

**111. Alfred Stock und Ernst Kuss: Borwasserstoffe, VI.<sup>1)</sup>:  
Die einfachsten Borhydride.**

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut f. Chemie.]

(Eingegangen am 6. Februar 1923.)

Diese Mitteilung knüpft an unsere vor 10 Jahren veröffentlichte erste Arbeit über die Borwasserstoffe (I) an. Damals zeigten wir, daß sich beim Zersetzen des sog. Magnesiumborides, des Reaktionsproduktes von Bortrioxyd und Magnesium, neben Wasserstoff und anderen Substanzen sehr kleine Mengen von Borhydriden bilden. Das flüchtigste von ihnen erwies sich als  $B_4H_{10}$ . Daneben schien noch ein zweites leichtflüchtiges aufzutreten, dem wir auf Grund einer vorläufigen, mit wenigen Zentigrammen Material vorgenommenen Untersuchung unter Vorbehalt die Formel  $B_6H_{12}$  zuschrieben (wie wir jetzt wissen, war es ein Gemisch von  $B_4H_{10}$ ,  $B_5H_9$ ,  $B_6H_{10}$  und Siliciumhydriden). Aus  $B_4H_{10}$  gewannen wir weiterhin (II, III) durch Erhitzen das überhaupt einfachste und flüchtigste Borhydrid  $B_2H_6$ .

Das käufliche Magnesium und das daraus dargestellte »Magnesiumborid« enthalten immer Silicium in Form von Magnesiumsilicid. Deshalb mengen sich den bei der Einwirkung von Säuren entstehenden Gasen Siliciumhydride bei. Ein Teil von diesen ähnelt den Borhydriden im chemischen und physikalischen Verhalten so sehr, daß die Trennung, welche sich nur auf die geringfügigen Unterschiede in der Flüchtigkeit stützen kann, die größten Schwierigkeiten bereitet. Als wir uns damals zuerst mit den Borhydriden beschäftigten, war,  $SiH_4$  ausgenommen, über die Siliciumhydride noch nichts Genaueres bekannt. Wir mußten darum zunächst diese untersuchen. Hierüber haben wir wiederholt berichtet.

Abgesehen von der Kenntnis der Siliciumhydride, halfen uns jetzt auch andere Umstände weiter als früher: Die bei den Silicium-Arbeiten gesammelten experimentellen Erfahrungen, die Ausarbeitung des »Vakuum-Verfahrens«, das Luft, Feuchtigkeit und Fett ausschließt, ermöglichten eine bessere Handhabung der gegen die genannten Einflüsse überaus empfindlichen Borhydride. Als besonders vorteilhaft für die Isolierung und Reinigung der flüchtigen Substanzen erwies sich die Anwendung der fraktionierten Kondensation<sup>2)</sup> an Stelle der fraktionierten Destillation. Die tensions-thermometrische Messung der niedrigen Temperaturen erlaubte, die physikalischen Konstanten genauer zu bestimmen<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> I.: Stock und Massenez, B. 45, 3539 [1912]; II.: Stock und Friederici, B. 46, 1959 [1913]; III.: Stock, Friederici und Prieß, B. 46, 3353 [1913]; IV.: Stock und Kuß, B. 47, 810 [1914]; V.: Stock, Kuß und Prieß, B. 47, 3115 [1914]; als I., II. usw. zitiert. — Ein Überblick über die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit wurde in dem kürzlich vor der Gesellschaft gehaltenen Vortrage über die Bor- und Silicium-Chemie gegeben (B. 54 (A), 142 [1921]). In ihm findet sich auch eine zusammenfassende Beschreibung des »Vakuum-Verfahrens«, das wir auch bei diesen Untersuchungen anwendeten und hier als bekannt voraussetzen.

<sup>2)</sup> vergl. B. 54, 745 [1921].

<sup>3)</sup> Bei der Nachprüfung von Temperaturzahlen, die wir früher mit geeichten Alkohol-, Pentan- und Widerstands-Thermometern sorgfältig gemessen hatten, erfuhren wir immer wieder, wie viel zuverlässiger im chemischen Laboratorium die Tensions-Thermometer arbeiten; es ergaben sich häufig Unterschiede von

## 1. Die analytische Bestimmung des Bors.

Das Bor wurde mit nicht zu verd. Salpetersäure (Rückflußkühlung zur Vermeidung von Verlusten durch Verdampfen von Borsäure) zu Borsäure oxydiert. Diese bestimmten wir durch Titration mit Barytlaugé unter Zugeben von Mannit<sup>4)</sup>: Die zunächst alkalisch gemachte Lösung wurde mit Salzsäure oder, bei Gegenwart von Nitrat, mit Salpetersäure neutralisiert (Prüfung mit Lackmuspapier; Flüssigkeitsvolumen möglichst klein gehalten), zur Vertreibung des Kohlendioxydes  $\frac{1}{4}$  Stde. am Rückflußkühler gekocht, mit Eis gekühlt, mit überschüssiger Kaliumjodid-Kaliumjodat-Lösung versetzt; freies Jod mit  $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfat-Lösung genau entfernt; nach Zusetzen von 3 Tropfen Phenol-phthalein-Lösung mit Barytlaugé bis zur Rotfärbung titriert, Mannit zugegeben, wieder Barytlaugé bis zur Rötung zugesetzt usw. Im Hinblick auf die neuesten Bestimmungen des Atomgewichtes des Bors<sup>5)</sup> setzen wir im folgenden bei allen Berechnungen  $B = 10.8$ .

## 2. Die Darstellung des sogenannten Magnesiumborides.

Die Scheidung der Borhydride von den begleitenden Siliciumhydriden verkleinerte die Ausbeute an ersteren erheblich. Schon ein geringer Silicidgehalt des »Magnesiumborides« wirkte sehr störend, weil bei der Zersetzung durch Säure das Silicium größtenteils in Siliciumhydride übergeht, während sich Borhydride immer nur in äußerst kleiner Menge bilden. Man mußte deshalb möglichst silicium-freies oder silicium-armes Ausgangsmaterial verwenden.

Leider gelang es uns nicht, Magnesium zu bekommen, dessen Siliciumgehalt wesentlich unter  $0.1\%$  herunterging. Wir benutzten Magnesiumpulver »FF 20«, für dessen Überlassung wir der Chem. Fabrik Griesheim-Elektron zu Dank verpflichtet sind. — Durch das Entgegenkommen der Chem. Fabrik E. Merck, der wir ebenfalls bestens danken, stand uns ein unter Vermeidung von Silicat-Apparaturen feinst gepulvertes Bortrioxyd-Präparat (»Borsäure für Analyse, silicium-frei«) mit nur  $0.01\%$  Silicium zur Verfügung. Eine kleine Verunreinigung durch Eisen war für unsere Versuche belanglos. Nicht unerheblicher Wassergehalt setzte die Ausbeuten an Borid und Borhydriden wohl herab, mußte aber in Kauf genommen werden, weil nachträgliche Entwässerung des gepulverten Oxydes nicht angängig war. Das von uns früher benutzte gewöhnliche Bortrioxyd des Handels enthält viel mehr Silicium (als Kieselsäure und Silicat).

Bei der Darstellung des »Magnesiumborides« folgten wir im allgemeinen der früher gegebenen Vorschrift. Das Mischungsverhältnis von Bortrioxyd und Magnesium war so zu wählen, daß die Reaktion unter Erglühen der Masse, doch ohne besondere Heftigkeit erfolgte. Es hing außer von der Reinheit der Präparate von der Feinheit der Pulver ab und mußte ausprobiert werden. Wir benutzten zeitweise 1 Tl. Bortrioxyd auf 2.8 Tle. Magnesium, später auch wieder wie früher 1:3.0.

Je 10 g Mischung wurden in einem 50-ccm-Eisentiegel erhitzt, dessen randloser Deckel<sup>6)</sup> das hart eingelötete Wasserstoff-Zuleitungsrohr trug.

mehr als einem Grad. Wir empfehlen sehr, dort, wo man viele Mühe auf die Reindarstellung der Substanzen verwendet, auch die weitere kleine Arbeit nicht zu scheuen, welche die Herstellung eines Tensions-Thermometers verlangt (vergl. B. 54, 1119 [1921]).

<sup>4)</sup> Stock, C. r. 130, 516 [1900].    <sup>5)</sup> vergl. Stock und Kuß, B. 56, 314 [1923].

<sup>6)</sup> Nimmt man einen Deckel mit Rand, so kondensiert sich an diesem Magnesium und klebt Tiegel und Deckel aneinander.

Wir wärmten den Tiegel  $1\frac{1}{2}$  Min. mit großer, etwas leuchtender Gebläseflamme vor, erhitzten ihn an einer Stelle mit kleiner Stichflamme bis zum Eintreten der Glüherscheinung und kühlten ihn sogleich durch einen kräftigen Luftstrom ab.

### 3. Die Zersetzung des »Magnesiumborides« durch Salzsäure.

Das Ergebnis vieler sorgfältiger Versuche über die Beeinflussung der Borhydrid-Ausbeute durch die Versuchsbedingungen läßt sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Die günstigste Reaktionstemperatur ist  $40^{\circ}$  bis höchstens  $50^{\circ}$ . Dabei erfolgt kein störendes Schäumen mehr und noch keine allzu schnelle hydrolytische Zerstörung der Borhydride.

2. An der Reaktionsstelle muß Säure-Überschuß vorhanden sein, wenn die Ausbeute nicht stark leiden soll. Es ist darum, wie wir schon früher feststellten, durchaus nötig, das »Borid« in die Säure einzutragen. Auch günstigstenfalls aber überstieg die Borhydrid-Ausbeute einen gewissen, absolut sehr kleinen Grenzwert nicht, z. B. auch nicht, als wir das »Borid« in dauernd strömende Säure fallen ließen. Verwendet man über 10-proz. Salzsäure, so enthält das entwickelte Gas so viel Chlorwasserstoff, daß er nur unter merklicher Beeinträchtigung der Hydrid-Ausbeute zu entfernen ist.

3. Bei Beachtung von 1 und 2 beeinflußt die Schnelligkeit, mit welcher das »Borid« zersetzt wird, die Ausbeute verhältnismäßig wenig.

Um die erforderlichen Mengen Borhydrid zu erhalten, mußten wir viel »Borid« zersetzen: Für die vorliegende Untersuchung 2 kg, für die Gewinnung des reinen  $B_2H_6$ , mit dem wir das Atomgewicht des Bors bestimmten<sup>7)</sup>, sogar 5 kg. Da in der Stunde höchstens 100 g »Borid« zersetzt werden konnten, erstreckte sich diese Operation über Wochen. Es bedurfte dafür einer zuverlässigen mechanischen Vorrichtung, welche das »Borid« gleichmäßig in die Säure eintrug. Im Prinzip lehnte sie sich an die von uns bei der Darstellung der Siliciumhydride benutzte Apparatur<sup>8)</sup> an: Ein über der Salzsäure endendes feststehendes Rohr war von einem das »Borid« enthaltenden zylindrischen Gefäß umgeben, welches unter gleichzeitiger Drehung allmählich gehoben wurde, so daß die oberste Schicht des Borides stetig in das Rohr hineinglitt.

Die etwas schematisierte Abbildung 1 zeigt die wesentlichen Teile des Apparates:

A ist ein Stahlrohr (10 mm weit, 30 cm lang), durch welches das »Borid« in die Säure fällt; B der Gaszylinder (6 cm weit, 22 cm hoch) mit dem »Borid« C. B trägt unten die aufgekittete Kappe D mit der Quecksilber-Dichtung E (Quecksilber zwischen den beiden Filzplatten F und im Trichterchen G), oben die mit einem Gummiring gedichtete Kappe H. An dieser befindet sich ein in der Zeichnung weggelassenes, durch einen kleinen Motor bewegtes Zahnrad- und Scheibenge triebe, welches gestattet, den Zylinder mit gleichbleibender Schnelligkeit zu drehen (minütlich eine Drehung) und ihn gleichzeitig, und zwar mit regulierbarer Geschwindigkeit, langsam zu heben. Die beiden schrägen Flügel I am oberen Ende des Rohres A streichen das »Borid« in dem Maße, in welchem sich Zylinder und »Borid« heben, in das Rohr hinein ab. Der Hub von B ist mittels des Vorgeleges oder durch die Geschwindigkeit des Motors so zu regeln, daß die Einwerfzeit für eine Füllung »Borid« (100–150 g) zwischen  $\frac{1}{2}$  und 10 Stdn. verändert werden kann. Bei unseren endgültigen Versuchen betrug sie etwa  $1\frac{1}{3}$  Stdn. Das Borid fiel so gleichmäßig

<sup>7)</sup> Stock und Kuß, B. 56, 314 [1923].

