}(\text{OH})_2]_x$  (Kieselsäure, hochpolymer)  $\rightarrow (\text{SiO}_2)_x$ ,  
 (ebenfalls hochpolymer).
- B.  $\text{CH}_3(\text{OH})$  (Methylalkohol, flüchtig, niedrigmolekular),  
 $\text{CH}_2(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CH}_2(\text{O})$  (Formaldehyd, monomer)  $\rightarrow [\text{CH}_2(\text{O})]_x$   
 (vielerlei Polymerisationsprodukte),  
 $\text{CH}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{CH}(\text{O})(\text{OH})$  (Ameisensäure, flüchtig, niedrigmolekular),  
 $\text{C}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{CO}(\text{OH})_2$  (Kohlensäure)  $\rightarrow \text{CO}_2$  (flüchtig, monomer).

Die Polymerisationsfähigkeit steigt bei den Monosilan-Oxyden mit der Sauerstoff-Aufnahme und erreicht ihren Höhepunkt bei der Kieselsäure. Bei den Methan-Abkömmlingen neigt nur der Formaldehyd zur Kondensation. Doch hält sie sich in mäßigen Grenzen und führt zu Produkten (Paraformaldehyd, Oxymethylen, Zucker, Stärke u. a.), die noch große chemische Verwandlungsfähigkeit besitzen und die auch leicht wieder in flüchtige Verbindungen, z. B. bei erschöpfender Oxydation in  $\text{CO}_2$ , übergehen. Der Kohlenstoff entwickelt etwa gleiche Affinität gegenüber positiven Liganden (Wasserstoff) und negativen Liganden (Sauerstoff). Darauf beruht in erster Linie die Mannigfaltigkeit der Kohlenstoff-Chemie, z. B. der unendliche Reichtum an leichtveränderlichen Verbindungen von C,

H und O, zu denen ja so wichtige Körperklassen wie die Fette und Kohlehydrate gehören. Andererseits ist die Gasnatur des  $\text{CO}_2$  die Grundlage für den Kreislauf des organischen Lebens. Nachdem der Kohlenstoff im Körper der Pflanzen, Tiere und Menschen und auch im Erdboden die mannigfaltigsten chemischen Umwandlungen erfahren hat, ersteht er immer wieder als gasförmiges Kohlendioxyd, überall hindringend und bereit, sich neu reduzieren zu lassen und seine chemischen Abenteuer fortzusetzen.

Anders beim Silicium! Bei ihm überwiegt, entsprechend seinem positiveren Charakter, die Affinität gegenüber negativen Liganden: Bindungen zwischen Silicium und anderen Elementen (H, S, N, Cl, Br usw.) werden gesprengt, sobald das Silicium Gelegenheit findet, sich mit den stärkst negativen Elementen (O, F) zu vereinigen. Fast alle Siliciumverbindungen werden daher durch Wasser »hydrolysiert« und in Kieselsäure verwandelt. Die zweite charakteristische Eigenschaft des Siliciums ist, daß sich viele seiner Verbindungen polymerisieren und in sehr hochmolekulare, nichtflüchtige, äußerlich kieselsäure-ähnliche Stoffe übergehen. Das Vorherrschen der Sauerstoff-Affinität und die Polymerisation der oxydischen Verbindungen drängen die chemischen Umwandlungen in die eine Richtung zur Kieselsäure. Auf unserer Erde mit ihrer sauerstoff- und wasserhaltigen Atmosphäre kann das Los des Siliciums nur die »Petrifizierung« sein. Die chemischen Eigenschaften machen es diesem Element unmöglich, gleich dem Kohlenstoff zum Mittelpunkt eines »organischen« Lebens zu werden. Die von uns beobachtete Polymerisation des monomeren  $\text{SiH}_2(\text{O})$  zeigt die Wege, welche aus dem kleinen, dem Laboratorium vorbehaltenen Bezirk der flüchtigen, reaktionsfähigen, an die organische Chemie erinnernden Siliciumverbindungen in das tote Reich der Kieselsäuren und Silicate führen.

Die Untersuchung der Borhydride bereitete außerordentliche experimentelle Schwierigkeiten<sup>1)</sup>. Neben der Geringfügigkeit der Ausbeuten — wenige Gramme aus Kilogrammen »Bor-Magnesium«<sup>2)</sup> — störte der Umstand, daß das überwiegend aus Wasserstoff bestehende »Rohgas« infolge der unvermeidlichen Verunreinigungen des techni-

<sup>1)</sup> 45, 3543; 47, 3115. Wir haben die Darstellung und Eigenschaften der Borhydride neuerdings noch einmal eingehender untersucht und wollen darüber bald berichten. Die Ergebnisse werden hier schon berücksichtigt.

