

## 100. Alfred Stock und Wolfhart Siecke: Borwasserstoffe, VII. 1): Pentabor-Hydride.

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

Eingegangen am 2. Februar 1924; vorgetragen von Hrn. A. Stock in der Sitzung vom 13. Januar 1924.)

In der Chemie des Bors hat sich ein Gebiet der Chemie erschlossen, auf dem man mit den bisherigen, im wesentlichen der Kohlenstoffchemie entlehnten Vorstellungen über die Struktur einfacher, flüchtiger Stoffe nicht mehr auszukommen scheint.  $B_2H_6$ ,  $B_4H_{10}$ ,  $B_5H_9$ ,  $B_6H_{10}$  (denen sich jetzt  $B_5H_{11}$  zugesellt) sind einheitliche Verbindungen von unzweifelhafter Molekulargröße. Nach der heutigen Auffassung vom Bau des Boratoms könnte man erwarten, daß das Bor mit seinen drei »Valenzelektronen« noch fünf Elektronen aufnehme, also dem Wasserstoff gegenüber fünfwertig sei. Nimmt man aber an — was nach der Stellung des Bors im periodischen System auch möglich erscheint —, daß der Wasserstoff in den Borhydriden der elektronegative Bestandteil ist (ähnlich wie im Lithiumhydrid), so sollte die Wasserstoffwertigkeit des Bors drei sein. Doch weder mit Fünf- noch Dreiwertigkeit, noch auch mit Vierwertigkeit, an welche die Hydride  $B_2H_6$  und  $B_4H_{10}$  zunächst denken lassen, sind obige Formeln befriedigend zu erklären. Vielleicht muß man hier die bei festen Stoffen bewährten Vorstellungen der komplex-koordinativen Bindung auf flüchtige, niedrigmolekulare Verbindungen übertragen. Oder man wird möglicherweise gezwungen sein, die dem Chemiker geläufigen Annahmen über Atombindung ganz zu verlassen und sich Anschauungen anzuschließen, wie sie jüngst von C. A. Knorr entwickelt wurden, wonach die Bildung solcher »nichtpolaren« Verbindungen durch die Entstehung besonders beständiger, mehrere Atome umschlingender Elektronen-Systeme zustandekommt. Vorläufig halten wir unsere Kenntnis der Borchemie noch nicht für ausreichend, um genügend gestützte Strukturvorstellungen<sup>2)</sup> darauf zu gründen. Die nächste, wegen der Fremdheit des Gebietes und wegen der experimentellen Schwierigkeiten nur langsam zu bewältigende Aufgabe ist: Mehr Beobachtungsmaterial zu sammeln, weitere aufklärende Zusammenhänge zwischen den Verbindungen und neue lichtbringende Reaktionen zu suchen.

Für solchen Ausbau der Borchemie sind  $B_2H_6$  und  $B_5H_9$  die besten Ausgangsmaterialien, weil sie bei einfacher Zusammensetzung, im Gegensatz zu  $B_4H_{10}$  und  $B_6H_{10}$ , die einem unter den Händen zerfallen, verhältnismäßig beständig sind. Beide bilden sich nach unseren früheren Beobachtungen bei der Selbstersetzung des  $B_4H_{10}$  (neben dem schwerflüchtigen kristallisierten  $B_{10}H_{14}$  und zwei nichtflüchtigen festen Hydriden, von denen das eine gelb, das andere farblos ist) und sind durch fraktionierte Destillation leicht zu trennen, da  $B_2H_6$  bei  $-92^{\circ}2'$  siedet und  $B_5H_9$  bei  $0^{\circ}$  nur 65 mm Tension hat.

Von über 4 kg »Magnesiumborid« ausgehend, stellten wir etwa 6 g  $B_4H_{10}$  dar und zersetzten es durch mehrstündiges Erhitzen. Einzelheiten werden im Versuchsteile beschrieben werden. Wir erhielten fast  $1\frac{1}{2}$  l  $B_2H_6$ , das zunächst beiseitegestellt wurde und über dessen Verarbeitung wir später

<sup>1</sup> VI: B. 56, 789 [1923].

<sup>2)</sup> Keine der von anderen Seiten veröffentlichten Vermutungen deutet die jetzt bekannten Tatsachen befriedigend.

berichten werden. Als wir versuchten, das  $B_5H_9$  nach unseren früheren Angaben<sup>3)</sup> zu isolieren, wollte dies zuerst durchaus nicht gelingen, so daß uns schon Zweifel an der Existenz dieses Hydrids und an der Richtigkeit seiner Formel kamen. Langwierige Untersuchungen führten zu folgender Aufklärung:

Bei der thermischen Zersetzung des  $B_4H_{10}$  bildet sich neben  $B_5H_9$  noch ein neues Hydrid, das nach seiner Dampfdichte ebenfalls fünf Atome Bor im Molekül, aber, wie die Analyse erweist, mehr Wasserstoff enthält; es sei  $B_5H_9$  formuliert<sup>4)</sup>. Es mischt sich mit  $B_5H_9$  und stimmt mit ihm in der Flüchtigkeit so nahe überein, daß es durch fraktioniertes Destillieren oder Kondensieren nicht abzutrennen ist. Die sichere Ermittlung seiner Formel war darum bis jetzt noch nicht möglich; mit einiger Wahrscheinlichkeit läßt sich annehmen, daß sie  $B_5H_{10}$  ist. Ein Gehalt des  $B_5H_9$  an dem neuen Hydrid ist an der starken Erniedrigung des  $B_5H_9$ -Schmelzpunktes ( $-47^\circ$ ) leicht zu erkennen. Beide Hydride unterscheiden sich augenfällig im Verlauf ihres Selbsterfalles.  $B_5H_9$  zersetzt sich langsam in Wasserstoff und ein nichtflüchtiges, farbloses, schwefelkohlenstoff-lösliches, wasser-unlösliches Hydrid, das augenscheinlich mit dem einen der beiden von uns früher beschriebenen nichtflüchtigen Zersetzungsprodukte des  $B_4H_{10}$  identisch ist.  $B_5H_9$  dagegen zerfällt schon bei Zimmertemperatur so schnell, daß seine Untersuchung sehr erschwert ist (dauerndes Auftreten von Wasserstoff verhindert die genaue Bestimmung der physikalischen Konstanten, das quantitative Destillieren in der Vakuum Apparatur u. dgl.), und liefert Wasserstoff und ein nichtflüchtiges, gelbes, schwefelkohlenstoff-unlösliches, wasser-lösliches Hydrid, allem Anschein nach identisch mit dem zweiten nichtflüchtigen Zersetzungsprodukte des  $B_4H_{10}$ .

Läßt man ein Gemisch von  $B_5H_9$  und  $B_5H_9$  stehen, so ist das  $B_5H_9$  nach einigen Wochen praktisch vollständig zerfallen, während sich  $B_5H_9$  nur zu kleinem Teile zersetzt hat. Dies bietet einerseits ein einfaches Mittel,  $B_5H_9$  von  $B_5H_9$  zu befreien und es in völliger Reinheit darzustellen. Andererseits erklärt es, warum sich bei unserer ersten Untersuchung das  $B_5H_9$  anstandslos isolieren ließ. Wir hatten damals die Einschlußrohre, in denen das  $B_4H_{10}$  erhitzt worden war, zufälligerweise mehrere Monate aufgehoben, ehe wir ihren Inhalt weiterverarbeiteten, so daß inzwischen alles  $B_5H_9$  verschwinden konnte. Ohne diesen Zufall wäre die Erkennung des  $B_5H_9$  kaum gelungen. Eine genaue Untersuchung des so gereinigten  $B_5H_9$  bestätigte uns unzweifelhaft, daß in ihm ein einheitlicher Stoff von dieser Formel vorliegt.

Für Konstitutionsbetrachtungen wertvolle Reaktionen fanden wir in der Einwirkung von  $NH_3$  auf  $B_5H_9$  und von  $HCl$  auf das dabei entstehende  $NH_3$ -Anlagerungsprodukt. Die erstere vollzieht sich schon bei Zimmertemperatur allmählich, indem ein Molekül  $B_5H_9$ , auch bei großem  $NH_3$ -Überschuß, 4 Moleküle  $NH_3$  anlagert und in festes, weißes, nichtflüchtiges  $B_5H_9(NH_3)_4$  übergeht. Dieses Ammin gibt mit Wasser eine langsam Wasserstoff entwickelnde, Permanganat stark reduzierende Lösung. Bei gewöhn-

<sup>3)</sup> B. 56, 801 [1923].