<sup>8)</sup> Stock und Somieski, B. 49, 119 [1916].

in die Säure, daß sich das Gas während der ganzen Dauer der Zersetzung in völlig gleich bleibendem Strome entwickelte.

Das untere Ende von A ist durch den Glas-Vorstoß K mit dem Halse L (5 cm, an der Mündung  $3\frac{1}{2}$  cm weit, 15 cm lang) des Säurekolbens verbunden. K trägt den verschiebbaren Glasstab M, der dazu bestimmt ist, durch das herabfallende »Borid« verursachte Verstopfungen am unteren Ende von K zu beseitigen<sup>9)</sup>. Einige cm über dem unteren Ende des Rohres A befindet sich das Ansatzrohr N, welches sich in das enge, in A liegende Rohr O fortsetzt. Von N aus wird trockner Wasserstoff eingeleitet, der das »Borid« vor Feuchtigkeit schützt und das Ansetzen der im Säurekolben hochgeschleuderten Säuretröpfchen am unteren Ende von K verhindert.

Der Säurekolben ( $7\frac{1}{2}$  l Inhalt; mit 5 l 10-proz. Salzsäure beschickt) trug neben seinem Halse zwei Tuben. In einem steckten ein Thermometer, das bis in die Säure hineinragte, und ein zum Einleiten von Wasserstoff dienendes Rohr, dessen unteres, nach oben gebogenes Ende so lag, daß der Wasserstoff in der Mitte der Säure aufstieg, diese an der Einfallstelle des »Borides« immer erneuerte und den hier entstehenden leichten Schaum beseitigte. Durch den anderen Tubus führte ein 8 mm weites Ableitungsröhr für die entwickelten Gase; es war in seinem ersten, aufwärts gerichteten Stücke von einem 20 cm langen Rückflußkühler umgeben, in welchem das Gas vom größten Teile des mitgenommenen Wasserdampfes befreit wurde. Auch der Kolbenhals wurde durch eine wasser-durchflossene Bleischlange gekühlt.

Den Wasserstoff, der vor und während der Gasentwicklung durch die Apparatur strömte, leiteten wir, um ihn von Sauerstoff zu befreien, über erhitzten Platin-Asbest und zur Trocknung durch flüssige Luft. Er ging teils durch die Säure, teils durch den Einwerfapparat.

Die Säure erwärmte sich infolge der Reaktion schnell. Ihre Temperatur wurde durch äußere Kühlung auf 40–50° gehalten.

Die Reaktionsgase durchstrichen nach dem erwähnten Rückflußkühler drei Waschflaschen mit Wasser und je einen Trockenturm mit Calciumchlorid und mit Phosphorpentoxyd, ehe sie in zwei geräumige, in flüssiger Luft gekühlte U-Rohre eintraten, in welchen sie sich bis auf den Wasserstoff und Spuren  $\text{SiH}_4$  kondensierten. Diese entwichen bei kleinem Überdruck unter Quecksilber in die Luft.

Im ersten Trockenturm über dem Calciumchlorid befand sich ein Wattebausch, der mitgerissene Wassertröpfchen zurückhielt und dadurch eine sonst in der obersten, zerfließenden Calciumchlorid-Schicht auftretende starke Zersetzung der Borhydride verhütete.

#### 4. Die Verarbeitung des Rohkondensates.

Die Vakuum-Apparatur war zu einem Ringsystem gestaltet, so daß viele Verbindungsmöglichkeiten zwischen den einzelnen Teilen bestanden; sie ist in der hier benutzten Form in unserer bereits erwähnten zusammenfassenden Mitteilung<sup>10)</sup> abgebildet. Die selbsttätige Quecksilber-Luftpumpe

<sup>9)</sup> Solche Verstopfungen kamen nicht mehr vor, nachdem für K eine zweckmäßige Form (vergl. die Zeichnung) gefunden war; ohne den Vorstoß K traten sie häufig auf.

<sup>10)</sup> B. 54 (A), 146 [1921].

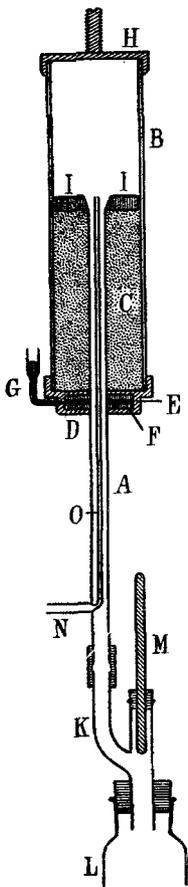


Fig. 1.

wurde elektrisch erwärmt, so daß das Quecksilber etwa  $30^{\circ}$  warm war und auch das bei  $18^{\circ}$  siedende  $B_4H_{10}$  als Gas abgepumpt werden konnte.

Zur Trennung und Reinigung der Stoffe diente möglichst die fraktionierte Kondensation (Destillationsgut dabei dauernd geschüttelt), zur Temperatur-Bestimmung das Tensions-Thermometer, zur Wägung das Wäagegefäß mit Quecksilber-Abschluß, zur Überführung von Substanzen aus Einschlußrohren in die Vakuum-Apparatur der Vakuum-Rohröffner.

Alle Präparate wurden, um Zersetzungen zu vermeiden, dauernd in flüssiger Luft aufbewahrt, bis sie zur Verarbeitung gelangten<sup>11)</sup>. Zwei unsere Apparatur größtenteils zerstörende Explosionen, welche sich ereigneten, als infolge Springens von Glasteilen Luft in den Apparat drang, der (noch siliciumhydrid-haltige) Hydrid-Vorrat sich entzündete und mit der (alten, sauerstoff-reichen) flüssigen Luft reagierte, veranlaßten uns, später größere Hydridmengen nur abseits der übrigen Apparatur, durch Schutzbleche getrennt, aufzuheben.

Auf experimentelle und analytische<sup>12)</sup> Einzelheiten soll im Folgenden nur ausnahmsweise eingegangen werden. Da uns die — fast durchweg höchst zersetzlichen — Substanzen nur in so kleinen Mengen zu Gebote standen, verursachte die Untersuchung oft Schwierigkeiten, welche die kurze Darstellung kaum ahnen läßt.

Alle Gasvolumina sind auf  $0^{\circ}$  und 760 mm Druck reduziert;  $\%$  bedeutet bei Gasen immer Vol.-Proz. Zur Erleichterung stöchiometrischer Vergleichung werden auch die Mengen nichtgasförmiger Substanzen öfters in »ccm Normalgas« angegeben.

Wir führten das aus 2 kg »Borid« erhaltene »Rohkondensat«, dessen Volumen (flüssig) 6—7 ccm betrug, in die Vakuum-Apparatur über, wobei kristallinisches  $B_{10}H_{14}$  (III, 3359) zurückblieb. Langsames Destillieren mit fraktionierter Kondensation zerlegte das erste Kondensat: Destillationsgefäß (D) in 7—8 Stdn. von  $-150^{\circ}$  auf  $-30^{\circ}$  gebracht (besonders langsame Temperatursteigerung — in 5 Stdn. — zwischen  $-100^{\circ}$  und  $-80^{\circ}$ ); Vorlagen: I. —  $60^{\circ}$ , II. —  $95^{\circ}$ , III. —  $120^{\circ}$ , IV. —  $140^{\circ}$ , V. —  $160^{\circ}$ , VI. flüssige Luft. Nach Beendigung der Fraktionierung befanden sich der Hauptsache nach in D:  $B_4H_{10}$ ,  $B_{10}H_{14}$  und höhere Siliciumhydride, I:  $B_6H_{10}$  und  $Si_4H_{10}$ , II:  $B_5H_9$ ,  $Si_3H_8$  und wenig  $B_4H_{10}$ , III:  $B_4H_{10}$ , etwas  $Si_3H_8$  und  $Si_2H_6$  nebst Spuren  $H_2S$ , IV:  $Si_2H_6$ ,  $H_2S$  und wenig  $B_4H_{10}$ , V:  $H_2S$ ,  $CO_2$  und Spuren  $PH_3$ , VI:  $SiH_4$  und wenig  $CO_2$ .

Sorgfältige Prüfung ergab, daß flüchtigere Borhydride als  $B_4H_{10}$  nicht vorhanden waren. Im »Rohgase« war kein  $B_2H_6$ ; von einem Mono- oder Triboran konnten wir nicht die geringste Spur finden.

Der Wasserstoff, welcher beim ersten Kondensieren des Rohgases die Vorlagen verließ, führte außer den Spuren  $SiH_4$  etwas Borhydrid mit sich.

<sup>11)</sup> Für die Dauerkühlung bewährten sich zylindrische, 7 cm weite, 20 cm tiefe, etwa  $\frac{1}{2}$  l fassende Vakuum-Gefäße (besonders in der leichten, verkupferten Ausführung der Chemischen Werke vorm. Auer-Gesellschaft, denen wir für die Unterstützung unserer Arbeiten bestens danken) mit verengtem Halse ( $2\frac{1}{2}$  cm Öffnung). Ein auf diesen mittels eines kurzen dünnwandigen Gummischlauches aufgesetztes, 5 cm hohes, 4 cm weites Glasrohr verbundene, daß sich zwischen dem Halse des Vakuum-Gefäßes und dem gekühlten Gefäße Eis setzte und daß die Gefäße aneinander festfroren. Die einfache Vorrichtung war besonders im Sommer bei feuchter Luft unentbehrlich. Flüssige Luft hielt sich in einem solchen Gefäße 3 Tage.

<sup>12)</sup> Auch diese sind den früheren Veröffentlichungen zu entnehmen.

Es handelte sich dabei aber nur um »Flugstaub« höherer Hydride; ein auf der Temperatur der flüssigen Luft gehaltenes Watterfilter machte das Gas borhydrid-frei. Wir benutzten bei dieser Gelegenheit die folgende, auch sonst von uns angewendete empfindliche Reaktion:

Die an und für sich recht scharfe Geruchsprobe versagt bei Anwesenheit anderer riechender Stoffe. Funken des Wasserstoffes (am besten einige Millimeter langer Funke zwischen einem Platindraht und der das Gas absperrenden blanken Quecksilberfläche) läßt noch  $\frac{1}{50}$  Vol.-Proz. Borhydrid an der Bildung eines Beschlages erkennen, erlaubt aber keine Unterscheidung von Bor- und Siliciumhydrid. Einen zugleich empfindlichen und charakteristischen Nachweis ermöglicht die intensiv grüne Lichterscheinung, welche zu beobachten ist, wenn man borhydrid-haltigen Wasserstoff mit Sauerstoff im verdunkelten Raum zur Explosion bringt; wenige cmm Borhydrid in 10 ccm Wasserstoff sind dadurch, auch bei Gegenwart von Siliciumhydrid, aufs deutlichste zu erkennen. Ist nur Siliciumhydrid zugegen, so tritt rein weißes Licht auf.

Die vereinigten Kondensate IV, V und VI (ca. 300 ccm, gasförmig) erwiesen sich als eine Mischung von etwa 10%  $\text{SiH}_4$ , 50%  $\text{CO}_2$  (Carbonatgehalt des »Magnesiumborides«), 35%  $\text{H}_2\text{S}$  (durch Geruch als CuS und  $\text{BaSO}_4$  nachgewiesen; etwas Sulfid (0,008% Schwefel) im Magnesium), 5%  $\text{Si}_2\text{H}_6$  und Spuren  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  und  $\text{PH}_3$ . Die Kondensate II und III wurden ebenfalls vereinigt. Aus ihnen isolierten wir das  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  (Abschnitt 5) durch fraktionierte Kondensation: Destillationsgefäß (D): —110° bis —90°; erste Vorlage (I): —120°, zweite Vorlage (II): flüssige Luft (—185°)<sup>13)</sup>. II enthielt  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  mit ca. 30%  $\text{Si}_2\text{H}_6$  (zusammen 38 ccm), I im wesentlichen  $\text{B}_4\text{H}_{10}$ , das durch 3-malige Wiederholung der fraktionierten Kondensation (Vorläufe verworfen; Rückstände vereinigt und mit den entsprechenden früheren Kondensaten zur Gewinnung von  $\text{B}_5\text{H}_9$  und  $\text{B}_6\text{H}_{10}$  verwendet) weiter gereinigt wurde. Die Aufarbeitung der weniger flüchtigen Kondensate und Rückstände wird in den Abschnitten » $\text{B}_5\text{H}_9$ « und » $\text{B}_6\text{H}_{10}$ « beschrieben.