<sup>2)</sup> Der Mechanismus der Hydridbildung aus dem »Bor-Magnesium« ist noch durchaus dunkel. Vermutlich entstehen die Borhydride nicht aus Magnesiumborid, sondern durch die Reaktion zwischen der Säure und Magnesium-»Hypoboraten«, die sich im »Bor-Magnesium« befinden.

schen Magnesiums auch  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und die ganze Reihe der Siliciumhydride enthielt. Durch mühsame Fraktionierung<sup>1)</sup> isolierten wir aus dem »Rohgase« reines  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  (45, 3558; 47, 811 und 3115), welches zum Ausgangsmaterial für die meisten anderen Verbindungen wurde.

Wir gewannen an reinen Hydriden: a)  $\text{B}_2\text{H}_6$  (46, 1966 und 3353; 47, 3117), Schmp.  $-169^\circ$ , Sdp.  $-91^\circ$ ; entsteht beim langsamen Zerfall des  $\text{B}_4\text{H}_{10}$ . b)  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  (45, 3558), Schmp.  $-120^\circ$ , Sdp.  $18^\circ$ ; Bestandteil des »Rohgases«; Ausbeute: ca. 100 ccm Gas aus 100 g »Bor-Magnesium«; zerfällt schon bei Zimmertemperatur und mäßigem Erwärmen (46, 1959), wobei sich viele andere Hydride bilden. c)  $\text{B}_5\text{H}_9$ , flüssig, Schmp.  $-47^\circ$ , 0°-Tension 64 mm; beim Erwärmen von  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  auf  $100^\circ$ ; kleine Mengen auch im »Rohgas«. d)  $\text{B}_6\text{H}_{10}$ , flüssig, Schmp.  $-65^\circ$ , 0°-Tension 7 mm; im »Rohgas«<sup>2)</sup>. e)  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$  (46, 3354; 47, 3119), eigentümlich stechend riechende, leicht sublimierbare, in Alkohol, Benzol usw. lösliche Krystalle; Schmp.  $99.5^\circ$ ; beim Erwärmen von  $\text{B}_2\text{H}_6$  oder  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  entstehend; auch im »Rohgas«.

Diese fünf Hydride sind farblos, nicht selbstentzündlich. a bis d riechen unerträglich widerlich und verursachen schon in kleinsten Mengen eingeatmet Kopfschmerzen und Übelkeit. Außerdem ließ sich die Existenz noch vieler anderer fester Borhydride nachweisen (46, 3365), welche durch Farb- und Löslichkeitsunterschiede zu charakterisieren waren. Die wasserstoffärmsten von ihnen ähneln dem braunen elementaren Bor.

Bei gewöhnlicher Temperatur sind  $\text{B}_2\text{H}_6$  und  $\text{B}_5\text{H}_9$  recht beständig.  $\text{B}_6\text{H}_{10}$  geht langsam unter Abspaltung von Wasserstoff in feste krystallinische farblose und gelbe Hydride über. Bei weitem am zersetzlichsten ist  $\text{B}_4\text{H}_{10}$ . In der Kälte zerfällt es hauptsächlich in Wasserstoff,  $\text{B}_2\text{H}_6$  und  $\text{B}_5\text{H}_9$ , in der Wärme in Wasserstoff,  $\text{B}_3\text{H}_9$ ,  $\text{B}_6\text{H}_{10}$  und borähnliche Hydride. Primär erfolgt offenbar die Bildung der borreicheren Hydride und des Wasserstoffes. Verläuft die Reaktion langsam, bei gewöhnlicher oder mäßig erhöhter Temperatur, so reduziert der naszierende Wasserstoff einen großen Teil des noch unveränderten  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  zu  $\text{B}_2\text{H}_6$ . Die Reduktionswirkung des beim Selbsterfall von  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  entstehenden Wasserstoffes ist sehr stark: Z. B. wird  $\text{Si}_2\text{H}_6$ , welches man dem  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  beimengt, ganz zu  $\text{SiH}_4$  reduziert.