<sup>4)</sup> Es wäre nicht ausgeschlossen, daß es sich um mehrere Hydride handelt. Das Verhalten des von uns untersuchten Gemisches dieser Substanz mit  $B_5H_9$  gab aber hierfür keine Andeutungen.

licher Temperatur mit HCl-Gas zusammengebracht, reagiert es zunächst schnell unter vorübergehender Verflüssigung nach der Gleichung



Gleichzeitig tritt etwas  $\text{B}_2\text{H}_6$  auf. Hier erscheint wieder die merkwürdige, unter Bildung freien Wasserstoffs verlaufende Substitution von Wasserstoff durch Halogen, die, der Kohlenstoffchemie fremd, zuerst bei den Silanen ( $\text{SiH}_4 + \text{HCl} = \text{SiH}_3\text{Cl} + \text{H}_2$ ; Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$ ), neuerdings auch beim Siloxen ( $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6 + \text{HBr} = \text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_5\text{Br} + \text{H}_2$ ; Kautsky<sup>5</sup>), aber auch schon bei Borhydriden ( $\text{B}_2\text{H}_6 + \text{HBr} = \text{B}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{H}_2$ ;  $\text{AlBr}_3$  als Katalysator)<sup>5</sup>) beobachtet wurde.  $\text{B}_5\text{H}_9$  selbst reagiert, wie wir uns überzeugten, mit HCl, auch in Berührung mit  $\text{AlCl}_3$ , nicht. Durch den Eintritt der vier  $\text{NH}_3$ -Gruppen in das  $\text{B}_5\text{H}_9$ -Molekül werden also vier Wasserstoffatome in eigentümlicher Weise gelockert. Daß es Wasserstoff des Borhydrids und nicht etwa des Ammoniaks ist, der durch Chlor substituiert wird, kann kaum bezweifelt werden. Übrigens setzt sich die Substitution, wenn auch langsamer, über die Aufnahme von vier Cl-Atomen hinaus fort: Bei tagelangem Stehen wurde bis zum Siebenfachen des ursprünglichen  $\text{B}_5\text{H}_9$ -Volumens an Wasserstoff entwickelt, entsprechend der Substitution von sieben H-Atomen. Hierbei machten sich weitere Nebenreaktionen bemerkbar: Wir konnten die Entstehung kleiner Mengen  $\text{BCl}$  nachweisen, eine Beobachtung, welche an die Umlagerung des  $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$  ( $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{BCl} + \text{B}_2\text{H}_6$ ) erinnert.

Das chlorierte  $\text{B}_5\text{H}_9$ -Ammin löste sich in Wasser unter Zersetzung und Wasserstoff-Entwicklung. Die stark reduzierende Lösung gab eine sehr charakteristische Reaktion: Zusatz von Schwefelsäure oder Sulfatlösungen erzeugte einen in Wasser unlöslichen Niederschlag weißer Krystalle. Sie enthielten außer Bor und Sauerstoff noch  $\text{NH}_3$  und  $\text{SO}_4$ , etwa im Verhältnis  $4\text{B}:5\text{NH}_3:1\text{SO}_4:1\text{O}$ . Diese Angaben können nur mit allem Vorbehalt gemacht werden, da die Analyse mit wenigen Milligrammen Substanz ausgeführt werden mußte. Wir wissen auch nicht, ob das Sulfat noch an Bor gebundenen Wasserstoff enthielt. Leider mußten wir uns bei der Untersuchung der Reaktionen des  $\text{B}_5\text{H}_9$  sehr beschränken, weil wir die Hauptmenge unseres kleinen Vorrates an reinem  $\text{B}_5\text{H}_9$  ( $\frac{1}{4}$  ccm) durch ein Mißgeschick verloren.

Zu den zwei Pentabor-Hydriden  $\text{B}_5\text{H}_9$  und  $\text{B}_5\text{H}_{10}$  kommt noch ein drittes hinzu:  $\text{B}_5\text{H}_{11}$ . Wir beobachteten schon früher<sup>6</sup>), daß sich beim Erwärmen von  $\text{B}_2\text{H}_6$  außer Wasserstoff, dem prachtvoll krystallisierenden, sublimierbaren  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$  und kleinen Mengen nichtflüchtiger Hydride spurenweise auch flüssiger, leichtflüchtiger Borwasserstoff bildete, zu wenig, als daß wir ihn damals untersuchen konnten. Jetzt war, nachdem 1400 ccm  $\text{B}_2\text{H}_6$  über sechs Monate bei Zimmertemperatur gestanden hatten, neben vereinzelten Krystallen von  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$  auch jenes Hydrid in etwas größerer, für eine erste Untersuchung hinreichender Menge entstanden. Es enthielt noch Reste von  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  (das aus dem  $\text{B}_2\text{H}_6$  nicht völlig entfernt worden war), von denen es sich durch fraktionierte Kondensation befreien ließ. Wir isolierten 0.08 ccm eines, wie fraktionierte Tensions-Messungen und Dampfdichte-Bestimmungen erwiesen, praktisch einheitlichen Hydrids, dessen

<sup>5</sup> Stock und Kuss, B. 56, 799 [1923].

<sup>6</sup> Stock, Friederici und Priess, B. 46, 3355 [1913].

— bei zwei Fraktionen übereinstimmende — Zusammensetzung genau der Formel  $B_5H_{11}$  entsprach. Das neue Hydrid war fast gerade so flüchtig wie  $B_5H_9$ , schmolz dagegen viel niedriger und unterschied sich von ihm scharf in der Selbstzersetzung. Es zerfiel schon bei Zimmertemperatur so schnell, daß die Handhabung unangenehm erschwert war, in Wasserstoff und  $B_{10}H_{14}$ :  $2B_5H_{11} = B_{10}H_{14} + 4H_2$ . Der Übergang des  $B_2H_6$  in  $B_{10}H_{14}$  verläuft augenscheinlich über das  $B_5H_{11}$ .

Pentabor-Hydride entstehen offenbar besonders leicht und bilden die Zwischenstufen bei der Entstehung der festen Borhydride aus  $B_2H_6$  und  $B_4H_{10}$ . Die drei jetzt bekannten zerfallen alle von selbst bei Zimmertemperatur in Wasserstoff und festes Hydrid; dabei liefert  $B_5H_9$  sehr langsam farbloses, schwefelkohlenstoff-lösliches, wasser-unlösliches Hydrid,  $B_5H_{11}$  schnell farbloses, schwefelkohlenstoff-lösliches, wasser-unlösliches  $B_{10}H_{14}$ ,  $B_5H_{10}$  schnell gelbes, schwefelkohlenstoff-unlösliches, wasser-lösliches Hydrid.

Bemerkenswert ist, daß die vier beständigeren einfachen Hydride nach der allgemeinen Formel  $(BH_3)_2(BH)_x$  zusammengesetzt sind, nämlich  $B_2H_6$  ( $x=0$ ),  $B_5H_9$  ( $x=3$ ),  $B_6H_{10}$  ( $x=4$ ),  $B_{10}H_{14}$  ( $x=8$ ), und daß sich auch die Formeln der beiden zersetzlicheren,  $B_4H_{10}$  und  $B_5H_{11}$ , voneinander um ein  $(BH)$  unterscheiden.

Weitere Unterlagen für die Konstitutionsermittlung erhoffen wir von der näheren Untersuchung des  $B_2H_6$  und der festen Borhydride.

### Beschreibung der Versuche.

Wir arbeiteten wieder durchweg nach dem Vakuum-Verfahren<sup>7)</sup>, ohne welches auch diese Untersuchung nicht möglich gewesen wäre. Das Apparative wird hier möglichst kurz behandelt. Dagegen halten wir uns für verpflichtet, die Ergebnisse unserer Versuche, die so bald kaum wiederholt werden dürften, ausführlicher zu beschreiben, damit man ihre Sicherheit und ihre Eignung zum Stützen von Theorien einwandfrei beurteilen kann.

#### 1. Darstellung und Zersetzung des $B_4H_{10}$ .

Im allgemeinen nach der früheren Vorschrift<sup>8)</sup>. Wir zersetzten 4200 g »Magnesiumborid«. Das Magnesiumpulver (»FF 20«) war etwas wasserhaltig und reagierte mit dem Bortrioxyd nicht heftig genug; es wurde zuvor im Hochvakuum bei gewöhnlicher Temperatur über Phosphorpenoxyd getrocknet, worauf die Reaktion nach Wunsch verlief.