##### 5. $\text{B}_4\text{H}_{10}$ .

Das Roh- $\text{B}_4\text{H}_{10}$  prüften wir durch fraktionierte Destillation und Tensionsmessungen auf Reinheit: Badtemperatur von —100° bis —95° steigend; 36 anfangs kleine (0,05 ccm), später größere (0,3 ccm) Fraktionen in je 5—30 Min. abdestilliert; Tensionsmessung bei —40° (Tension des reinen  $\text{B}_4\text{H}_{10}$ : 54 mm). Die Tension betrug bei der ersten Fraktion 92 mm, bei der zweiten 74 mm und fiel bei den nächsten schnell auf 54 mm, um diesen Wert bis zur vorletzten beizubehalten. Die ersten Fraktionen enthielten noch eine erhebliche Menge (10%)  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ; die mittelsten waren praktisch silicium-frei; in den letzten befand sich wieder etwas Siliciumhydrid ( $\text{Si}_3\text{H}_8$ ). Nur die Mittelfractionen benutzten wir für die weitere Untersuchung und für die Bestimmung der Konstanten des  $\text{B}_4\text{H}_{10}$ .

Wirklich reines  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  ist wegen seiner Zersetzlichkeit und wegen der Schwierigkeiten bei der Abtrennung der Siliciumhydride schwer zu bekommen. Wie die Vergleichung der jetzt und der früher gefundenen Konstanten ergab, war auch unser damaliges, in einfachen Apparaturen (Fetthöhne) dargestelltes Präparat keineswegs ganz rein.

<sup>13)</sup> Zur Abkürzung soll künftig folgendes Schema gebraucht werden. D. —110° bis —90° → I, —120°, II, —185°. —185° bedeute immer: Kühlung mit flüssiger Luft.

Mit noch größerem Aufwande an Material (5 kg »Magnesiumborid«) stellen wir später für die schon erwähnte Atomgewichtsbestimmung  $B_4H_{10}$  her. Wir erhielten dabei ca. 2l eines Präparates, dessen Siliciumhydrid-Gehalt im ganzen höchstens  $\frac{1}{10}\%$  betrug. Aus ihm ließ sich verhältnismäßig leicht völlig reines  $B_2H_6$  gewinnen.

Schmelzpunkt des  $B_4H_{10}$ : I.  $-120.0^\circ$ , II. (anderes Präparat)  $-119.7^\circ$ .

Tensionen (Die mit \* bezeichneten sind an einer anderen Fraktion bestimmt):

$-113.2^\circ$	$-107.9^\circ$	$-98.0^\circ$	$-91.1^\circ$	$-89.6^\circ$	$-86.3^\circ$	$-77.8^\circ$	$-75.1^\circ$	$-72.3^\circ$	$-70.2^\circ$	$-66.0^\circ$
0.2	0.4	0.8	1.0	1.3*	1.9	3.2	4.0*	5.0	5.9*	8.5 mm
$-63.2^\circ$	$-57.4^\circ$	$-53.3^\circ$	$-52.2^\circ$	$-46.7^\circ$	$-43.8^\circ$	$-39.2^\circ$	$-36.8^\circ$	$-33.7^\circ$	$-28.7^\circ$	
10.8*	16.7	22.2*	24.2	34.4	41.4*	55	64*	76	101 mm	
$-27.5^\circ$	$-21.4^\circ$	$-16.1^\circ$	$-10.6^\circ$	$-6.5^\circ$	$-2.0^\circ$	0 <sup>0</sup>	+ 4.9 <sup>0</sup>	+10.0 <sup>0</sup>	+15.1 <sup>0</sup>	+17.6 <sup>0</sup>
108 $\frac{1}{2}$	150	188	247	295	369	388	469	572	697	755 mm.

Wegen der schon unterhalb  $0^\circ$  sehr merklichen Selbstzersetzung des Hydrides waren die Tensionen schwer ganz zuverlässig zu ermitteln. Daß die obigen Zahlen trotzdem der Wahrheit sehr nahe kommen, bewies folgender Versuch: Wir zerlegten möglichst reines  $B_4H_{10}$  durch fraktionierte Destillation bei  $-90^\circ$  schnell in drei Fraktionen und maßen an ihnen sofort die  $0^\circ$ -Tensionen. Diese betragen  $387\frac{1}{2}$ , 387, 386 mm, stimmten also untereinander und mit dem Werte der Tabelle befriedigend überein.

Der Siedepunkt des  $B_4H_{10}$  unter Atmosphärendruck liegt bei  $+18^\circ$ , zu hoch, als daß sich das Hydrid in der Quecksilberwanne noch als Gas aus einem Gefäß in ein anderes umfüllen ließ; beim Untertauchen der Gefäße verflüssigte es sich bereits. Um es aus der Vakuum-Apparatur in Gasform abpumpen zu können, mußten wir das Quecksilber der Pumpe erwärmen.

Flüssigkeitsdichte: Bei  $-70^\circ$  0.59 (0.72 ccm wogen 0.4263 g); bei  $-35^\circ$  0.56 (0.53 ccm; 0.2955 g).

Gasdichte: I. 364.8 ccm ( $18.5^\circ$ ; 52 mm) = 23.4 ccm ( $0^\circ$ ; 760 mm) wogen 0.0361 g; 1 ccm: 2.40 mg (ber. 2.377 mg); Dichte (D): 26.7 (ber. 26.4); Molekulargewicht (M): 53.8 (ber. 53.3). II. 380.9 ccm ( $17.0^\circ$ ; 263 mm) = 124.0 ccm ( $0^\circ$ ; 760 mm) wogen 0.3020 g; 1 ccm: 2.41 mg; D: 27.1; M: 54.5.

Beim Aufbewahren entstand Wasserstoff; zugleich stieg die Dichte des in flüssiger Luft kondensierbaren Restes: Präparat I zeigte nach einiger Zeit die Dichte 27.4.

Analysen: Wir zerlegten  $B_4H_{10}$  durch Erhitzen in Bor und Wasserstoff. Dieser wurde gemessen, jenes gewogen und nach Oxydation mit Salpetersäure als Borsäure titrimetrisch bestimmt. Das Verfahren diente auch zur Analyse der übrigen Hydride und sei darum beschrieben.

Apparatur (Abbildung 2): Quarzrohr A (10 mm weit, 35 cm lang,  $1\frac{1}{2}$  mm stark) war auf der einen ausgezogenen Seite durch eine mit Marineleim (Wasserkühlung) gedichtete Kappe mit Schwimmerventil B, Kondensationsrohr C, Ventil D und der Quecksilberpumpe, auf der anderen Seite durch eine ebenfalls mit Marineleim befestigte Kappe mit Gefäß E und Manometer F verbunden. G war ein verschiebbares einfaches, mit Gas zu heizendes Nickelöfchen (Nickelrohr von 1.5 cm Weite, 4 mm Wandstärke, 10 cm Länge). Ein um A spiralförmig gewundener dünner Platindraht verhütete die Berührung zwischen Quarz und Nickel. Die wasser-durchflossene Bleischlange H ließ sich auf A verschieben<sup>14)</sup>

14) Bei der Analyse befand sie sich einige cm vor dem Nickelrohr. Sie sollte das Zurückdestillieren der beim Erhitzen des Hydrides in kleiner Menge zunächst entstehenden flüchtigen Zersetzungsprodukte verhindern. Der an der gekühlten Stelle gebildete dünne Beschlag wurde nachträglich durch Verschieben des heißen Rohres auch noch zu Bor und Wasserstoff zersetzt.

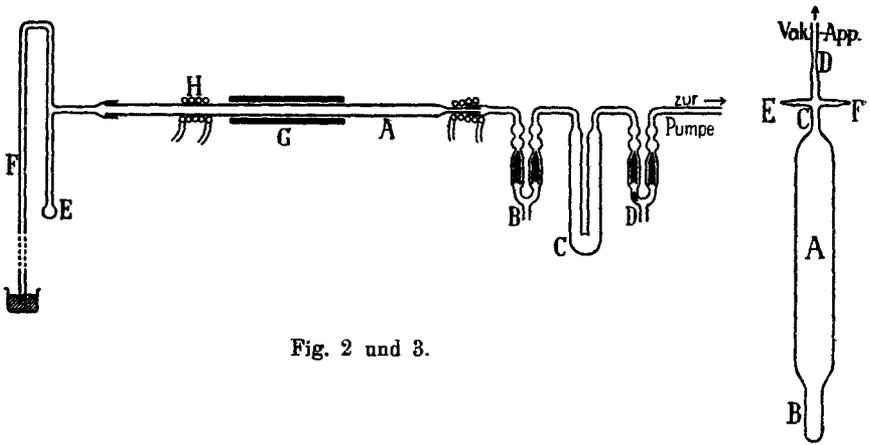


Fig. 2 und 3.

Verfahren: Quarzrohr nebst einem Uhrglas gewogen. Gewogene Menge Hydrid aus der Vakuum-Apparatur nach E destilliert und zunächst in flüssiger Luft gekühlt. Ofchen G auf  $700\text{--}800^\circ$  erhitzt; Vorlage C mit flüssiger Luft gekühlt. Hydrid so weit erwärmt, bis es ca. 2 mm Tension bekam (hier auf  $-85^\circ$ ). Ventil B teilweise geschlossen, so daß das hindurchgehende Gas einen Quecksilberdruck von ca. 1 mm zu überwinden hatte. Das Hydrid verdampfte nun allmählich, sein Dampf zerfiel im Ofchen, und zwar schon fast ganz in dessen Anfang, in Bor und Wasserstoff; letzterer wurde dauernd abgepumpt (ca. 1.5 ccm bei jedem Pumpenhub). Etwa viertelstündlich schoben wir das Ofchen um einigè mm nach E hin; dies war wichtig, weil sich sonst am Anfange des erhitzten Teiles ein zu dicker Bor-Ring bildete, welcher später beim Abkühlen das Quarzrohr zerriß. Die Verbindung zwischen Bor und Quarz war sehr innig, weil beide an der Berührungsfläche etwas miteinander reagierten. Die Gasentwicklung erfolgte bis zum Schluß ganz gleichmäßig, ein Zeichen für die gleichbleibende Tension und die Einheitlichkeit des analysierten Hydrides. Der Wasserstoff wurde gemessen und durch Funken und Explodieren mit Sauerstoff auf Reinheit geprüft (das Ausbleiben der grünen Lichterscheinung bewies die völlige Abwesenheit von Borhydrid). Im Quarzrohr hinter A und in Vorlage C kondensierte sich nichts, d. h. das aus dem Ofchen herauskommende Gas bestand aus reinem Wasserstoff. Nachdem alles Hydrid verschwunden und die Analyse, zuletzt bei ganz geöffnetem Ventil B, beendet war, schoben wir das Ofchen, ehe wir die Flammen löschten, noch für einige Zeit um mehrere cm nach E hin, um auch den Beschlag, welcher sich vor dem Ofchen ansetzte und im Gegensatz zu demjenigen an den heißeren Stellen etwas Wasserstoff enthielt, quantitativ in Bor und Wasserstoff zu zersetzen.

Beim Erkalten sprangen von der Quarzwandung Borsplitterchen ab, oft mit großer Heftigkeit. Um sie zurückzuhalten, war Rohr A rechts verjüngt; soust flogen sie bis in das Ventil C. Nach dem Erkalten der Apparatur wurde in diese trockne Luft mit besonderer Vorsicht (wegen der leichten Borsplitter!) eingelassen. Quarzrohr abgenommen, vom Marineleim befreit (Erwärmen, Abwischen mit Filtrierpapier, Nachwaschen mit Benzol), mit Alkohol gereinigt und gewogen (darunter das vorher mitgewogene Uhrglas zum Sammeln der herausfallenden Borteilchen). Da der Quarz mit dem Bor in der Hitze reagierte und wir dasselbe Rohr wiederholt benutzen mußten, verringerte sich die Genauigkeit bei den späteren Analysen etwas.