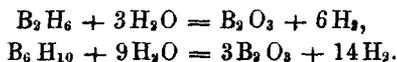
<sup>1)</sup> Die für die Isolierung und für die Untersuchung der Borhydride benutzte Apparatur (vergl. die S. 146/147 wiedergegebene Abbildung) umfaßte über 50 Einzelteile und ebensoviele Quecksilberventile.

<sup>2)</sup> Die in der ersten Mitteilung (45, 3565) unter Vorbehalt als  $\text{B}_6\text{H}_{12}$  beschriebene Substanz, von der wir damals schon vermuteten, daß sie vielleicht nicht einheitlich sei, hat sich als ein Gemenge von  $\text{B}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{B}_5\text{H}_9$  und  $\text{B}_6\text{H}_{10}$  erwiesen.

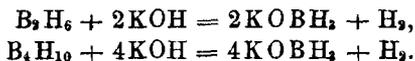
In der Hitze, beim Durchleiten durch ein über 250° warmes Rohr, zerfallen  $B_2H_6$  (Hauptprodukte: Bor und Wasserstoff) und  $B_4H_{10}$  ( $B_2H_6$ ,  $B_5H_9$ ,  $B_6H_{10}$ , schwerflüchtige, flüssige und feste, farblose, gelbe und braune Hydride) sehr leicht,  $B_5H_9$  recht schwer (im wesentlichen Bor und Wasserstoff),  $B_6H_{10}$  ziemlich schwer (neben Bor und Wasserstoff eine kleine Menge schwerflüchtiger Hydride).

Die Borhydride geben eine Fülle merkwürdiger Umsetzungen. Alle folgenden Reaktionen vollziehen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

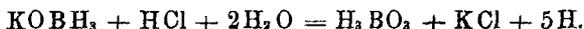
Wasser hydrolysiert die H-reichen Hydride —  $B_2H_6$  augenblicklich,  $B_4H_{10}$  ziemlich rasch,  $B_5H_9$  und  $B_6H_{10}$  nur langsam — zu Borsäure und Wasserstoff, z. B.:



Alkalilauge führt zu eigentümlichen »Hypoboraten«. So bildet sich (47, 810) aus  $B_2H_6$  oder  $B_4H_{10}$  und starker Kalilauge unter Wasserstoff-Entwicklung quantitativ ein krystallinisches, hygroskopisches Salz  $KOBH_3$ :



Das Salz zerfällt beim Erhitzen, wobei u. a. metallisches Kalium auftritt. Die wäßrige Lösung besitzt charakteristisch starkes Reduktionsvermögen, fällt z. B. aus Kupfersalzlösung Kupferwasserstoff, aus Nickelsalzlösung schwarzes  $Ni_2B$ . Die dem Salz zugrundeliegende Säure ist unbeständig; beim Ansäuern der Lösung entstehen sofort Borsäure und Wasserstoff:



$B_5H_9$  und  $B_6H_{10}$  werden von Laugen zunächst ohne Wasserstoff-Entwicklung aufgenommen. Ansäuern der Lösungen führt wiederum zu Borsäure und Wasserstoff; die Reaktion verläuft aber nur langsam und braucht mehrere Tage, um vollständig zu werden. Hier entstehen offenbar vorübergehend haltbarere »Unterborsäuren«. Derartige Stoffe von niedrigerer Oxydationsstufe als  $B_2O_3$  beobachteten wir auch bei anderen Gelegenheiten<sup>1)</sup>, darunter auffallend beständige, die selbst durch starke Oxydationsmittel nicht zu Borsäure zu oxydieren waren (47, 824).

Sonderbar verläuft die Chlorierung und Bromierung der Hydride (47, 3115). Die Halogene wirken auf  $B_2H_6$ ,  $B_4H_{10}$  und

<sup>1)</sup> Auch Travers und Ray haben neuerdings unmittelbar aus dem »Bor-Magnesium« ähnliche Verbindungen erhalten.