Bei der Reinigung des Rohkondensats der Borhydride, Siliciumhydride usw. durch fraktionierte Kondensation bewährten sich einige kleine Abänderungen der früher angegebenen Versuchsbedingungen. Erste Destillationen: Temperatur des Destillationsgutes (D.) in 12 Stdn. von  $-160^\circ$  bis  $-90^\circ$ , in weiteren 6 Stdn. von  $-90^\circ$  auf  $-30^\circ$  gesteigert; Vorlage I auf  $-100^\circ$ , II auf  $-125^\circ$ , III auf  $-185^\circ$  (flüssige Luft). Infolge des sehr langsamen Destillierens war Kondensat II schon reich an  $B_4H_{10}$ . Die Kondensate I wurden zur Verbesserung der  $B_4H_{10}$ -Ausbeute noch viermal in derselben Weise destilliert. — Weitere Reinigung der vereinigten  $B_4H_{10}$ -Kondensate (II): Fünfmalige Wiederholung der fraktionierten Kondensation wie vorher. Alsdann: D.  $-115^\circ$  bis  $-80^\circ$  (4 Stdn.)  $\rightarrow$  I.  $-95^\circ$ , II.  $-125^\circ$ , III.  $-185^\circ$ . In III nur ganz wenig (stark siliciumhydrid-haltiges) Kondensat; in II etwa ein Drittel des vorhandenen  $B_4H_{10}$ , schon fast rein. Kondensat I fünfmal in derselben Weise neu destilliert; Vorlage I bei den letzten Destillationen auf  $-90^\circ$ , wodurch die Menge des  $B_4H_{10}$ -Kondensats in II verhältnismäßig zunahm.

<sup>7)</sup> Zusammenfassende Beschreibung: B. 54 (A), 142 [1921].

<sup>8)</sup> Stock und Kuss, B. 56, 790 [1923].

Wir erhielten schließlich 11 ccm (6 g) genügend einheitliches  $B_4H_{10}$ . Reinheitsprüfung durch fraktionierte Destillation (Badtemperatur:  $-90^\circ$ ; einzelne Fraktion: etwa 0.1 ccm, in 10 Min. abdestilliert) und Messung der  $0^\circ$ -Tensionen: Erste Fraktion 392 mm, zweite 388 mm, alle folgenden 388–386 mm ( $B_4H_{10}$  388 mm). Das Präparat mußte nach unseren früheren Feststellungen noch ein wenig Siliciumhydrid ( $Si_3H_8$ ,  $Si_4H_{10}$ ) enthalten.

Erhitzen des  $B_4H_{10}$  zur Gewinnung von  $B_2H_6$  und  $B_5H_9$  ebenfalls wie früher<sup>9)</sup>; 5 Stdn. auf  $90-95^\circ$ . Von fünf Einschlußrohren sprang eines, so daß wir dessen Inhalt verloren. Die Reaktionsprodukte verarbeiteten wir sofort weiter. Nach Öffnen der Capillaren mit dem Vakuum-Rohröffner wurde alles bei Zimmertemperatur flüchtige schnell (damit kein  $B_{10}H_{14}$  mitging) abdestilliert und in flüssiger Luft kondensiert.

Abtrennung des  $B_2H_6$  durch fraktionierte Kondensation: D.  $-175^\circ$  bis  $-150^\circ$  (4 Stdn.  $\rightarrow$  I.  $-165^\circ$  (festes Pentan), II.  $-185^\circ$ ). Das Roh- $B_2H_6$  in II noch viermal ebenso behandelt. Ausbeute: 1400 ccm  $B_2H_6$  von richtiger Tension, nur noch Spuren  $B_4H_{10}$  enthaltend. Das Hydrid wurde mittels fraktionierter Destillation auf drei Kolben von je 2 l Inhalt verteilt und darin bis zur Weiterverarbeitung etwa ein halbes Jahr bei Zimmertemperatur im Tageslicht aufgehoben.

Abtrennung der  $B_5H_9$ -Fraktion aus dem nach Abdestillieren des  $B_2H_6$  gebliebenen Reste: D.  $-120^\circ$  bis  $-50^\circ$  (6 Stdn.)  $\rightarrow$  I.  $-60^\circ$ , II.  $-100^\circ$ , III.  $-185^\circ$ . In I kondensierte sich fast nichts (also hatte sich keine nachweisbare Menge  $B_{10}H_{14}$  aus den Reaktionsgefäßen verflüchtigt), in II kondensierte sich das vermeintliche  $B_5H_9$  praktisch vollständig, in III eine sehr kleine Menge (gasförmig 14 ccm<sup>10)</sup>) hauptsächlich aus unverändertem  $B_4H_{10}$  bestehendes Kondensat. Kondensat II durch zweimalige Wiederholung der Fraktionierung weiter gereinigt (in III dabei nur noch 5 und 2 ccm (gasförmig) kondensiert). Ausbeute: 0.9 ccm entsprechend etwa 0.5 g Hydrid. Unseren früheren Beobachtungen zufolge hielten wir es für  $B_5H_9$ , zumal die  $0^\circ$ -Tension sehr nahe bei derjenigen des  $B_5H_9$  (65 mm) lag. Die Prüfung durch physikalische Untersuchung einzelner Fraktionen erwies aber, daß die Substanz keineswegs einheitlich war und noch ein anderes Hydrid (oder mehrere) enthalten mußte.

## 2. Untersuchung des vermeintlichen $B_5H_9$ ; Nachweis eines neuen wasserstoff-reicheren Hydrids.

Wir zerlegten die Substanz durch Destillation in 14 Fraktionen. Deren  $0^\circ$ -Tensionen schwankten zwischen 67 und 62 mm. Die Messung wurde durch auf fallende Zersetzlichkeit (Wasserstoff-Abspaltung) des Hydrids sehr erschwert. Dies zeigte schon, daß hier nicht allein das viel beständigere  $B_5H_9$  vorliegen konnte. Die Schmelzpunkte<sup>11)</sup> stiegen bei den Fraktionen langsam von  $-72.0^\circ$  bis  $-47.8^\circ$ , während  $B_5H_9$  bei  $-46.9^\circ$  schmilzt.

Bei weiterem fraktionierten Destillieren erhöhte sich der Schmelzpunkt der weniger flüchtigen Anteile ganz allmählich und näherte sich demjenigen des  $B_5H_9$ ; das neue Hydrid war also bei den tiefen Destillationstemperaturen etwas flüchtiger als  $B_5H_9$ . Durch zahllose Fraktionierungen (D.  $-70^\circ$  bis  $-50^\circ \rightarrow$  I.  $-85^\circ$  bis  $-80^\circ$ , II.  $-185^\circ$ ) gelang es schließlich, das Gemisch in zwei Präparate zu zerlegen, von denen das eine (A, 0.5 ccm) annähernd einheitliches  $B_5H_9$ , das andere (B, 0.4 ccm) eine an dem neuen Hydrid stark angereicherte Mischung war.

Untersuchung von A: Fraktionierung, Bestimmung der  $0^\circ$ -Tensionen und Schmelzpunkte:

Fraktion:	1	2	3	4	5	6	7	8
$0^\circ$ -Tension, mm:	63.9	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0
Schmelzpunkt <sup>12)</sup> :	$-57.6^\circ$	$-49.0^\circ$	$-49.0^\circ$	$-49.5^\circ$	$-49.9^\circ$	$-48.4^\circ$	$-48.1^\circ$	$-47.9^\circ$

<sup>9)</sup> B. 56, 797 [1923]. <sup>10)</sup> Alle Gasvolumina auf  $0^\circ$ , 760 mm bezogen.

<sup>11)</sup> Temperaturen des beginnenden Schmelzens ( $\gg$ Sinterpunkte $\ll$ , vergl. B. 42, 2059 [1909]).

<sup>12)</sup> Bei der noch nicht ganz einheitlichen Substanz hing der beobachtbare Beginn des Schmelzens vom Volumen der einzelnen Fraktionen und sonstigen Zufälligkeiten ab; daher die unregelmäßig schwankenden Zahlen.

Die Schmelzpunkte bewiesen, daß dieses  $B_5H_9$  noch nicht so rein war, wie es nach den 0%-Tensionen schien.