Nach dem Wägen des Bors lösten wir dieses in 10-proz. Salpetersäure. Das Quarzrohr stand dabei in einem weiteren langen Rohre aus Jenaer Glas, das im unteren Teile auf dem Wasserbade erwärmt und oben durch eine Bleischlange gekühlt wurde. Diese Rückflußkühlung verhinderte Verluste an Borsäure. Das Bor

mußte mit flüssiger Säure in Berührung sein, um sich schnell zu lösen. Indem wir ein engeres, unten geschlossenes Glasrohr in das Quarzrohr stellten, kamen wir mit verhältnismäßig wenig Säure (15 ccm) aus, was im Hinblick auf die kleine Volumina verlangende Titration erwünscht war. Meist erfolgte die Lösung in einigen Stunden.

55.0 mg  $B_4H_{10}$  ergaben 44.9 mg (Wägung) bzw. 44.8 mg (Titration) Bor (ber. 44.6 mg) und 114.6 ccm Wasserstoff (ber. 115.7 ccm).

Daß die Zusammensetzung genau der Formel  $B_4H_{10}$  entsprach, wurde durch die Wasserstoffmenge bestätigt, welche sich nach der Gleichung



bildete, wenn man das Gas mit 30-proz. Natronlauge behandelte (Hypoborat-Bildung, vergl. IV, 810), die Lösung ansäuerte (Hydrolyse der Unterborsäure zu Borsäure und Wasserstoff) und wieder alkalisch machte (zur Absorption des Kohlendioxides):

- I. 4.87 ccm  $B_4H_{10}$  lieferten 53.7 ccm Wasserstoff (ber. 53.6 ccm),  
 II. 4.75 » » » 52.2 » » ( » 52.25 » » ).

Unsere früheren Angaben über die sonstigen Eigenschaften des  $B_4H_{10}$  (I, 3561; II; III; IV) seien in einigen Punkten ergänzt.

**Unbeständigkeit:** Auch das reinste  $B_4H_{10}$  zerfällt schon bei Zimmertemperatur ziemlich rasch, wobei sich Wasserstoff,  $B_2H_6$  und vielerlei weniger flüchtige Hydride bilden. Je 30 ccm  $B_4H_{10}$  verschiedener Fraktionen enthielten nach 1-stündigem Stehen bei  $16^\circ$  bereits über  $\frac{1}{10}$  ccm Wasserstoff. Unreines (siliciumhydrid-haltiges)  $B_4H_{10}$  zersetzte sich noch erheblich schneller. Dies galt auch für die anderen Borhydride.

**Einwirkung von  $B_4H_{10}$  auf  $Si_2H_6$ :** Der beim Zerfalle des  $B_4H_{10}$  freiwerdende Wasserstoff ist ein äußerst starkes Reduktionsmittel. So reduziert er  $Si_2H_6$  und die höheren Siliciumhydride zu  $SiH_4$ : 43.0 ccm  $B_4H_{10}$  und 10.3 ccm ( $SiH_4$ -freies)  $Si_2H_6$  wurden im Einschlußrohr 3 Stdn. auf  $115^\circ$  erwärmt. Der flüchtigste, bei  $-160^\circ$  abdestillierte Teil der Reaktionsprodukte enthielt neben 11.0 ccm  $B_2H_6$  14.2 ccm  $SiH_4$ .

Die Einwirkung von  $B_4H_{10}$  auf  $C_2H_6$ , die wir im Anschluß hieran untersuchten, verlief anders, ohne Bildung von  $CH_4$ : 49.1 ccm  $B_4H_{10}$  wurden mit 8.7 ccm  $C_2H_6$  im Einschlußrohre 4 Stdn. auf  $115^\circ$  erwärmt. An flüchtigen Produkten fanden sich danach vor: 94.7 ccm Wasserstoff, 22.8 ccm  $B_2H_6$ , 1.2 ccm unverändertes  $B_4H_{10}$  und 6.0 ccm  $B_5H_9$ ; kein  $C_2H_6$  mehr. Es war eine feste, gelblichweiße, krystallinische, nach Borwasserstoffen riechende Substanz entstanden, welche unlöslich in Wasser, Alkohol und Benzol war und sich erst bei stärkerem Erhitzen unter Abspaltung von Wasserstoff und Kohlenwasserstoff zersetzte; die Bruttoformel des nichtflüchtigen Stoffes ergab sich aus der Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien und der nachgewiesenen flüchtigen Reaktionsprodukte etwa zu  $CB_{6\frac{1}{2}}H_9$ . Diese merkwürdige Kondensation verdient nähere Untersuchung.

## 6. $B_2H_6$ <sup>15)</sup>.

Darstellung durch Erwärmen von  $B_4H_{10}$  im Einschlußrohr.

Abbildung 3: Zylindrisches Gefäß A (6 cm weit, 60 cm lang); auf der einen Seite 3 cm weites Ansatzrohr B zum Kühlen mit flüssiger Luft; auf der anderen engeres verzweigtes Rohr C (zur Verbindung mit der Vakuum-Apparatur) mit einer Verengung D (zum Abschmelzen) und den zwei Capillaren E und F (zum Öffnen mittels des Vakuum-Rohröffners); Inhalt etwa 2 l. 600–700 ccm  $B_4H_{10}$  wurden in dem Gefäß 5 Stdn. auf  $90$ – $95^\circ$  erhitzt. Der Rohrinhalt bestand danach aus Wasserstoff

<sup>15)</sup> Ergänzung der früheren Angaben (II, 1966; III, 3354; V, 3118).

(etwa 110 Vol.-Proz. des angewandten  $B_4H_{10}$ ),  $B_2H_6$ ,  $B_3H_9$ , schön kristallisiertem, farblosem  $B_{10}H_{14}$  und verschiedenen ganz schwer oder nicht flüchtigen, farblosen und gelben, flüssigen und festen Stoffen<sup>16)</sup>, sowie etwas  $SiH_4$ , falls das  $B_4H_{10}$  noch Siliciumhydrid enthalten hatte;  $B_6H_{10}$  war nicht vorhanden. Sorgfältigste Prüfung ergab auch die Abwesenheit von Mono- oder Triboran.

Wir ließen, ehe wir das Gefäß aus dem Ofen herausnahmen, zunächst B etwas abkühlen, damit sich die festen flüchtigen Substanzen dort sammeln und nicht die Capillaren verstopften. Das Einkitten der Capillare in den Vakuum-Rohröffner wurde durch eine Stativklammer mit Schlittenverschiebung erleichtert, welche gestattete, die Capillare trotz der Schwere des Gefäßes gleichmäßig und genau zentrisch in das Rohr des Vakuum-Rohröffners einzuführen. Nun wurde B mindestens 1 Stde. in flüssiger Luft gekühlt. Nach Abbrechen der Capillare pumpeten wir den Wasserstoff durch zwei mit flüssiger Luft gekühlte Vorlagen hindurch ab; er erwies sich als ganz borhydrid-frei.

Anarbeitung des Kondensates durch fraktionierte Kondensation: D.  $-150^{\circ}$  bis  $-30^{\circ}$  (langsam erwärmt)  $\rightarrow$  I.  $-60^{\circ}$ , II.  $-90^{\circ}$ , III.  $-160$ – $150^{\circ}$ , IV.  $-135^{\circ}$ . In D sehr wenig Rückstand ( $B_{10}H_{14}$ ); in I im wesentlichen  $B_3H_9$ ; in II  $B_3H_9$  und  $B_4H_{10}$ ; in III Hauptmenge des unveränderten  $B_4H_{10}$ ; in IV schon fast reines  $B_2H_6$  (evtl. mit  $SiH_4$ ). Isolierung des  $B_3H_9$ : s. Abschnitt 8.

Weitere Reinigung des  $B_2H_6$  durch nochmalige fraktionierte Kondensation: D.  $-170^{\circ}$  bis  $-150^{\circ} \rightarrow$  I.  $-175^{\circ}$  (festes Pentau), II.  $-185^{\circ}$ . In II befand sich nun praktisch reines  $B_2H_6$ . Dieses läßt sich von nachweisbaren Verunreinigungen völlig befreien, wie sich am deutlichsten bei seiner Benutzung zur Bestimmung des Atomgewichtes des Bors zeigte<sup>17)</sup>. Wir stellten zu diesem Zwecke fast 11  $B_2H_6$  (aus 21  $B_4H_{10}$ ) dar, zerlegten es in sechs Fraktionen, wogen diese, zersetzten sie durch Wasser ( $B_2H_6 + 6 H_2O = 2 H_3BO_3 + 6 H_2$ ) und maßen den entstehenden Wasserstoff. Dessen, auf gleiches  $B_2H_6$ -Gewicht umgerechnete Menge stimmte bei allen Fraktionen innerhalb der Messungsfehler überein.

Bei Ausschluß von Wasser und Fett ist  $B_2H_6$  sehr beständig; 300 ccm enthielten nach monatelangem Aufbewahren bei Zimmertemperatur (im Licht) kaum  $\frac{1}{10}$  ccm Wasserstoff.

Schmelzpunkt (Propylen-Bad;  $CH_4$ -Thermometer):  $-165.5^{\circ}$ .

Tensionen:  $-148.3^{\circ}$   $-144.8^{\circ}$   $-139.0^{\circ}$   $-134.9^{\circ}$   $-130.5^{\circ}$

6.0 11.3 20.3 30.7 48 mm

$-129.5^{\circ}$   $-124.5^{\circ}$   $-119.9^{\circ}$   $-115.2^{\circ}$   $-109.2^{\circ}$   $-104.5^{\circ}$   $-99.3^{\circ}$   $-96.4^{\circ}$   $-95.5^{\circ}$   $-93.8^{\circ}$   $-92.75^{\circ}$   
52 83 122 187 272 361 521 608 687 701 748 mm.

Der Siedepunkt bei 760 mm ist also  $-92\frac{1}{2}^{\circ}$ . Früher hatten wir ihn einige Grade höher gefunden; zweifellos enthielt unser damaliges Präparat noch  $B_4H_{10}$ .

Flüssigkeitsdichte bei  $-112^{\circ}$ : 0.44 (0.461 ccm wogen 0.2042 g). Sie ist fast so klein wie diejenige des Methans (0.415 bei  $-164^{\circ}$ ).

Gasdichte: 128.8 ccm (17.3<sup>o</sup>; 405.7 mm) = 64.66 ccm (0<sup>o</sup>; 760 mm) wogen 0.0808 g; t ccm: 1.250 mg (ber. 1.234 mg); D: 13.9 (ber. 13.8); M: 28.0 (ber. 27.7).

Auffallend ist der Unterschied im Verbindungstypus zwischen diesem einfachsten Borhydrid und den Boralkylen ( $B(CH_3)_3$  und  $B(C_2H_5)_3$ ). Wie uns sorgfältige Versuche zeigten<sup>18)</sup>, besitzen diese keinerlei Neigung zur Polymerisation. Andererseits dissoziiert  $B_2H_6$  nicht in die einfacheren Moleküle  $BH_3$ :

<sup>16)</sup> vergl. III, 3361.

<sup>17)</sup> Stock und Kuß, B. 56, 314 [1923]. Ausführlichere Veröffentlichung demnächst in der Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem.

<sup>18)</sup> Stock und Zeidler, B. 54, 531 [1921].