$B_{10}H_{14}$ , ausschließlich H-substituierend. Am eingehendsten untersuchten wir die Bromierung des  $B_2H_6$  (47, 3124).  $B_2H_5Br$  (47, 3138) läßt sich als unbeständiges Gas (Sdp. ca.  $10^\circ$ ) isolieren.  $B_2H_4Br_2$ ,  $B_2H_3Br_3$  usw. sind nicht existenzfähig, sondern verwandeln sich, wo sie zunächst wohl entstehen, schnell einerseits in  $BBr_3$ , andererseits in  $B_2H_5Br$  und weiter in  $B_2H_6$ . Auch anfangs einheitliches  $B_2H_5Br$  enthält nach kurzem Stehen  $BBr_3$  und  $B_2H_6$ <sup>1)</sup>. Bei den Chloriden liegen die Verhältnisse ähnlich;  $B_2H_5Cl$  ist ebenfalls höchst unbeständig. Bemerkenswert ist, daß sich die der organischen Chemie fremde Halogenierung mittels Halogenwasserstoffes und Halogenaluminiums wie bei den Siliciumhydriden auch bei den Borhydriden ( $B_2H_6$ ) anwenden läßt.

Natrium-Amalgam bewirkt eigentümliche Kondensationen; so verwandelt es  $B_2H_6$ ,  $B_4H_{10}$  und  $B_5H_9$  restlos in nichtflüchtige Stoffe.

Ammoniak liefert mit Borhydriden ebenfalls nichtflüchtige Reaktionsprodukte. 1 Vol.  $B_2H_6$  reagiert mit 2 Vol.  $NH_3$  unter Freiwerden von Wasserstoff. Beim  $B_4H_{10}$  scheinen die entsprechenden Volumenverhältnisse zu sein: 1 Vol.  $B_4H_{10}$ , 5 Vol.  $NH_3$ ,  $\frac{1}{2}$  Vol.  $H_2$ .

Schwer flüchtige Substanzen bilden sich auch aus Acetylen und den Borhydriden. Z. B. vereinigt sich 1 Vol.  $B_2H_6$  mit 3 Vol.  $C_2H_2$  zu einem aromatisch riechenden Kondensationsprodukt. 1 Vol.  $B_4H_{10}$  tritt ebenfalls mit 3 Vol.  $C_2H_2$  zusammen; dabei wird aber 1 Vol.  $H_2$  abgespalten.

Große Aufmerksamkeit schenkten wir der Frage, ob denn  $B_2H_6$  und  $B_4H_{10}$  die einfachsten Borhydride sind oder ob es nicht auch Borwasserstoffe mit einem Boratom ( $B_1H_x$ ) und mit drei Boratomen ( $B_3H_y$ ) im Molekül gibt. Man weiß seit langem, daß Boralkylverbindungen  $BAlk_3$  existieren. Wir haben uns ausdrücklich überzeugt, daß die Gasdichten von  $B(CH_3)_3$  und  $B(C_2H_5)_3$  diesen einfachen Formeln entsprechen (54, 531); die alten Arbeiten Franklands ließen in dieser Hinsicht einige Zweifel. Der Nachweis eines  $B_1H_x$  oder  $B_3H_y$  wäre nicht schwer; besonders  $B_1H_x$  kann der Beobachtung nicht entgehen, weil es, im Gegensatz zu den übrigen Borhydriden, noch bei der Temperatur der flüssigen Luft flüchtig sein müßte, wie man aus der Lage der Siedepunkte des  $B_2H_6$  ( $-91^\circ$ ), des  $C_2H_6$  ( $-89^\circ$ ) und des  $CH_4$  ( $-161^\circ$ ) mit Sicherheit schließen kann. Wir haben nach  $B_1H_x$  und  $B_3H_y$  gefahndet, wo sich irgend Gelegenheit bot, im Rohgas, in den Zersetzungsprodukten der Borhydride und bei allen oben erwähnten Reaktionen: Niemals zeigte

<sup>1)</sup> Die Unbeständigkeit der teilhalogenierten Hydride findet sich auch bei anderen Nichtmetallen; vergl. 53, 837.

sich auch nur die geringste Spur dieser Hydride. Wir stellten weiter fest, daß  $B_2H_6$ , selbst bis zur beginnenden Zersetzung erwärmt, keine Dissoziation in  $BH_3$  erleidet. Da ferner der beim Zerfall des  $B_4H_{10}$  entstehende naszierende Wasserstoff, welcher höhere Hydride anderer Elemente ( $Si_2H_6$ ) glatt in die einfachsten Hydride ( $SiH_4$ ) verwandelt, das  $B_4H_{10}$  selbst nur zu  $B_2H_6$  reduziert, muß man, so mißlich es auch ist, die Nichtexistenz von Stoffen zu behaupten, schließen, daß  $B_1H_x$  (und wohl auch  $B_3H_y$ ) nicht existiert und daß  $B_2H_6$  der einfachste existenzfähige Borwasserstoff ist.