**Fraktionierte Dampfdichte-Bestimmung:** Wir benutzten hier zum ersten Male ein im hiesigen Institut von Hrn. G. Ritter ausgearbeitetes »aräometrisches« Verfahren, das gestattet, die Dichten sehr kleiner Gasmengen (weniger ccm) auf  $\frac{1}{2}$  bis 1% genau und schnell zu bestimmen. Es erleichtert die Untersuchung flüchtiger Stoffe außerordentlich. Wir werden es demnächst eingehender beschreiben. Heute seien nur seine Grundzüge kurz geschildert (vergl. die schematisierte Fig. 1).

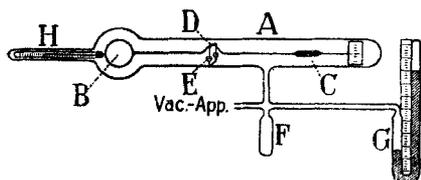


Fig. 1.

Im Rohr A befindet sich eine möglichst leichte gläserne Wage: ein Glasfaden trägt am einen Ende das geschlossene Kugelchen B von etwa  $1\frac{1}{2}$  cm Durchmesser, am anderen Ende das volle, in einen haarfeinen Zeiger übergehende Gegengewicht C, in der Mitte die beiden in Nähnadelspitzen auslaufenden Füßchen D. Diese ruhen in zwei Näpfchen E, so daß die kleine Wage möglichst reibungslos schwingen kann. Der Zeiger spielt vor einer Teilung; seine Stellung wird mit einer Lupe abgelesen. Gefäß A steht mit dem Kondensationsrohr F, dem Quecksilber-Manometer G und der Vakuumanneil in Verbindung. Im Ansatzrohr H liegt ein Thermometer. Der Auftrieb, den die Kugel B erfährt, und damit die Einstellung des »Gasaräometers« hängen von der Dichte des A erfüllenden Gases ab. Gleiche Zeigerstellung entspricht gleicher Gasdichte. Wird A nacheinander mit zwei Gasen verschiedener Dichte gefüllt, so steht der Zeiger in beiden Fällen dann gleich ein, wenn sich die (am Manometer abzulesenden) Gasdrücke umgekehrt wie die Dichten der beiden Gase verhalten. Man eicht die Wage mit Luft, d. h. bestimmt den Druck, bei dem der Zeiger auf 0 weist, während A trockne,  $CO_2$ -freie Luft enthält<sup>13</sup>). Alsdann füllt man A, nachdem die Luft weggepumpt ist, mit dem Gase oder Dampfe, dessen Dichte bestimmt werden soll, und ändert dessen Druck, bis der Zeiger wieder auf 0 steht. Aus dem nun abgelesenen Drucke lassen sich unter Berücksichtigung etwaiger Temperaturänderungen Dichte und Molekulargewicht des Gases ohne weiteres ableiten<sup>14</sup>). Durch eine zweite Bestimmung mit Luft überzeugt man sich, daß die Nullstellung der Wage während der Messung unverändert geblieben ist. Da der Apparat mit der Vakuumanneil verbunden war, konnten wir unsere Substanz fraktionsweise nach A destillieren und die Molekulargewichte aller Fraktionen (hier 9) bestimmen. Wir fanden  $M = 62.5, 63.5, 63.8, 63.9, 63.2, 63.7, 63.3, 63.8, 64.6$ , praktisch fast gleichbleibend und dem berechneten Molekulargewicht des  $B_5H_9$  (63.2)<sup>15</sup>) nahe entsprechend.

Analyse<sup>16</sup>): 53.09 mg Sbst. gaben 85.7 ccm Wasserstoff; ber. für  $B_5H_9$ : 84.9 ccm.

<sup>13</sup>) Durch Änderung des Gegengewichtes C (z. B. mit feinem Platindraht) kann man die Wage für verschiedene Drücke einstellen, je nach der Menge des Gases, die für die Dichtebestimmungen zur Verfügung steht.

<sup>14</sup>) Das Verfahren ist grundsätzlich nicht neu (vergl. z. B. die Bestimmung der Dichte der Radium-Emanation durch Gray und Ramsay, Proc. R. S. 84, 536 [1911], des Neons durch Aston, Proc. R. S. 89, 440 [1914], des Heliums durch Taylor, Phys. Review 10, 653 [1917]. Für präparative Zwecke und in dieser einfachen Form scheint es noch nicht benutzt worden zu sein.

<sup>15</sup>) Die Drucke des  $B_5H_9$  bei den Messungen (etwa 90 mm) lagen dicht beim Sättigungsdruck (130 mm). Es war daher zu erwarten, daß die gefundenen Dichten und Molekulargewichte die theoretischen infolge Assoziation überstiegen.

<sup>16</sup>) durch thermische Zersetzung des Hydrids zu Bor und Wasserstoff; Ausführung nach B. 56, 795 [1923]. Wir erhöhten hier und bei den späteren Analysen die Genauigkeit der Wägung der kleinen Substanzmengen, indem wir das Wägegefäß, B. 49, 127 [1916], beim Wägen durch ein genau gleiches kompensierten.

Untersuchung von B: Daß dieses Präparat außer dem neuen Hydrid noch  $B_5H_9$ , und zwar in erheblicher, wenn auch gegenüber jenem zurücktretender Menge, enthielt, folgte aus den späteren Beobachtungen über die Selbstzersetzung (vergl. unter 3).

Fraktionierte Dampfdichte-Bestimmung (wie oben aräometrisch): 7 Fraktionen ergaben die Molekulargewichte 63.1, 63.0, 62.5, 62.5, 63.1, 64.8, 65.2. Diese vom Molekulargewicht des  $B_5H_9$  (63.2) nicht viel abweichenden Zahlen mußten durchschnittlich etwas zu niedrig sein, da die Substanz während der Messungen, obwohl diese möglichst schnell ausgeführt wurden, je nach der Versuchsdauer mehr oder minder zerfiel und Wasserstoff abspaltete, so daß sie hinterher nicht mehr vollständig mit flüssiger Luft zu kondensieren war. Aus den Dichte-Bestimmungen und der nachstehenden Analyse folgte mit Sicherheit, daß auch das neue Hydrid 5 Atome Bor im Molekül enthielt.

Analyse: 70.68 mg Sbst. lieferten 120.9 ccm Wasserstoff, 7% mehr, als sich für  $B_5H_9$  berechnete (113.0 ccm). Die Substanz enthielt also neben  $B_5H_9$  ein wasserstoff-reicheres Hydrid:  $B_5H_9$ . Die Zusammensetzung der analysierten Probe entspräche einer Mischung von 23%  $B_5H_9$  mit 77%  $B_5H_{10}$  oder von 62%  $B_5H_9$  mit 38%  $B_5H_{11}$  oder von 74%  $B_5H_9$  mit 26%  $B_5H_{12}$ . Es ist nicht sicher zu entscheiden, welche dieser Formeln dem  $B_5H_9$  zukommt. Da aber, wie aus der Selbstzersetzung zu schließen war,  $B_5H_9$  im Präparat B an Menge überwog, so ist anzunehmen, daß es sich um  $B_5H_{10}$  handelte. Auf das — an und für sich mögliche — Vorliegen mehrerer neuer Hydride deutete nichts hin.

Zur Sicherheit ermittelten wir in einer anderen Probe den Silicium-Gehalt<sup>17</sup>. Unser Ausgangsmaterial, das  $B_4H_{10}$ , hatte noch Spuren Siliciumhydrid enthalten; Reste davon waren auch im vorliegenden Präparat zu vermuten. 82.43 mg Sbst. (entsprechend 28.8 ccm » $B_5H_{10}$ -Gas«) lieferten 1.8 mg  $SiO_2$ , entspr. 0.8 mg Si oder 0.16 ccm (gasförmig)  $Si_4H_{10}$ , d. h. etwa  $\frac{1}{2}$  Mol.-%  $Si_4H_{10}$ . Diese kleine Verunreinigung konnte das Ergebnis der verschiedenen Bestimmungen praktisch nicht beeinflussen.

Präparat B schmolz wesentlich niedriger als  $B_5H_9$  (—46.9°): Die flüchtigsten Fraktionen verflüchtigten sich bereits bei —91.5° (auch das unter 7 beschriebene  $B_5H_{11}$  schmilzt viel tiefer als  $B_5H_9$ ).

Während  $B_5H_9$  bei niedrigen Temperaturen, dem Verlaufe der fraktionierten Kondensation zufolge, ein wenig flüchtiger sein mußte als  $B_5H_9$ , stand seine Tension bei höheren Temperaturen (eine Probe des Gemisches zeigte bei 0° 61 mm) derjenigen des  $B_5H_9$  (65 mm bei 0°) etwas nach. Die Tensionskurven beider Hydride müssen sich überschneiden. Genaue Tensionsmessungen waren am  $B_5H_9$  wegen der schnellen Wasserstoff-Abspaltung nicht durchzuführen.