Versuchsordnung und Apparatur<sup>19)</sup> wie bei den Versuchen mit den Boralkylen. In das eine der beiden durch ein Quecksilber-Differentialmanometer getrennten gleichen Gefäße (je ca. 200 ccm Inhalt) füllten wir 58.5 ccm  $B_2H_6$ , in das andere so viel Wasserstoff, daß der Druck (bei 18° 231 mm) auf beiden Seiten möglichst übereinstimmte. Wir brachten dann den Apparat auf verschiedene Temperaturen zwischen  $-24^\circ$  und  $+155^\circ$  und beobachteten, ob auf Dissoziation des  $B_2H_6$  hindeutende Druckdifferenzen auftraten. Weil sich  $B_2H_6$  in der Wärme schnell zersetzte, mußte sehr rasch gearbeitet werden (vorbereitete Thermostaten, in welche der Apparat für kurze Zeit getaucht wurde). Der Druckunterschied auf der  $B_2H_6$ -Seite betrug bei  $-24.5^\circ$ :  $-0.9$  mm,  $+18.7^\circ$ :  $-0.8$  mm,  $+60^\circ$ :  $-0.8$  mm,  $+100^\circ$ :  $-0.8$  mm.  $B_2H_6$  und Wasserstoff verhielten sich also beim Erhitzen ganz gleich; ersteres zeigte bis  $100^\circ$  keine Spur von Dissoziation. Bei  $+155^\circ$  trat Zersetzung ein: der Druck nahm in einer halben Minute schon um 3 mm zu. Wir kühlten den Apparat daher sofort wieder ab. Die entstandene Druckdifferenz von  $+3$  mm blieb bei den Temperaturen von  $+100^\circ$  bis  $+18.7^\circ$  unverändert; bei  $-24.5^\circ$  verringerte sie sich auf 2.5 mm. Im  $B_2H_6$  fanden sich 2.6 ccm Wasserstoff vor. Bei der Zersetzung entstehen aus 1 Vol.  $B_2H_6$  etwa  $1\frac{1}{2}$  Vol. Wasserstoff, neben schwer flüchtigen borreichen Hydriden, d. h. das Gas-Volumen vergrößert sich (bei konstantem Druck) etwa um die Hälfte. Demzufolge entsprachen die erwähnten 2.6 ccm Wasserstoff einer Zunahme des Gas-Volumens von ungefähr 0.9 ccm und einer Druckvermehrung von  $0.9 \cdot 231/58 \text{ mm} = 3.6 \text{ mm}$  in Übereinstimmung mit den Versuchsdaten. Die Druckzunahme bei  $155^\circ$  war also durch Zersetzung, nicht durch Dissoziation veranlaßt. Vom Wasserstoff abgesehen, erwies sich das Gas als noch fast einheitliches  $B_2H_6$ , mit einer Spur weniger Flüchtigen.

Analyse durch Erhitzen<sup>20)</sup>: 0.0808 g  $B_2H_6$ , Gef. 197.3 ccm Wasserstoff (ber. 196.6 ccm) und 63.6 mg Bor (durch Wägung; ber. 63.1 mg). Die Wasserstoffmenge entsprach dem von uns später durch Hydrolyse des  $B_2H_6$  bestimmten Atomgewicht des Bors (10.805); für das alte Atomgewicht (11.0) berechneten sich nur 193.8 ccm Wasserstoff.

Diese — schon vor längerer Zeit ausgeführte — Analyse gab uns zum ersten Male die Gewißheit, daß das Atomgewicht des Bors wesentlich kleiner sein müsse, und veranlaßte uns zu der Neubestimmung.

### 7. Reaktion von $B_2H_6$ mit Halogenwasserstoff: $B_2H_5Br$ .

Siliciumhydride reagieren mit Halogenwasserstoff bei Gegenwart von Aluminiumhalogenid als Katalysator<sup>21)</sup> unter Freiwerden von Wasserstoff, z. B.



Diese der organischen Chemie fremde Reaktion zeigt augenfällig, daß das Silicium elektropositiver ist als der Kohlenstoff. Da auch das Bor, im Einklang mit seiner Stellung im periodischen System, stärker elektropositiven Charakter besitzt als der Kohlenstoff, war es von Interesse zu prüfen

<sup>19)</sup> Abbildung: B. 54, 535 [1921].

<sup>20)</sup> Ausführung wie beim  $B_4H_{10}$ . Das verdampfende Hydrid wurde hier auf  $160^\circ$  gehalten.

<sup>21)</sup> Stock und Somieski, B. 51, 991 [1918], 52, 695 [1919], 53, 759 [1920].

ob jene Reaktion auch bei den Borhydriden eintrat. Dies war in der Tat der Fall; sie vollzog sich aber weniger leicht.

Bei Zimmertemperatur reagierte  $B_2H_6$  in Anwesenheit von Aluminiumchlorid bzw. Aluminiumbromid weder mit Chlorwasserstoff noch mit Bromwasserstoff. Wir führten in die über Quecksilber abgesperrten Gasgemische mit Halogenaluminium beschlagene Eisendröhte ein. Erst bei längerem Erwärmen machte sich Wasserstoff-Entwicklung bemerkbar.

Weil, wie wir früher festgestellt haben (V),  $B_2H_5Cl$  noch erheblich unbeständiger ist als das auch schon recht zersetzliche  $B_2H_5Br$ , nahmen wir für einen quantitativen Versuch Bromwasserstoff. 64.3 ccm  $B_2H_6$  und 64.1 ccm Bromwasserstoff<sup>22)</sup> wurden mit einer kleinen Menge frisch im Vakuum sublimierten Aluminiumbromides im Einschlußrohre zunächst 2 Stdn. auf 50° erwärmt. Die Reaktion blieb ganz geringfügig; es waren nur 0.3 ccm Wasserstoff entstanden. Nach weiterem zweistündigem Erhitzen auf 80—90° hatten sich 48.3 ccm Wasserstoff<sup>23)</sup> gebildet; nach der Gleichung  $B_2H_6 + HBr = B_2H_5Br + H_2$  hätten sich 64.1 ccm bilden können. Offenbar war weitgehende Bromierung erfolgt.

Zum Verständnis des Folgenden müssen einige Angaben über unsere früheren Versuche (V, 3124) eingeschaltet werden, bei denen wir  $B_2H_6$  mit Chlor und Brom behandelten. Es entstanden dabei im wesentlichen einerseits  $B_2H_5Cl$  und  $B_2H_5Br$ , andererseits  $BCl_3$  und  $BBr_3$ . Die mittleren Halogenierungsstufen,  $B_2H_4Cl_2$ ,  $B_2H_3Cl_3$  u. dgl., traten nur vorübergehend auf; sie gingen rasch in die Grenzformen,  $BHl_3$  auf der einen,  $B_2H_5Hl_2$  und  $B_2H_6$  auf der anderen Seite, über. Aus isoliertem  $B_2H_5Br$  bildeten sich ebenfalls ziemlich schnell  $B_2H_6$  und  $BBr_3$ . Auch jetzt waren die Bromierungsprodukte des  $B_2H_6$  fast nur  $B_2H_5Br$  und  $BBr_3$ . Ersteres wurde in annähernd reiner Form isoliert.

Wir zerlegten das Rohprodukt der Reaktion durch fraktionierte Kondensation D — 110° bis — 100° → I. — 130°, II. — 160°, III. — 185°. In D blieben  $BBr_3$ ,  $B_2H_5Br$  und vielleicht ganz kleine Mengen weiterer Bromierungsprodukte; in I war ein Gemisch von  $B_2H_5Br$  und Bromwasserstoff (12.0 ccm); in II praktisch reiner Bromwasserstoff (11.3 ccm); in III im wesentlichen unverändertes  $B_2H_6$  (37.7 ccm). Aus diesen Zahlen folgte, daß sich etwa 27 ccm  $B_2H_6$  und 41 ccm Bromwasserstoff an der Reaktion beteiligt hatten.

Weitere fraktionierte Kondensation des  $BBr_3$ - $B_2H_5Br$ -Gemisches: D — 65° → I. — 85°, II. — 185°. In D und I hauptsächlich Borbromid, in II unreines  $B_2H_5Br$ . Letzteres wurde weiter fraktioniert, bis es fast einheitlich war (— 51° Tension: 30 mm); seine Zersetzlichkeit forderte rasches Arbeiten. Wir hatten schließlich 10 ccm. Die völlige Reinigung dieser Substanz ist sehr schwierig. Nach den physikalischen Eigenschaften war unser Präparat zweifellos  $B_2H_5Br$ ; doch stand es an Reinheit dem früher, in wesentlich größerer Menge dargestellten nach. Wir benutzten es zu folgendem quantitativem Versuch über seine spontane Zersetzung: 10.5 ccm (47.8 mg)  $B_2H_5Br$  enthielten nach viertägigem Stehen bei Zimmertemperatur 5.4 ccm (6.7 mg)  $B_2H_6$  und 25.0 mg (2.1 ccm) Borbromid; 13.4 mg (2.9 ccm)  $B_2H_5Br$  wurden unverändert wiedergefunden. Insgesamt in Form dieser drei Verbindungen nachgewiesen: 45.7 mg.

<sup>22)</sup> Wasserstoff und Bromdampf über Platin-Asbest geleitet; Bromwasserstoff durch Vakuum-Destillation gereinigt. Der reine Bromwasserstoff greift Quecksilber äußerst langsam an.

<sup>23)</sup> Ein Teil des Wasserstoffes entstand durch die Selbstzersetzung des  $B_2H_6$ , die überhaupt die Reaktion etwas komplizierte.

Beinahe 75% des Bromides hatten sich also nach der Gleichung  $6\text{B}_2\text{H}_5\text{Br} = 2\text{BBr}_3 + 5\text{B}_2\text{H}_6$  zersetzt. Die auch bei anderen Elementen wiederkehrende Unbeständigkeit teilhalogener Hydride<sup>24)</sup> ist hier besonders leicht zu beobachten.

### 8. $\text{B}_5\text{H}_9$ .

In den höher siedenden Fraktionen des »Rohkondensates« befanden sich die Hydride  $\text{B}_5\text{H}_9$  (0°-Tension: 65 mm) und  $\text{B}_6\text{H}_{10}$  (0°-Tension: 7.2 mm), ersteres nur in ganz kleiner Menge (wir bekamen aus 2 kg »Magnesiumborid« nur 0.1 ccm (flüssig)  $\text{B}_5\text{H}_9$ ). Ihr, auch noch  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  und Siliciumhydride ( $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$ ; daher die Selbstentzündlichkeit) enthaltendes Gemisch war von uns früher als » $\text{B}_6\text{H}_{12}$ « angesehen worden. Von Siliciumverbindungen befreit, sind diese beiden Borhydride ebenso wenig selbstentzündlich wie die übrigen.

Die Isolierung des  $\text{B}_5\text{H}_9$  und des  $\text{B}_6\text{H}_{10}$  durch umständliches fraktioniertes Destillieren und Kondensieren war das schwerste Stück der Untersuchung und erforderte allein Wochen. Wir destillierten zunächst aus dem Reste des »Rohkondensates« (Abschnitt 4) bei  $-100^\circ$  das  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  möglichst heraus. Das Übrige wurde fraktioniert kondensiert: D.  $-70^\circ \rightarrow$  I.  $-90^\circ$ , II.  $-185^\circ$ . In D blieb hauptsächlich  $\text{B}_6\text{H}_{10}$ ; in I überwog  $\text{B}_5\text{H}_9$ ; in II waren im wesentlichen  $\text{B}_5\text{H}_9$  und  $\text{B}_4\text{H}_{10}$ . Kleine Beimengungen von Siliciumhydriden fanden sich in allen Fraktionen. Ihre Beseitigung machte die meisten Schwierigkeiten.

Später fanden wir, daß  $\text{B}_5\text{H}_9$  neben den anderen Produkten auch beim Erwärmen von  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  auf etwa  $100^\circ$  entsteht. So ist es etwas reichlicher (aus 11  $\text{B}_4\text{H}_{10}$ : 0.24 ccm (flüssig) = 0.14 g = 50 ccm (gasförmig)  $\text{B}_5\text{H}_9$ )<sup>25)</sup> und auch reiner zu gewinnen; man hat es nur von unverändertem  $\text{B}_4\text{H}_{10}$ , aber weder von Siliciumhydriden, noch von weiteren ähnlich flüchtigen Borhydriden zu trennen.

$\text{B}_5\text{H}_9$  ist eine farblose, leicht bewegliche, nicht besonders stark lichtbrechende, höchst widerlich riechende Flüssigkeit. Von ihm rührt hauptsächlich der ekelregende Geruch des Borwasserstoffgemisches her. Durch Wasser wird es langsam zersetzt. Im übrigen ist es ziemlich haltbar, viel beständiger als  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  und  $\text{B}_6\text{H}_{10}$ .

Schmelzpunkt:  $-46.9^\circ$ .