So viel von unseren Versuchen. Was sie beim Silicium ergaben, ließ sich auf Grund des schon Bekannten und nach der Stellung des Siliciums im periodischen System einigermaßen erwarten. Beim Bor brachten sie eine Überraschung. Wo man einfache Analogien mit der Chemie der übrigen Nichtmetalle voraussetzte, so sicher voraussetzte, daß die älteren Autoren und Bücher die Existenz eines Borwasserstoffes  $BH_3$  für »selbstverständlich« hielten, öffnete sich eine neue Welt eigentümlichster chemischer Verhältnisse. In der Fülle der Reaktionen und Verbindungen erinnert sie an die Chemie des Kohlenstoffes. Freilich ist auch ihr Reich nur das Laboratorium. Alle ihre Substanzen sind wasserempfindlich; in der Natur kann das Bor so wenig wie das Silicium zeigen, welche chemischen Fähigkeiten in ihm schlummern, und muß sich damit begnügen, in der nüchternen Rolle der Borsäure und der Borate aufzutreten. Für die Erforschung des Wesens chemischer Bindung und der Zusammenhänge zwischen Atom- und chemischen Eigenschaften dürfte aber gerade diese »latente« Bor-Chemie bedeutungsvoll werden. Ist doch das Atom des Bors nächst denjenigen des Wasserstoffes und des Heliums das einfachste Nichtmetall-Atom.

Die Bor-Chemie gibt manche Rätsel auf. In vielem weicht sie von der Chemie der übrigen Elemente ab. Da kein Borwasserstoff mit einem Boratom im Molekül existiert, kann man nicht einmal entscheiden, wie groß eigentlich die Wasserstoff-Höchstwertigkeit des Bors ist. Nach der augenblicklich bevorzugten Auffassung vom Bau des Boratoms (3 »Valenz-Elektronen«<sup>1)</sup>) und nach der »Abeeg-Bodländer-schen Regel« (Wasserstoff-Höchstwertigkeit + Sauerstoff-Höchstwertigkeit<sup>2)</sup>) = 8) sollte man erwarten, daß sie 5 sei. Diese Höhe erreicht sie sicher nicht. — Es muß auch auffallen, daß beim Bor die Hydride und die Alkylide im Verbindungstypus ( $B_2H_6$ ;  $B(CH_3)_2$ ) ver-

<sup>1)</sup> Die imstande sein sollten, noch 5 Elektronen aufzunehmen, um die stabile 8-Elektronen-Gruppe zu bilden.

<sup>2)</sup> Beim Bor wohl 3. Das Vorkommen höherer Wertigkeit kann nicht als erwiesen gelten, vergl. 47, 3146.

schieden sind, während sie doch bei allen anderen Elementen darin übereinstimmen. Vielleicht bildet der Wasserstoff in den einfachsten Borhydriden den elektronegativen Molekül-Bestandteil, wie man dies z. B. beim Lithiumhydrid<sup>1)</sup> anzunehmen hat. Die leichte Abspaltung des Wasserstoffes bei Einwirkung von Wasser stände damit in Einklang.

Die Chemie des Bors zeigt besonders deutlich, wie wenig befriedigend unsere theoretischen Vorstellungen von Valenz, Wertigkeit u. dergl. noch sind und daß die Übertragung der dem Boden der organischen Chemie entsprossenen Anschauungen auf die übrigen Elemente nicht nur bei »Komplexverbindungen«, sondern auch bei »Valenzverbindungen« unmöglich ist.

Überschaut man, im Besitze des tieferen Einblickes in die Silicium- und Bor-Chemie, die Gesamtheit der Elemente, so springt die besondere chemische Ähnlichkeit des Kohlenstoffes mit seinen drei Nachbar-elementen in die Augen. Die Chemie des Bors, des Siliciums, des Stickstoffs: Jede in ihrer Art ein verzerrtes — und vereinfachtes — Abbild der Kohlenstoff-Chemie. Im Kohlenstoff sind die chemischen Fähigkeiten seiner Nachbarn gleichsam in einem Brennpunkte zu so harmonischer Vollendung verbunden und verstärkt, daß man bekanntlich lange geglaubt hat, den Reichtum seiner chemischen Wandlungen nur durch besondere geheimnisvolle Kräfte erklären zu können.

---

<sup>1)</sup> Vergl. Nernst, *El. Ch. Z.* 26, 323 und 493 [1920].