Die im folgenden beschriebene Verschiedenheit im Selbstzerfall ist der kennzeichnendste Unterschied zwischen  $B_5H_9$  und  $B_5H_9$ .

### 3. Die Selbstzersetzung von $B_5H_9$ und $B_5H_9$ .

$B_5H_9$  zerfällt (vergl. Abschnitt 4) langsam in Wasserstoff und ein farbloses, festes, nichtflüchtiges, schwefelkohlenstoff-lösliches, wasser-unlösliches Hydrid;  $B_5H_9$  schnell in Wasserstoff und ein gelbes, festes, nichtflüchtiges, schwefelkohlenstoff-unlösliches, wasser-lösliches Hydrid. Die beiden nichtflüchtigen Hydride sind offenbar dieselben, welche wir früher beim Zerfall des  $B_4H_{10}$  beobachteten<sup>18</sup>).

Präparat A (überwiegend  $B_5H_9$ ) und B (überwiegend  $B_5H_9$ ) ließen wir in Einschlußrohren 6 Wochen im Dunkeln bei etwa 20° stehen. Beide waren anfangs farb-

<sup>17</sup>) Durch Zersetzen mit Natronlauge; Stock und Kuss, Z. a. Ch. 128, 54 [1923].

<sup>18</sup>) Stock, Friederici und Priess, B. 46, 3361 [1913]. Das farblose Hydrid enthielt etwa 12 Atome Bor im Molekül, war unlöslich in Wasser, gab mit Natronlauge eine gelbe Lösung. Das gelbe (Bruttoformel etwa  $B_5H_4$ ) löste sich mit gelber Farbe in Wasser. Jene vorläufige Untersuchung hoffen wir ergänzen zu können, da wir jetzt größere Mengen der Hydride besitzen.

los gewesen. Sie blieben beim Aufbewahren flüssig. A zeigte nun schwach gelbe Farbe. 9.4 ccm Wasserstoff waren entstanden. Nach Abdestillieren des noch bei weitem den Hauptbestandteil ausmachenden unzersetzten  $B_5H_9$  (0.33 ccm) blieb ein geringer nichtflüchtiger, fester, farbloser, nur kleinstenteils gelblicher Rückstand<sup>19)</sup>, dessen farbloser Teil offenbar mit dem festen Zersetzungsprodukt des  $B_5H_9$  identisch war (vergl. 4).  $B_{10}H_{14}$  hatte sich nicht gebildet. Das übriggebliebene  $B_5H_9$  war reiner als vorher, ganz frei von  $B_5H_9$  und völlig einheitlich (weitere Untersuchung: Abschnitt 4).

B war nach dem Aufbewahren stark gelb gefärbt. Das Volumen des entstandenen Wasserstoffs betrug 35.8 ccm. Es ließen sich zunächst nur kleine Mengen flüchtiges Hydrid (einige Hundertstel ccm Flüssigkeit) abdestillieren. Der zurückbleibende, nichtflüchtige Rückstand (etwa 70 mg) war fest, größtenteils intensiv gelb, mit einigen farblosen Teilchen durchsetzt. Nachdem er noch mehrere Wochen im Vakuum aufbewahrt worden war, konnten wir eine nicht unbedeutliche Menge flüchtiges Hydrid, nämlich 4.3 ccm (gasförmig) nach Schmp. ( $-47.0^\circ$ ) und Dampfdichte (Mol.-Gew. 62.7) sehr reines  $B_5H_9$ , abdestillieren. Es muß dahingestellt bleiben, ob dieses  $B_5H_9$  von dem festen Hydrid anfangs durch irgend eine lockere chemische Bindung zurückgehalten oder ob es im Inneren der festen Masse mechanisch eingeschlossen war, so daß es nur so langsam abgegeben wurde.

Einen kleinen Teil des gelben Rückstandes (7.70 mg) analysierten wir, indem wir ihn im Vakuum im Porzellanschiffchen im Quarzrohr allmählich bis auf helle Rotglut erwärmten, die fortgehenden Gase bis zum vollständigen Zerfall in Bor und Wasserstoff überhitzten, den Wasserstoff abpumpten und maßen und sowohl das im Rohr abgeschiedene wie das zurückbleibende Bor wogen. Die Substanz gab zwischen  $100^\circ$  und  $120^\circ$  offenbar noch etwas  $B_5H_9$  ab (im Rohr setzten sich an der erhitzten Stelle 0.64 mg Bor ab, indem gleichzeitig 1.3 ccm Wasserstoff entstanden; unter der Voraussetzung, daß die 0.64 mg Bor  $B_5H_9$  entstammten, berechnet: 1.2 ccm Wasserstoff). Die weitere Zersetzung des Rückstandes erfolgte erst oberhalb  $200^\circ$ , und zwar durch glatten Zerfall in Bor, das im Schiffchen zurückblieb, und in Wasserstoff. Bei  $220^\circ$  war die Spaltung in die Elemente fast vollendet; von  $220^\circ$  bis Rotglut wurden nur noch 0.3 ccm Wasserstoff abgegeben. Insgesamt fanden wir: 6.55 ccm entspr. 0.59 mg Wasserstoff und 7.22 mg Bor (6.58 mg im Schiffchen, 0.64 mg im erhitzten Rohr).

Hieraus berechnete sich, nach Abzug des abgegebenen  $B_5H_9$  (0.75 mg), die Zusammensetzung des festen Hydrids zu  $BH_{0.80}$  oder  $B_5H_4$ , in Übereinstimmung mit unserer früheren Analyse des gelben  $B_4H_{10}$ -Zersetzungsproduktes (vergl. Ann. 18). Diesem glich das Hydrid auch darin, daß es mit Wasser unter schwacher Wasserstoff-Entwicklung eine charakteristisch riechende gelbe Lösung lieferte<sup>20)</sup> und daß es überaus hygroskopisch war. Beim Abwägen usw. mußte Feuchtigkeit peinlich ausgeschlossen bleiben<sup>21)</sup>.

Es ist kaum zweifelhaft, daß unser Hydrid mit dem gelben Zerfallsprodukt des  $B_4H_{10}$  identisch ist, wenigstens mit dessen Hauptbestandteil. Die Einheitlichkeit des aus  $B_4H_{10}$  entstehenden gelben Stoffes steht noch nicht fest. Die bei der früheren Analyse beobachtete stufenweise Wasserstoff-Abspaltung<sup>22)</sup> erregt in dieser Beziehung Bedenken. Dagegen sprach der Verlauf der Zersetzung beim Erhitzen dafür, daß unser gelbes Hydrid, vom  $B_5H_9$ -Gehalt abgesehen, einheitlich war. Darum war auch

<sup>19)</sup> Er gab bei längerem Stehen im Vakuum noch nachträglich etwas ( $1\frac{1}{2}$  ccm Gas)  $B_5H_9$  ab.

<sup>20)</sup> Sie gab mit Kupfersulfat-Lösung einen braunen Niederschlag, mit Nickelsulfat-Lösung und auf Zusatz von Alkali keine bemerkbare Reaktion.

<sup>21)</sup> Berührung mit ungetrockneter Luft änderte die Zusammensetzung schnell, wie sich bei der Analyse einer einige Zeit der Luft ausgesetzten Probe zeigte.

<sup>22)</sup> B. 46, 3362 [1913].

wahrscheinlich, daß es seine Entstehung nur einem flüchtigen Hydrid verdankte, daß also Präparat A außer  $B_5H_9$  nur ein  $B_5H_9$  enthielt.

#### 4. Das reine $B_5H_9$ .

Das vor dem langen Aufbewahren nur annähernd reine  $B_5H_9$  (s. unter 2, Präparat A) erwies sich nun bei sorgfältigster Prüfung als ganz einheitlich: Das  $B_5H_9$ , das ihm noch in kleiner Menge beigemischt gewesen war, hatte sich völlig zersetzt.