Tensionen:

$-41.3^\circ$   $-35.6^\circ$   $-28.9^\circ$   $-25.1^\circ$   $-20.0^\circ$   $-14.9^\circ$   $-9.9^\circ$   $-5.0^\circ$   $0^\circ$   $+6.0^\circ$   $+11.2^\circ$   $+15.1^\circ$   
4.8    7.4    12    15.1    21.1    28.5    37.8    49.0    65    84    111    131 mm.

Flüssigkeitsdichte bei  $0^\circ$ : 0.61 (0.240 ccm wogen 146.1 mg).

Gasdichte: 349.5 ccm ( $17.6^\circ$ ; 64 mm) = 27.65 ccm ( $0^\circ$ ; 760 mm) wogen 79.6 mg; 1 ccm: 2.88 mg (ber. 2.81 mg); D: 32.0 (ber. 31.3); M: 64.6 (ber. 63.1).

Für vorstehende Bestimmungen (wie auch für die folgenden Analysen) diente ein aus silicium-freiem  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  dargestelltes Präparat. In den Konstanten des aus dem Rohkondensat isolierten  $\text{B}_5\text{H}_9$  kam die geringere Reinheit zum Ausdruck (Schmp.:  $-48^\circ$  bis  $-49^\circ$ ; 0°-Tension: 63–65 mm; ccm-Gewicht: 2.91 mg).

<sup>24)</sup> vergl. B. 53, 837 [1920].

<sup>25)</sup> Beim Durchleiten von  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  durch ein  $200^\circ$  heißes Rohr scheint noch mehr zu entstehen. In Spuren tritt es wohl auch unter den Zersetzungsprodukten des  $\text{B}_2\text{H}_6$  auf (vergl. Abschnitt 11).

Analyse durch Erhitzen<sup>26)</sup>: I. 61.1 mg, II. 79.6 mg  $B_5H_9$ . Gef. I. 96.8 ccm, II. 127.6 ccm Wasserstoff (ber. I. 97.7 ccm, II. 127.3 ccm) und I. 51.7 mg, II. 67.8 mg Bor (durch Wägung; ber. I. 52.3 mg, II. 68.2 mg).

Beständigkeit: 152.5 mg  $B_5H_9$  wurden, bei Zimmertemperatur im Tageslicht aufbewahrt, allmählich etwas gelbstichig und gaben ein wenig Wasserstoff ab (in 8 Tagen ca.  $\frac{1}{2}$  ccm). Nach Abpumpen des Wasserstoffes war die 0°-Tension wieder genau die alte. Nach 14-tägigem Stehen erwies sich die Substanz bei der fraktionierten Destillation noch als fast ganz rein.

Reaktion mit Wasser und Natronlauge. Zunächst einige Bemerkungen über das Verhalten der anderen Borhydride:

Kaltes Wasser zersetzt  $B_2H_6$  schnell (in wenigen Minuten),  $B_4H_{10}$  langsam (in 48 Stdn.) quantitativ in Borsäure und Wasserstoff:



Mit Alkalien geben diese beiden Hydride »Hypoborate« ( $MeOBH_3$ ), die beim Ansäuern sofort quantitativ in Borsäure und Wasserstoff übergehen.

$B_5H_9$  verhielt sich anders. Mit kaltem Wasser reagierte es nur langsam unter Gasentwicklung. Erst durch längeres Erhitzen war einigermaßen quantitative Hydrolyse zu erzwingen: 66.0 mg  $B_5H_9$  lieferten nach 3-tägigem Erwärmen mit 5 ccm Wasser im Einschlußrohr auf 90° 276.5 ccm Wasserstoff; nach der Gleichung  $B_5H_9 + 15 H_2O = 5 H_3BO_3 + 12 H_2$  waren 281.0 ccm zu erwarten. Die farblose Lösung reduzierte Kaliumpermanganat nur noch ganz schwach. Die Borsäure-Titration (der Hälfte) ergab 28.3 mg B (ber. 28.3 mg). Wurde  $B_5H_9$  mit Wasser kürzere Zeit behandelt, so entstanden Lösungen, welche Permanganat kräftig reduzierten und noch unbekannte Boroxy-hydride enthalten mußten.

37.0 mg (entspr. 13.1 ccm)  $B_5H_9$  wurden über Quecksilber mit 1 ccm 30-proz. Natronlauge zusammengebracht: Augenblickliche Reaktion; Lösung, schwache Erwärmung, fast keine Gasentwicklung. Nach einigen Minuten säuerten wir die Lösung mit 10-proz. Schwefelsäure an, worauf langsam Wasserstoff frei wurde. Seine Menge betrug nach 24 Stdn. 135 ccm, nach 4 Tagen 152 ccm, nach 6 Tagen 156 ccm und blieb dann praktisch konstant. Für die vollständige Hydrolyse des  $B_5H_9$  nach obiger Gleichung berechneten sich 158.0 ccm. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung des  $B_5H_9$  trat schwacher Borhydrid-Geruch auf.

Die hydrolytischen Versuche bestätigten die sich aus der direkten Analyse ergebende ungewöhnliche Formel  $B_5H_9$ .

#### 9. $B_6H_{10}$ .

$B_6H_{10}$  wurde (vergl. den vorigen Abschnitt) aus dem Rohkondensat gewonnen (aus 2 kg »Magnesiumborid« bekamen wir 1.5 ccm (flüssig)  $B_6H_{10}$ ), in welchem es das höchst siedende der leichtflüchtigen Borhydride ist. Reinigung durch fraktionierte Kondensation: D. —60° bis —40° → I. —60°, II. —185°. Das  $B_6H_{10}$  befand sich in I. Das Endpräparat zeigte in allen Fraktionen die 0°-Tension 7.0—7.2 mm.

$B_6H_{10}$  ist eine farblose; ziemlich stark lichtbrechende Flüssigkeit, die nicht so beweglich ist und auch nicht ganz so widerwärtig riecht wie die anderen Borhydride. Es läßt sich aus dem Rohkondensat leichter siliciumfrei und reiner erhalten als  $B_5H_9$ .

<sup>26)</sup> Destillations-Temperatur: —60°.

Schmelzpunkt:  $-65.1^{\circ}$ , wesentlich niedriger als beim  $B_5H_9$ .

$0^{\circ}$ -Tension: 7.2 mm.

Flüssigkeitsdichte bei  $0^{\circ}$ : 0.70 (0.345 ccm wogen 241.6 mg). Zwei andere kleinere Proben gaben 0.68 und 0.69.

Gasdichte<sup>27)</sup>: I. 817.1 ccm ( $20.7^{\circ}$ ; 19.0 mm) = 19.1 ccm ( $0^{\circ}$ ; 760 mm) wogen 63.9 mg; 1 ccm: 3.35 mg (ber. 3.34 mg). D: 37.25 (ber. 37.2); M: 75.1 (ber. 74.9).

II. 817.1 ccm ( $21.0^{\circ}$ ; 19.3 mm) = 19.2 ccm ( $0^{\circ}$ ; 760 mm) wogen 66.2 mg; 1 ccm: 3.46 mg; D: 38.4; M: 77.4.

Analyse durch Erhitzen<sup>28)</sup>: I. 63.9 mg, II. 66.2 mg  $B_6H_{10}$ . Gef. I. 96.25 ccm, II. 98.9 ccm Wasserstoff (ber. I. 95.7 ccm, II. 99.0 ccm) und I. 55.9 mg, II. 57.2 mg Bor (durch Wägung) bzw. I. 55.6 mg, II. 57.1 mg Bor (durch Titration; ber. I. 55.3 mg, II. 57.4 mg).

Die Beständigkeit des  $B_6H_{10}$  ist klein; es zersetzte sich schon bei Zimmertemperatur, indem sich hauptsächlich ein gelbes festes Produkt und Wasserstoff bildeten (vergl. Abschnitt 10).

Reaktion mit Wasser und Natronlauge: Auch  $B_6H_{10}$  reagierte mit Wasser in der Kälte nur langsam. Als wir 48.2 mg (entspr. 14.4 ccm)  $B_6H_{10}$  mit Wasser im Einschlußrohre 16 Stdn. auf  $90^{\circ}$  erhitzen, waren 198.0 ccm Wasserstoff entstanden; die Gleichung  $B_6H_{10} + 18 H_2O = 6 H_3BO_3 + 14 H_2$  verlangte 201.9 ccm. Die Lösung reduzierte noch sehr schwach Permanganat; ein Viertel von ihr ergab bei der titrimetrischen Borsäure-Bestimmung 10.2 mg B (ber. 10.4 mg). Trotz des langen Erhitzens war also die Hydrolyse des  $B_6H_{10}$  noch nicht ganz beendet gewesen.

34.5 mg (entspr. 10.3 ccm)  $B_6H_{10}$  lösten sich, über Quecksilber mit 1 ccm 30-proz. Natronlauge zusammengebracht, zunächst fast ohne Gasentwicklung. Die Lösung zersetzte sich allmählich; in 15 Stdn. entstanden 62.0 ccm Wasserstoff. Als wir sie nun mit Schwefelsäure ansäuerten, erfolgte, genau wie bei der entsprechenden Behandlung des  $B_4H_{10}$ , sofort vollständige Hydrolyse zu Borsäure und Wasserstoff: Die Gesamt-Wasserstoffmenge betrug (nachdem die Flüssigkeit zur Absorption des Kohlendioxides wieder alkalisch gemacht war) 142.5 ccm (ber. 144.5 ccm); die Lösung reduzierte Permanganat nicht mehr.

10. Die Bildung eines festen gelben Borhydrides aus  $B_6H_{10}$ .

151.3 mg (entspr. 45.3 ccm)  $B_6H_{10}$  blieben bei Zimmertemperatur im Tageslicht sich selbst überlassen. Die anfangs farblose Flüssigkeit wurde im Laufe von Wochen gelber und gelber und immer zäher; nach zwei Monaten hatte sie sich in einen kaum noch beweglichen, bräunlichgelben Sirup verwandelt. Gleichzeitig entstand etwas Wasserstoff (23.3 ccm), den wir bei der Temperatur der flüssigen Luft abpumpten. Wieder auf Zimmertemperatur gebracht, begann die Substanz langsam zu kristallisieren; im oberen Teile des Gefäßes erschienen einige farblose Kryställchen (wohl  $B_{10}H_{14}$ ). Nach mehreren Tagen entfernten wir alles Leichtflüchtige, nämlich noch 1.2 ccm Wasserstoff (mit einer Spur  $SiH_4$ <sup>29)</sup>) und 1.5 ccm  $B_2H_6$  (rein; mit Wasser entwickelte Wasserstoffmenge bestimmt, Bor titriert). Der Gefäßinhalt zeigte nun bei  $0^{\circ}$  wieder 7 mm Druck, d. h. die Tension des

<sup>27)</sup> Die rasche Selbstzersetzung des  $B_6H_{10}$  beeinflusste die Meniskus-Bildung des Quecksilbers und erschwerte die Messung der kleinen Drucke, so daß die Genauigkeit der Bestimmungen litt.

<sup>28)</sup> Destillations-Temperatur:  $-20^{\circ}$ .

<sup>29)</sup> Durch Reduktion von Spuren höherer Siliciumhydride entstanden, die dieser sehr empfindlichen Probe zufolge in dem  $B_6H_{10}$  noch vorhanden gewesen waren.

$B_6H_{10}$ ; außer der kleinen Menge  $B_2H_6$  waren also keine flüchtigeren Borhydride entstanden. Die Krystallisation ging jetzt schneller weiter. Nach einigen Monaten, in denen noch 11.1 ccm Wasserstoff abgepumpt wurden, hatte sich die Substanz ganz und gar in einheitlich aussehende gelbe Krystalle verwandelt. Sie waren schwer flüchtig; bei  $40^\circ$  gaben sie im Vakuum nur noch eine kleine Menge der erwähnten farblosen, krystallisierten Substanz ab, die den Eindruck von  $B_{10}H_{14}$  machte. Der folgenden Berechnung zufolge mußte die Bruttozusammensetzung des gesamten Rückstandes etwa  $BH_{1.4}$  sein:

	B	H
Angewandt: 45.3 ccm $B_6H_{10}$ entspr.	272 ccm	453 ccm
Gefunden: 35.6 ccm $H_2$ entspr.	—	71 ccm
1.5 " $B_2H_6$ "	3 ccm	9 "
zusammen:	3 ccm	80 ccm
(im Rückstand: 269 ccm 373 ccm.		

Die nebenhergehende Bildung der  $B_{10}H_{14}$ -ähnlichen Substanz ist hier außer Betracht gelassen, weil deren Menge sehr klein war. Das gelbe Hydrid (ca. 130 mg) löste sich glatt in Benzol (10.25 g). Aus der Gefrierpunktserniedrigung der Lösung ( $0.203^\circ$ ) errechnete sich das Molekulargewicht 320, etwa einer Formel  $B_{26}H_{36}$  ( $M=317$ ) entsprechend. Beim Verdampfen des Benzols schieden sich die gelben Krystalle augenscheinlich unverändert wieder ab. Dieses Hydrid schließt sich den übrigen, bereits beschriebenen (III; vergl. Abschnitt 12) nichtflüchtigen Borhydriden an.

### 11. Die Zersetzung der Hydride in der Wärme.

Wir haben sie aus zwei Gründen studiert. Zunächst, um über die Zusammenhänge zwischen den einzelnen Hydriden Aufschlüsse zu bekommen, welche sich als wertvoll erweisen müssen, wenn die Zeit für begründete Betrachtungen über die Struktur dieser eigentümlichen Verbindungen<sup>80)</sup> gekommen sein wird. Und dann, um festzustellen, ob sich unter den Zersetzungsprodukten die bisher unbekannt<sup>en</sup> Borane mit 1 und 3 Boratomen im Molekül befänden. Es sei gleich bemerkt, daß dies nicht der Fall war. Trotz sorgfältigster Prüfung haben wir weder vom Monoboran noch vom Triboran etwas entdecken können. Sehr kleine Mengen des letzteren wären neben  $B_2H_6$  und  $B_4H_{10}$  vielleicht schwer nachzuweisen. Dagegen hätten uns vom Monoboran, das weit niedriger als  $B_2H_6$  (Sdp. —  $93^\circ$ ) sieden und, ähnlich wie Methan, auch bei der Temperatur der flüssigen Luft noch flüchtig sein müßte, schon wenige cmm nicht entgehen können. Wenn wir es trotzdem auch hier nicht fanden, so erhebt dies die Wahrscheinlichkeit, daß ein Borwasserstoff mit einem Atom Bor im Molekül nicht besteht, fast bis zur Gewißheit.

Versuchsordnung: Wir ließen, wie bei der Analyse, die Hydride in der Vakuum-Apparatur verdampfen und leiteten die Dämpfe langsam (unter einigen mm Druck) durch ein 18 mm weites, mit kleinen Glasringen gefülltes Glasrohr, das auf etwa 20 cm Länge auf  $200\text{--}300^\circ$  erhitzt war. Die Reaktionsprodukte wurden in flüssiger Luft kondensiert und wie immer untersucht. Manchmal destillierten wir sie durch ein besonderes Verbindungsrohr in das Destillationsgefäß zurück und schickten sie noch einmal durch das heiße Rohr hindurch.

<sup>80)</sup> Vermutungen darüber sind schon von den verschiedensten Seiten veröffentlicht worden.

$B_2H_6$ : Angewandt: 19.9 ccm. Rohrtemperatur:  $300^\circ$ . Gefunden: 44.95 ccm Wasserstoff; 2.9 ccm unzersetztes  $B_2H_6$ ; eine kleine Menge (gasförmig 0.7 ccm) eines schwer flüchtigen Hydrides oder Hydridgemisches (Tension bei  $-45^\circ$ : 6 mm; wohl  $B_5H_9$  mit etwas  $B_4H_{10}$  oder  $B_2H_6$ ); im Rohr dicker, brauner Bor-Beschlag, der bei nachträglichem stärkerem Erhitzen noch 2.6 ccm Wasserstoff ergab, also etwas feste Hydride enthalten hatte; im übrigen keine Kondensate.

Übersicht:		B	H
$B_2H_6$ verbraucht:	19.9 ccm — 2.9 ccm = 17.0 ccm	entspr. 34.0 ccm	102.0 ccm
Wiedergefunden:	44.95 ccm + 2.6 ccm = 47.55 ccm $H_2$	entspr. —	95.1 ccm
		0.7 ccm $B_5H_9$ entspr.	3.5 ccm 6.3 ccm
		zusammen;	3.5 ccm 101.4 ccm.

Der Beschlag im Rohre war also nach dem stärkeren Erhitzen praktisch wasserstoff-frei: elementares Bor.

Die Spaltung des  $B_2H_6$  bei  $300^\circ$  führt im wesentlichen zu Bor und Wasserstoff. Bei niedrigeren Temperaturen ( $100$ — $200^\circ$ ) und höheren Drucken entstehen auch andere Produkte, nämlich neben Wasserstoff  $B_{10}H_{14}$  und weitere feste Hydride. Über diese Reaktionen hatten wir schon berichtet (III, 3354).

$B_4H_{10}$ : Die Zersetzung bei  $100^\circ$  liefert u. a.  $B_2H_6$  und  $B_5H_9$ . Bei  $300^\circ$  zerfällt auch  $B_4H_{10}$  im wesentlichen in Bor und Wasserstoff.

Bei  $200^\circ$  tritt  $B_5H_9$  in verhältnismäßig großer Menge auf: 122.1 ccm  $B_4H_{10}$ . Rohrtemperatur  $200^\circ$ . Dauer des Durchleitens ca. 2 Stdn. Gefunden: 237.7 ccm Wasserstoff; 19.1 ccm  $B_2H_6$ ; nur noch Spuren unzersetztes  $B_4H_{10}$ ; 19.9 ccm  $B_5H_9$ ; im Rohre Bor und nichtflüchtige, flüssige und feste Kondensate hinter dem erhitzten Teile.

Die  $B_5H_9$ -Menge entsprach einer Ausbeute von 170 ccm  $B_5H_9$  je Liter  $B_4H_{10}$ , während beim Erwärmen des  $B_4H_{10}$  auf  $100^\circ$  zur  $B_2H_6$ -Darstellung nur 50 ccm als Nebenprodukt erhalten wurden (vergl. Abschnitt 8). Bei anderen Versuchen waren die Ausbeuten noch größer, so daß  $B_5H_9$  auf diesem (von uns leider erst zuletzt gefundenen) Wege leidlich zugänglich geworden ist, zumal man es so fast frei von ähnlich flüchtigen Hydriden bekommt. Diese neuen Versuche bestätigten die Kompliziertheit der Zersetzung des  $B_4H_{10}$ .

$B_5H_9$ : ca. 0.20 ccm (flüssig) = ca. 110 mg = ca. 39 ccm (gasförmig). Rohrtemperatur:  $300^\circ$ . Durchgeleitet in 3 Stdn. Gefunden: 87.1 ccm + 11.7 ccm (bei nachträglichem stärkerem Erhitzen des Rohres) = 98.8 ccm Wasserstoff; ca. 0.10 ccm (flüssig) unverändertes, nicht mehr ganz einheitliches  $B_5H_9$  ( $0^\circ$ -Tension: 69—66 mm statt 65 mm); kein  $B_2H_6$  oder  $B_4H_{10}$ ; im Rohre borähnlicher Beschlag, sonst keine Kondensate. Die 98.8 ccm Wasserstoff entsprachen 22 ccm zersetztem  $B_5H_9$ , d. h. etwa der Hälfte des angewandten, in Übereinstimmung mit dem übrigen Befunde.  $B_5H_9$  zeigte sich auch hier, wie schon bei Zimmertemperatur, weit beständiger als  $B_4H_{10}$ .

$B_6H_{10}$ : ca. 0.25 ccm (flüssig). Rohrtemperatur:  $300^\circ$ . Gefunden: 79.6 ccm Wasserstoff; Spuren  $B_2H_6$ ; 0.14 ccm (flüssig) unverändertes, noch sehr reines  $B_6H_{10}$ ; kein  $B_4H_{10}$  oder  $B_5H_9$ ; im Rohre Bor und schwer flüchtiges Hydrid.

Auch  $B_6H_{10}$  zersetzte sich also viel weniger leicht als  $B_4H_{10}$  unter denselben Bedingungen. Bei langem Erwärmen zerfiel es, wie nach seinem Verhalten bei Zimmertemperatur nicht anders zu erwarten war, stärker:

wir erhitzten 54.6 mg = 19.4 ccm (gasförmig)  $B_6H_{10}$  im Einschlußrohre 24 Stdn. auf  $100^\circ$  und fanden danach 25.5 ccm Wasserstoff, 0.3 ccm  $B_2H_6$ , 3.6 mg unverändertes  $B_6H_{10}$  neben farblosen und gelben festen Substanzen. Die durchschnittliche Zusammensetzung der letzteren berechnete sich zu  $BH_{1.2}$ ; sie wären also wasserstoffärmer als die gelben Krystalle ( $BH_{1.4}$ ), in die  $B_6H_{10}$  bei Zimmertemperatur übergang (Abschnitt 9).

## 12. Übersicht über die bis jetzt bekannten Borhydride.

Die frühere Zusammenstellung (III, 3364) ist nun folgendermaßen abzuändern und zu ergänzen (R.-K. = »Roh-Kondensat« der bei der Zersetzung des »Magnesiumborides« entstehenden Gase):

1.  $B_2H_6$ . Farbloses Gas. Beim Erhitzen von  $B_4H_{10}$  entstehend: Schmp.  $-165.5^\circ$ , Sdp.  $-92\frac{1}{2}^\circ$ ,  $D_{-112^\circ}$  0.44. Sehr empfindlich gegen Wasser, sonst haltbar.

2.  $B_4H_{10}$ . Farblose Flüssigkeit. Im R.-K. Schmp.  $-120^\circ$ ,  $0^\circ$ -Tension 388 mm, Sdp.  $+18^\circ$ ,  $D_{-70^\circ}$  0.59. Zerfällt schnell in Wasserstoff und eine große Zahl anderer Borhydride, darunter  $B_2H_6$  und  $B_5H_9$ . Durch Wasser langsam zersetzt.

3.  $B_5H_9$ . Farblose Flüssigkeit. In sehr kleiner Menge im R.-K.; aus  $B_4H_{10}$  durch Erwärmen. Schmp.  $-47^\circ$ ,  $0^\circ$ -Tension 65 mm,  $D_{0^\circ}$  0.61. Ziemlich beständig. Mit Wasser langsame Reaktion.

4.  $B_6H_{10}$ . Farblose Flüssigkeit. Im R.-K. Schmp.  $-65^\circ$ ,  $0^\circ$ -Tension 7 mm,  $D_{0^\circ}$  0.70. Geht bei Zimmertemperatur langsam größtenteils in 8 über. Durch Wasser langsam zersetzt.

5.  $B_{10}H_{14}$ <sup>31)</sup>. Farblose Krystalle. Im R.-K. Aus  $B_2H_6$  und auch aus  $B_4H_{10}$  beim Erwärmen. Schmp.  $99.5^\circ$ . Unzersetzt flüchtig. Löslich in Schwefelkohlenstoff; unlöslich in Wasser; mit Natronlauge gelbe Lösung.

6. Nichtflüchtiges, farbloses, in Schwefelkohlenstoff lösliches, kristallinisches Hydrid<sup>32)</sup>; wahrscheinlich 12 Atome Bor im Molekül. Aus  $B_4H_{10}$  beim Erwärmen. Beständig gegen Wasser; mit Natronlauge gelbe Lösung. Beim Erwärmen in 7 und 9 übergehend.

7. Nichtflüchtiges, gelbes, in Schwefelkohlenstoff unlösliches, festes Hydrid<sup>33)</sup>; Atomverhältnis etwa 1B:0.8H. Aus  $B_4H_{10}$  und auch aus 6 beim Erwärmen. Mit Wasser gelbe Lösung.

8. Nichtflüchtiges, kristallisiertes, gelbes, in Schwefelkohlenstoff und Benzol lösliches Hydrid (vergl. Abschnitt 10); Atomverhältnis etwa 1B:1.4H, Molekulargewicht ca. 320; Formel (unsicher) etwa  $B_{26}H_{36}$ . Aus  $B_6H_{10}$  beim Stehen in der Kälte.