Wir zerlegten es (Gesamtvolumen: 0.35 ccm) durch fraktioniertes Destillieren (Badtemperatur:  $-40^\circ$ ; Vorlage:  $-44^\circ$ ; das zu destillierende Hydrid war bei  $-40^\circ$  flüssig) in 8 Fraktionen:

Fraktion:	1	2	3	4	5	6	7	8
Volumen, ccm:	0.07	0.03	0.03	0.06	0.06	0.04	0.06	0.03.
$0^\circ$ -Tension, mm:	66.8	66.8	65.6	66.0	65.8	66.1	65.8	65.5.
Schmelzpunkt:	$-46.7^\circ$	$-46.6^\circ$	$-46.6^\circ$	$-46.5^\circ$	$-46.7^\circ$	$-46.9^\circ$	$-46.5^\circ$	$-46.6^\circ$ .

Die jetzt innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmenden Schmelzpunkte bewiesen die erhöhte Reinheit. Die Tensions-Messungen geben bei solchen Substanzen, die durch wenn auch nur spurenweise Zersetzung die Oberflächenspannung und die Kuppenbildung des Quecksilbers merklich beeinflussen, leicht etwas schwankende Werte.

Zur Dampfdichte-Bestimmung (mit dem Gasaräometer, wie vorher) zerlegten wir das wieder vereinigte Präparat durch fraktioniertes Destillieren in 15 Fraktionen. Die gefundenen Molekulargewichte — der Gasdruck bei den Messungen lag diesmal nicht so nahe beim Sättigungsdruck — wichen von den berechneten durchweg nur um einige Zehntel-Prozente ab. Als Beispiel für die Leistungsfähigkeit des aräometrischen Gasdichte-Bestimmungsverfahrens seien die Daten einiger Messungen angeführt:

	Fraktion:	10	11	12	13	14	15
Abgelesener Druck, mm, Luft:		139.0	139.2	139.3	139.4	139.5	140.4
„ „ „ „ „ $B_5H_9$ :		64.0	63.9	63.9	64.0	64.3	64.4
„ „ „ „ „ Luft:		139.2	139.3	139.4	139.5	140.4	140.4
Temperatur:		$20.3^\circ$	$20.5^\circ$	$20.5^\circ$	$20.5^\circ$	$20.5^\circ$	$20.4^\circ$
Molekulargewicht:		63.05	63.17	63.22	63.14	63.06	63.17.

Das theoretische Molekulargewicht des  $B_5H_9$  ist 63.17.

Analysen: 76.4 mg Stbst. lieferten 121.5 ccm Wasserstoff; ber. 121.9 ccm.

Selbstzersetzung beim Aufbewahren:  $B_5H_9$  ist nächst  $B_2H_6$  das beständigste der leichtflüchtigen Borhydride. Aber auch in reinster Form zerfällt es in Glasgefäßen in leicht nachweisbarem Maße. Dabei scheint das freie Alkali des Glases eine Rolle zu spielen. Wir ließen 0.25 ccm reines  $B_5H_9$  bei Zimmertemperatur stehen. Die  $0^\circ$ -Tension, anfangs 65 mm, betrug nach einem Tage 67 mm, nach weiteren 3 Tagen 71 mm, nach noch 2 Tagen 74 mm. Jetzt waren 0.2 ccm Wasserstoff entstanden, die wir abpumpten. Die  $0^\circ$ -Tension ging nun wieder auf 65 mm zurück und stieg — etwas langsamer als vorher — nach 2 Tagen auf 66 mm, nach weiteren 4 Tagen auf 70 mm. Es hatten sich wieder 0.2 ccm Wasserstoff gebildet. Das zweite Produkt der Selbstzersetzung war ein farbloses, nichtflüchtiges, festes Hydrid, das nach Wegdestillieren des  $B_5H_9$  zurückblieb, sich in Schwefelkohlenstoff löste und beim Eindampfen der Lösung krystallinisch wieder ausschied, mit Wasser nicht merklich reagierte und mit Natronlauge eine gelbliche Lösung gab. Es war nach allem identisch mit den farblosen Bestandteilen der Gemische, die wir beim Aufheben der Präparate A und B erhalten hatten (Abschnitt 3), und auch mit dem schon erwähnten (Anm. 18) einen Zerfallsprodukt des  $B_4H_{10}$ .

Bei Gegenwart von Chlorwasserstoff ist  $B_5H_9$  haltbarer:

Wir brachten 4.75 ccm (gasförmig)  $B_5H_9$  mit 18.2 ccm HCl in einem 80 ccm fassenden Gefäße zusammen. Nach mehreren Tagen war noch keine Spur Wasserstoff entstanden, offenbar weil hier das freie Alkali des Glases fehlte. Wir führten das  $B_5H_9$ -HCl-Gemisch in ein mit  $AlCl_3$  beschlagenes Gefäß über, um zu sehen, ob  $B_5H_9$  durch HCl mit  $AlCl_3$  als Katalysator ähnlich zu chlorieren war wie  $B_2H_6$ . Doch fand keine Reaktion statt: Nach 3 Tagen hatte sich kein Wasserstoff gebildet, und

das Gasgemisch ließ sich durch fraktionierte Kondensation (D.  $-120^{\circ} \rightarrow$  I.  $-120^{\circ}$ , II.  $-185^{\circ}$ ) glatt in  $B_5H_9$  (in I; 4.5 ccm zurückgewonnen; 65.2 mm 0°-Tension) und HCl (in II; 18.4 ccm; Tension bei  $-97.8^{\circ}$  347 mm statt 346 mm) zerlegen.

$B_5H_9$  und  $B_4H_{10}$  reagieren nicht miteinander und sind durch fraktionierte Kondensation leicht zu trennen. Wir mischten 0.025 ccm (flüssig)  $B_4H_{10}$  mit 0.090 ccm  $B_5H_9$ . Nach eintägigem Stehen hätten sich 1.1 ccm Wasserstoff und eine Spur nichtflüchtiges Hydrid gebildet. Das Flüchtige lieferte bei der Destillation die Anfangsfraktionen:

Fraktion	Badtemperatur	Destillationsdauer	Volumen	0°-Tension	Schmelzpunkt
1	$-73^{\circ}$	5 Min.	0.025 ccm	$>200$ mm	unter $-107^{\circ}$ ,
				(vollständig vergast)	
2	$-72^{\circ}$	10 Min.	0.018	68.9 mm	$-48.5^{\circ}$ ,
3	$-72^{\circ}$	10 Min.	0.014	65.2	$-49.1^{\circ}$ .

Schon Fraktion 2 war fast einheitliches  $B_5H_9$ . Fraktion 1 ergab bei der aräometrischen Dampfdichte-Bestimmung das Molekulargewicht 54.7 (ber. für  $B_4H_{10}$ : 53.4), bestand also ganz überwiegend aus  $B_4H_{10}$ .

### 5. $B_5H_9$ und $NH_3$ ; $B_5H_9(NH_3)_4$ .

Wir ließen  $B_5H_9$ -Dampf bei jedem Versuch 5–8 ccm [gasförmig] mit etwa der 10-fachen Menge Ammoniak-Gas in Gefäßen von 100–300 ccm Inhalt bei Zimmertemperatur reagieren. Es entstand ein festes, weißes, nichtflüchtiges Anlagerungsprodukt  $B_5H_9(NH_3)_4$  in Gestalt von Nebeln, welche das ganze Reaktionsgefäß erfüllten und sich allmählich zu Boden senkten. Die Reaktion war erst nach 24–48 Stdn. praktisch beendet. Es ließ sich durch fraktionierte Kondensation der Gase nachweisen, daß nach mehrstündiger Einwirkung des großen  $NH_3$ -Überschusses auf das Hydrid noch unverändertes  $B_5H_9$  vorhanden war und daß flüchtige Zwischenprodukte bei der Reaktion nicht auftraten. Nebenher erschien immer etwas Wasserstoff, dessen Bildung wohl größtenteils auf den — in der alkalischen Umgebung vermutlich gegen sonst beschleunigten — Selbsterfall des  $B_5H_9$  zurückzuführen war.

Von mehreren quantitativ durchgeführten Versuchen einer als Beispiel: 5.82 ccm (gasförmig)  $B_5H_9$  wurden in einem weiten, 270 ccm fassenden Rohr mit 55.46 ccm  $NH_3$  zusammengebracht; Volumensumme: 61.28 ccm. Das Volumen verringerte sich, wie die Abnahme des an einem Manometer abgelesenen Druckes zeigte, folgendermaßen:

Nach Stunden:	$1/2$	$2 1/2$	$5 1/2$	21	29	41	48
Volumen, ccm:	56.8	45.4	40.1	32.6	31.9	31.5	31.6
Vol.-Abnahme, ccm:	4.4	15.9	21.2	28.7	29.4	29.8	29.7.