Dazu kommen noch die folgenden kaum untersuchten Stoffe:

9. Schwer flüchtiges, farbloses, flüssiges Hydrid<sup>34)</sup>. Aus 6 beim Erwärmen.

10. Nichtflüchtiges, farbloses, in Schwefelkohlenstoff unlösliches, festes Hydrid<sup>35)</sup>. Aus  $B_2H_6$  beim Erwärmen. Gibt mit Wasser weiße Krystalle, mit Natronlauge eine gelbe Lösung.

11. Braune, borähnliche, feste Hydride<sup>36)</sup>. Aus anderen Hydriden bei stärkerem Erhitzen entstehend; bei höherer Temperatur in Bor und Wasserstoff zerfallend.

Diesen Hydriden schließen sich die Verbindungen an, in welchen der Wasserstoff teilweise substituiert ist:  $B_2H_5Cl$  und  $B_2H_5Br$  (Schmp.  $-104^\circ$ , Sdp. etwa  $+10^\circ$ ), beide höchst unbeständig. Weiter viele Oxy-hydride, welche aus verschiedenen Hydriden und in einzelnen Fällen (nach R. Ch. Ray) auch unmittelbar aus »Magnesiumborid« durch Behandeln mit Wasser und Laugen entstehen, teilweise isolierbare kristallinische Salze, z. B.  $KOBH_3$ <sup>37)</sup> und  $(KO)_2B_2H_4$  (Ray), bilden, im starken Reduktionsvermögen übereinstimmen, sich im übrigen hinsichtlich Färbung, Beständigkeit und chemischem Verhalten vielfach beträchtlich unterscheiden. Eine flüchtige Verbindung befindet sich unter ihnen bisher nicht.

31) III, 3359.

32) III, 3363.

33) III, 3361.

34) III, 3364.

35) III, 3356.

36) vergl. III, 3362.

37) IV, 814.

### 13. Einwirkung von Natrium-amalgam auf Borhydride.

Die übriggebliebenen Hydridreste benutzten wir zu einigen vorläufigen Versuchen über verschiedene Reaktionen der Hydride.

Zunächst prüften wir die Einwirkung von Natrium-amalgam, in der Hoffnung, ähnlich wie bei den Siliciumhydriden Abspaltung von Wasserstoff und Reduktion zu wasserstoffreicheren Hydriden zu beobachten<sup>38)</sup>. Statt dessen erfolgten hier eigentümliche Kondensationen.

Versuchsordnung wie bei den entsprechenden Versuchen mit  $\text{Si}_2\text{H}_6$ <sup>39)</sup>:

a) 40.1 ccm  $\text{B}_2\text{H}_6$  wurden 20 Stdn. bei Zimmertemperatur mit ca. 10 ccm  $\frac{1}{2}$ -proz. Natrium-amalgam geschüttelt. Außer 0.1 ccm Wasserstoff fand sich danach nichts Flüchtliges mehr vor. Der Inhalt des Gefäßes bestand aus Amalgam und einem grauen, stark quecksilberhaltigen Pulver. Wir behandelten ihn unter Ausschluß von Luft mit Wasser und erhielten eine farblose alkalische Lösung, welche wie eine Lösung des aus Natriumhydroxyd und  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  oder  $\text{B}_2\text{H}_6$  darzustellenden<sup>40)</sup> Hypoborates  $\text{NaO BH}_3$  reagierte<sup>41)</sup>: Reduktion von Permanganat und Silbernitrat; brauner Niederschlag mit Kupfersalz-, schwarzer mit Nickelsalzlösung; beim Stehen langsame Zersetzung unter Wasserstoffabspaltung. Beim Behandeln mit überschüssiger Salzsäure wurde die für vollständige Hydrolyse des angewandten  $\text{B}_2\text{H}_6$  berechnete Menge Wasserstoff frei (240.4 ccm).

b) Bei einem zweiten ähnlichen Versuche schüttelten wir 42.1 ccm (entspr. 41.4 mg)  $\text{B}_2\text{H}_6$  60 Stdn. mit  $\frac{1}{2}$  ccm Amalgam, welches nur 70 mg Natrium (entspr. 67 ccm »Natrium-Gas«, also auf 1 Mol.  $\text{B}_2\text{H}_6$  etwa  $1\frac{1}{2}$  Atome Natrium) enthielt. Wieder entstanden außer dem grauen Pulver nur Spuren Wasserstoff; das  $\text{B}_2\text{H}_6$  war völlig verschwunden. Wir brachten nun in das Reaktionsgefäß 20.2 ccm Chlorwasserstoffgas, um zu versuchen, ob dabei  $\text{B}_2\text{H}_6$  zurückgebildet würde. Nach 15-stündigem Schütteln hatte das Pulver bläulich-weiße Farbe angenommen; an Flüchtigem wurden 14.7 ccm Wasserstoff, 0.3 ccm unveränderter Chlorwasserstoff, 5.5 ccm  $\text{B}_2\text{H}_6$  gefunden. Die alkalische Lösung, welche beim Zugeben von Wasser zum Reste entstand, schied aus Silbernitratlösung Silber ab, reduzierte Nickelsalzlösung aber nicht, zeigte also andere Reaktionen als die bei a) erhaltene. Wie letztere entwickelte sie dagegen beim Ansäuern die entsprechende Menge Wasserstoff.

c) 37.4 ccm  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  mit 5 ccm  $\frac{1}{2}$ -proz. Amalgam 15 Stdn. geschüttelt. Schwarzes Pulver.  $\frac{1}{10}$  ccm Wasserstoff; kein  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  mehr, auch sonst nichts Flüchtliges. Die unter Ausschluß von Luft hergestellte wäßrige Lösung verhielt sich genau wie diejenige des Versuches a).

Diese merkwürdigen Reaktionen bedürfen näherer Untersuchung.

### 14. Einwirkung von Ammoniak.

a) Zu 2.4 ccm  $\text{B}_2\text{H}_6$  wurde über Quecksilber Ammoniakgas gegeben. Zunächst 2.4 ccm: starke Nebelbildung, Abscheidung einer farblosen Flüssigkeit; Gasvolumen: 2.0 ccm. Weiter 3.7 ccm Ammoniak: Reaktion wie vorher; Gasvolumen: 1.5 ccm. Noch einmal 0.9 ccm Ammoniak: nur noch schwache Reaktion; Gasvolumen: 1.95 ccm. Das Gas schien aus Ammoniak mit sehr wenig  $\text{B}_2\text{H}_6$  zu bestehen. Danach hatten sich etwa 1 Vol.  $\text{B}_2\text{H}_6$  und 2–2 $\frac{1}{2}$  Vol. Ammoniak zu der Flüssigkeit vereinigt.

b) 19.9 ccm  $\text{B}_2\text{H}_6$  wurden mit 164.9 ccm Ammoniak in der Vakuum-Apparatur zusammengebracht: Nebelbildung, schwache Erwärmung, Abscheidung flüssiger und fester, z. T. in Nadeln krystallisierender, farbloser Produkte. Nach kurzer Zeit wurde der Druck im Gefäß konstant; die Ammoniakaufnahme war beendet. Beim Abpumpen

<sup>38)</sup> vergl. Stock und Somieski, B. 54, 524 [1921]. <sup>39)</sup> l. c., S. 525.

<sup>40)</sup> Nach den Gleichungen:  $\text{B}_4\text{H}_{10} + 4 \text{NaOH} = 4 \text{NaOBH}_3 + \text{H}_2$  und  $\text{B}_2\text{H}_6 + 2 \text{NaOH} = 2 \text{NaOBH}_3 + \text{H}_2$ .

<sup>41)</sup> IV, 819. Die Reaktionen wurden mit einer bei einem anderen Versuche erhaltenen Lösung ausgeführt.

bei Zimmertemperatur gingen fort: 3,5 ccm Wasserstoff und 125,1 ccm Ammoniak. Es waren also ca. 19 ccm  $B_2H_6$  und ca. 40 ccm Ammoniak (Molverhältnis 1:2) zu der nichtflüchtigen Substanz zusammengetreten. Diese besaß bei Zimmertemperatur keine merkliche Tension, löste sich leicht in Wasser unter schwacher Wasserstoffentwicklung und gab die charakteristischen  $NaOBH_3$ -Reaktionen (vergl. 13 a).

c) Ganz ähnlich reagierte  $B_4H_{10}$  mit Ammoniak. 3,6 ccm  $B_4H_{10}$  + 24,0 ccm Ammoniak: feste, wasserlösliche Substanz; 8,5 ccm Restgas, größtenteils Ammoniak. Das nichtflüchtige Produkt war also aus ca. 3,6 ccm  $B_4H_{10}$  und ca. 15 ccm Ammoniak entstanden; Verhältnis  $B_4H_{10}$ :  $NH_3$  etwa 1:4.

### 15. Einwirkung von Acetylen.

$B_2H_6$  und  $B_4H_{10}$  reagierten, wenn man sie in der Kälte mit Acetylen zusammenbrachte, nicht merklich. Beim Erhitzen auf  $100^\circ$  oder bei schneller Verdichtung (z. B. im Fallrohr der Töpler-Pumpe) erfolgte heftige, explosionsartige Einwirkung unter Feuererscheinung und Abscheidung brauner fester Substanzen. Bei mäßigerem Erwärmen traten eigentümlich aromatisch riechende Kondensationsprodukte auf, die mit Wasser Wasserstoff entwickelten.

a) 10,8 ccm  $B_2H_6$  und 9,9 ccm  $C_2H_2$  wurden über Quecksilber einige Tage auf  $50^\circ$  erwärmt. Es bildeten sich flüssige und feste, farblose und gelbliche Stoffe; an Gas blieben schließlich nur 4,4 ccm  $B_2H_6$  zurück. 6,4 ccm  $B_2H_6$  und 9,9 ccm  $C_2H_2$  (Molverhältnis 1:1,5) waren also zu den Kondensationsprodukten zusammengetreten.

b) Bei einem zweiten Versuche kam ein Überschuß an Acetylen zur Anwendung: wir hielten 17,8 ccm  $B_2H_6$  und 81,3 ccm  $C_2H_2$  drei Tage lang im Einschlußrohre bei  $50^\circ$ , unter niedrigerem Druck als bei Versuch a). Es erschien ein etwas dunkler glasiger Beschlag auf der Wandung des Gefäßes. Das übrigbleibende Gas bestand aus 0,4 ccm Wasserstoff, 12,0 ccm  $B_2H_6$  und 63,1 ccm  $C_2H_2$ . Der Beschlag war also aus 5,8 ccm  $B_2H_6$  und 17,2 ccm  $C_2H_2$  (Verhältnis 1:3) entstanden.

c) Als  $B_4H_{10}$  und Acetylen über Quecksilber auf  $50^\circ$  erhitzt wurden, bildete sich ein weißer Beschlag, der sich schon beim Reiben mit Filtrierpapier unter Verpuffung zersetzte. Schlüsse quantitativer Art konnten aus diesem Versuche nicht gezogen werden, weil die bei der erhöhten Temperatur beschleunigte Selbstzersetzung des  $B_4H_{10}$  die Resultate trübte.

Es sei daran erinnert, daß wir auch aus Äthan und  $B_4H_{10}$  feste Kondensationsprodukte bekamen (Abschnitt 5).

Diese vorläufigen Versuche waren erste Erkundungen eines weiteren Teiles jener »latenten« Bor-Chemie, die zwar für das Naturgeschehen kaum Bedeutung hat, weil sie an die Abwesenheit von Wasser und somit an das Laboratorium gebunden ist, die aber wissenschaftlich belangreich ist, weil sie wichtige Aufschlüsse über die chemischen Bindungsmöglichkeiten der Elemente verspricht. Die letztbeschriebenen eigenartigen Kondensationsreaktionen machen es wahrscheinlich, daß die Chemie des Bors nicht valenzchemisch gedeutet werden kann, sondern daß sie ausgesprochen komplexchemischen Charakter hat. Noch reichen die experimentellen Unterlagen für eine begründete Theorie nicht aus. Es steht aber schon fest, daß hier ganz andere Verhältnisse herrschen als bei den übrigen nicht-metallischen Elementen, insbesondere als beim Kohlenstoff. Leider führt zu diesem Forschungsgebiet bisher nur der mühsame und zeitraubende Weg über die Borhydride.

Frau Käthe Petrasch danken wir bestens für das Geschick und den Eifer, mit denen sie uns bei den schwierigen Untersuchungen unterstützt hat.