Danach fanden sich 0.82 ccm Wasserstoff vor. Bei Zimmertemperatur ließen sich im Hochvakuum 32.42 ccm reines  $NH_3$  (Prüfung durch Tensions-Messung; von Wasser quantitativ absorbiert) abdestillieren. An  $B_5H_9$  gebunden waren also: 55.46–32.42 = 23.04 ccm  $NH_3$ , d. h. genau das 4-fache des ursprünglichen  $B_5H_9$ -Volumens (ber. 23.28 ccm). Dieses Verhältnis war auch bei allen übrigen Versuchen das gleiche; z. B. banden I. 5.57 ccm  $B_5H_9$ , mit 56.64 ccm  $NH_3$  zusammengebracht, in 3 Tagen 22.05 ccm  $NH_3$  (für das 4-fache Volumen berechnet: 22.28 ccm) (indem gleichzeitig 1.1 ccm Wasserstoff entstanden), II. 7.71 ccm  $B_5H_9$ , mit 65.53 ccm  $NH_3$ , in 2 Tagen 30.81 ccm  $NH_3$  (ber. 30.84 ccm) (1.5 ccm Wasserstoff).

Das wohl als Koordinationsverbindung aufzufassende Tetrammin  $B_5H_9(NH_3)_4$  gab bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum kein Ammoniak ab und zersetzte sich auch bei schwachem Erwärmen (bis  $50^{\circ}$ ) nicht merklich. Es roch ganz wenig nach Borwasserstoff ( $B_5H_9$  riecht außerordentlich stark und widerlich), war unlöslich in Benzol und löste sich glatt in Wasser unter schwacher Wasserstoff-Entwicklung. Verhalten der wäßrigen Lösung: Dauernde langsame Abspaltung von Wasserstoff. Starke Reduktion von Permanganat schon in der Kälte. Beim Kochen kräftige Ammoniak-Entwicklung, geringer Borwasserstoff-Geruch. Beim Erwärmen mit Natronlauge starke Wasserstoff-Entwicklung, reiner Ammoniak-Geruch. Mit Salzsäure ebenfalls starke Entwicklung von (geruchlosem) Wasserstoff. Die Lösung verhielt sich also wie die Lösung eines »Hypoborates«. Eine Rückbildung von  $B_5H_9$  aus dem Ammin fand nicht statt.

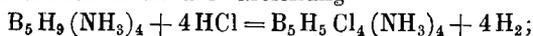
Nach einem früheren vorläufigen Versuche<sup>23)</sup> scheint auch  $B_4H_{10}$  4 Mol.  $NH_3$  anzulagern.

### 6. $B_5H_9(NH_3)_4$ und HCl.

Wir wollten sehen, ob  $B_5H_9(NH_3)_4$  mit wasserfreiem Chlorwasserstoff  $B_5H_9$  zurückgab. Die Reaktion verlief aber, wie wir schon im allgemeinen Teile ausführten, ganz anders, indem nach dem Schema  $B \cdot H + HCl = B \cdot Cl + H_2$  Hydrid-Wasserstoff unter Bildung freien Wasserstoffs durch Chlor ersetzt wurde.

$B_5H_9$  selbst reagierte nicht mit HCl (Abschnitt 4).

Sobald  $B_5H_9(NH_3)_4$  mit HCl-Gas bei Zimmertemperatur in Berührung kam, erfolgte sofort eine lebhafte, von Erwärmung begleitete Reaktion: Die feste Masse wurde zähflüssig; es entwickelten sich Gasblasen. Nach wenigen Minuten ließ die Schnelligkeit der Reaktion deutlich nach, und das Reaktionsprodukt verfestigte sich wieder. Die erste rasche Reaktion verlief im wesentlichen nach der Gleichung



es entstand so viel Wasserstoff, daß sein Volumen gleich dem vierfachen Volumen des zur Darstellung des Ammins benutzten  $B_5H_9$ , infolgedessen gleich dem Volumen des bei der Tetrammin-Bildung gebundenen Ammoniaks war. Es wurden also zunächst 4 Wasserstoffatome im  $B_5H_9$  (die entweder schon an und für sich anders gebunden sind als die übrigen oder die durch den Eintritt der  $NH_3$ -Moleküle gelockert werden) durch Chlor ersetzt. Gleichzeitig bildete sich in wechselnder Menge immer etwas  $B_2H_6$ , was nur so zu erklären war, daß ein Teil des B-reicheren Hydrids durch den nascedenden Wasserstoff zum letzten Reduktionsprodukte des Bors,  $B_2H_6$ , reduziert wurde. Diese Beobachtung ist bemerkenswert. Sie muß insbesondere bei der Beurteilung der Bildung des  $B_2H_6$  aus  $B_4H_{10}$  beachtet werden. Man darf bei Konstitutionsbetrachtungen auf diesen Übergang von  $B_4H_{10}$  in  $B_2H_6$  nicht zu viel Wert legen, muß vielmehr damit rechnen, daß er ebenfalls erst zweitleich durch die reduzierende Wirkung des vom  $B_4H_{10}$  abgespaltenen Wasserstoffs zustandekommt.

Ein Versuch als Beispiel: Wir gaben zu dem aus 7.71 ccm (gasförmig)  $B_5H_9$  dargestellten  $B_5H_9(NH_3)_4$  63.15 ccm HCl<sup>24)</sup> und pumpten den entstehenden Wasserstoff nach je 10 Min. ab: 28.08 ccm, 2.17 ccm, 1.77 ccm (zusammen 32.02 ccm). Das 4-fache des ursprünglichen  $B_5H_9$ -Volumens waren 30.8 ccm. Dann wurde alles Flüchtige aus dem Reaktionsgefäß rasch in eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage destilliert<sup>25)</sup>, aus dieser abgepumpt, über Quecksilber aufgefangen (31.64 ccm) und mit Wasser behandelt. Es erfolgte zunächst starke Absorption (HCl), alsbald schnelle Wasserstoff-Entwicklung ( $B_2H_6 + 6H_2O = 2H_3BO_3 + 6H_2$ ), indem schließlich 10.35 ccm Wasserstoff (entspr.  $10.35 : 6 = 1.72$  ccm  $B_2H_6$ ) entstanden. Die Borsäure-Titration in der Lösung ergab 1.6 mg B; genau so viel berechnete sich für 1.72 ccm  $B_2H_6$ . Die Menge des unverändert wiedergefundenen HCl betrug  $31.64 - 1.72 = 29.92$  ccm. Es waren also bei der Reaktion  $63.15 - 29.92 = 33.23$  ccm HCl verbraucht worden, d. h. merklich ebenso viel, wie Wasserstoff gebildet worden war<sup>26)</sup>, im Einklange mit dem obigen Reaktionsschema.

<sup>23)</sup> B. 56, 808 [1923].

<sup>24)</sup> Für den glatten Verlauf der Reaktion war wichtig, daß sich das Ammin im Reaktionsgefäß als dünner, gleichmäßiger Beschlag von großer Oberfläche befand.

<sup>25)</sup> Fraktionierung und Tensionsmessung zeigten, daß hier nur  $B_2H_6$  und HCl, aber keine weniger flüchtigen Stoffe (wie das bei länger fortgesetzten Versuchen auftretende  $BCl_3$ ) vorlagen.

<sup>26)</sup> Eine weitere kleine Menge Wasserstoff hatte zur Bildung des  $B_2H_6$  gedient.

Bei längerer Einwirkung des HCl auf das Ammin wurde noch mehr Wasserstoff durch Chlor substituiert. Als Nebenreaktion war dabei außer dem Auftreten des  $B_2H_6$  auch die Bildung von etwas  $BCl_3$  zu beobachten. Wiederum ein Beispiel: Das aus 5.82 ccm  $B_5H_9$  entstandene  $B_5H_9(NH_3)_4$  wurde mit 56.50 ccm HCl zusammengebracht. Gebildete Wasserstoffmengen: in  $\frac{1}{3}$  Stde. 24.2 ccm (4.16-faches des ursprünglichen  $B_5H_9$ -Volumens), in weiteren 38 Stdn. 11.45 ccm, 24 Stdn. 1.98 ccm, 24 Stdn. 1.50 ccm, 24 Stdn. 0.82 ccm, 30 Stdn. 0.66 ccm, 24 Stdn. 0.40 ccm, insgesamt 41.0 ccm, d. i. das 7-fache des  $B_5H_9$ -Volumens. Die flüchtigen Produkte der Reaktion unterwarfen wir der fraktionierten Kondensation (Vorlage I. —  $120^\circ$ , II. —  $185^\circ$ ). In II kondensierten sich 9.66 ccm HCl und 1.44 ccm  $B_2H_6$  (Untersuchung wie beim letztbeschriebenen Versuch), in I 1.86 ccm (gasförmig) annähernd reines  $BCl_3$ <sup>27</sup>.

Bei diesem Versuch waren mindestens 7H-Atome des  $B_5H_9$  durch Cl ersetzt worden. Die Chlorierung dürfte sich noch weiter treiben lassen, wenn ein größerer HCl-Überschuß angewendet wird als hier, wo zuletzt nur noch  $9\frac{1}{2}$  ccm HCl von sehr kleinem Drucke zugegen waren. Wie glatt die ersten 4H-Atome durch Cl zu verdrängen sind, zeigte ein Versuch besonders deutlich, bei dem wir  $B_5H_9(NH_3)_4$  (aus 5.57 ccm  $B_5H_9$ ) mit verhältnismäßig wenig HCl (26.10 ccm, d. i. das 4.7-fache Volumen des  $B_5H_9$ ) in einem Gefäß von 280 ccm in Reaktion brachten und wo in 24 Stdn. 22.83 ccm Wasserstoff (4-faches Volumen des  $B_5H_9$ : 22.28 ccm) entstanden.

Das nach Abdestillieren alles Flüchtigen im Reaktionsgefäß bleibende chlorierte Ammin gab bei längerem Stehen im Vakuum nichts ab. An die Luft gebracht, rauchte es und roch stark nach Chlorwasserstoff, sehr schwach nach Borwasserstoff. Durch Benzol ließen sich daraus Spuren einer chlorfreien Substanz, offenbar des festen Produktes der  $B_5H_9$ -Selbsterzersetzung, ausziehen. Wasser löste schnell unter Wasserstoff-Entwicklung. Die Lösung reagierte stark sauer, roch, besonders beim Kochen, ähnlich wie  $B_{10}H_{14}$ , entwickelte, mit Alkali erhitzt, Ammoniak, reduzierte, sauer oder alkalisch, Permanganat kräftig, gab mit Nickelnitrat-Lösung keine Reaktion, mit Kupfernitratlösung einen dünnen, braunen Niederschlag, mit Silbernitrat-Lösung eine Fällung von Silberchlorid und Silber. Am eigentümlichsten war ihr Verhalten bei Zusatz von Schwefelsäure oder Sulfat-Lösungen (z. B. Natriumsulfat): Es fielen sofort höchst charakteristische, weiße, gut ausgebildete, sternförmige, stark lichtbrechende, augenscheinlich reguläre Kryställchen (s. Fig. 2; 50-fache Vergrößerung) aus. Sie

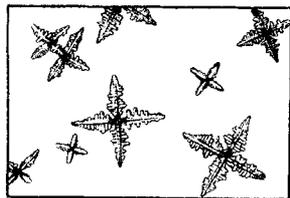


Fig. 2.

enthielten B,  $NH_3$ ,  $SO_4$ , kein Cl und waren weder in Wasser noch in Natronlauge oder Salzsäure merklich löslich, lösten sich aber in warmer verd. Salpetersäure und schieden sich aus der Lösung beim Abkühlen scheinbar unverändert aus. Beim Stehen an der Luft nahmen sie etwa  $7\%$  Wasser auf, das sie im Vakuum wieder abgaben. Beim Erhitzen im Glasröhrchen zerfielen sie unter Bildung von  $NH_3$ , sublimierendem Ammoniumsulfat und einem schwach gelblichen, wasserlöslichen, Permanganat reduzierenden Rückstand. Leider hatten wir von ihnen zu wenig für eine genauere Untersuchung. 8.19 mg dienten zu einer oberflächlichen Analyse. Sie wurden im Einschlußrohr mit 10 ccm Wasser 2 Stdn. auf  $150^\circ$  erhitzt. Dabei entstand, indem sich 2.8 ccm Wasserstoff bildeten, eine klare, Permanganat nicht mehr reduzierende Lösung. Wir brachten sie auf 50 ccm, titrierten in 25 ccm die Borsäure, bestimmten in 10 ccm die Schwefelsäure als  $BaSO_4$ <sup>28</sup>) und in einigen Kubikzentimetern das  $NH_3$  colorimetrisch mit Neblers Reagens. Es ergaben sich so für die ganze Substanz: 1.45 mg B, 3.5 mg  $SO_4$ , 2.9 mg  $NH_3$ . Diese — naturgemäß wenig sicheren —

<sup>27</sup>) Tensionen bei  $-86^\circ$  3.7 mm ( $BCl_3$ : 3 mm),  $-60^\circ$  21 mm (18 mm),  $-49^\circ$  33 mm (37 mm). Cl-Gehalt: 8.6 mg entspr. 1.81 ccm (gasförmig)  $BCl_3$ .

<sup>28</sup>) unter Berücksichtigung der in einem Nebenversuch ermittelten, nicht unbedeutlichen Sulfatmenge, welche das Glas des Einschlußrohres unter denselben Umständen an Wasser abgab.

Zahlen entsprachen etwa einer Bruttoformel  $B_4(NH_5)_5(SO_4)O$ . Ob der Stoff auch Wasserstoff enthält, war ungewiß, wie denn sein Wesen vorläufig überhaupt ungeklärt bleiben muß<sup>29)</sup>.

### 7. $B_5H_{11}$ .

Die 1400 ccm  $B_2H_6$ , die bei der Zersetzung des  $B_4H_{10}$  entstanden waren, blieben in 3 Kolben von je 1800—1900 ccm Inhalt über  $\frac{1}{2}$  Jahr bei Zimmertemperatur stehen (in I etwa 200, in II 400, in III 800 ccm  $B_2H_6$ ). III enthält die letzte, noch durch Spuren  $B_4H_{10}$  verunreinigte Fraktion unseres  $B_2H_6$ -Vorrates; dieser Kolben überzog sich beim Aufbewahren mit einem hauchdünnen, irisierenden Beschlag.

Bei dem langen Stehen hatten sich in allen 3 Kolben einzelne  $B_{10}H_{14}$ -Kryställchen ausgeschieden. Ferner waren außer unverändertem  $B_2H_6$  Wasserstoff und kleine Mengen schwerer flüchtiges Hydrid darin. Wir fanden in

Kolben I: 212 ccm  $B_2H_6$ , 9.8 ccm Wasserstoff, 0.02 ccm (flüssig) schwerer flücht. Hydrid,  
 » II: 384 » » , 31.2 » » , 0.02 » » » » » » ,  
 » III: 783 » » , 78.9 » » » , 0.09 » » » » » » ,

zus.: 1379 ccm  $B_2H_6$ , 119.9 ccm Wasserstoff, 0.13 ccm schwerer flücht. Hydrid.

Das schwerer flüchtige Hydrid erwies sich als eine Mischung des neuen Hydrids  $B_5H_{11}$  mit noch etwas  $B_4H_{10}$ , das aus Kolben III stammte und infolge seiner großen Verdünnung trotz des langen Aufbewahrens noch nicht ganz zerfallen war. Die Untersuchung des Gemisches machte wegen der Schnelligkeit, mit der sich die Stoffe in konz. Form zersetzten, wieder Schwierigkeiten. Wir zerlegten es durch fraktionierte Kondensation (D. —125° bis —80° → I. —98°, II. —185°) in zwei Fraktionen. Kondensat I (0.08 ccm) war praktisch einheitliches  $B_5H_{11}$ ; II (0.04 ccm) bestand aus einer Mischung von  $B_5H_{11}$  mit  $B_4H_{10}$ , in der dieses stark überwog.

Untersuchung von II: Die Tension der ganzen Substanzmenge war etwa gleich derjenigen des  $B_4H_{10}$ . Die aräometrische Gasdichte-Bestimmung (mit je  $2\frac{1}{2}$  ccm (gasförmig) vorgenommen) ergab bei 5 Fraktionen Molekulargewichte zwischen 53.6 und 55.0 (ber. für  $B_4H_{10}$ : 53.3). 16.97 mg lieferten bei der Analyse 34.64 ccm Wasserstoff, entsprechend der Bruttoformel  $BH_{2.41}$  oder  $B_4H_{9.64}$ . Beim Aufbewahren verhielt sich die Substanz (11.9 mg) wie  $B_4H_{10}$ : In 14 Tagen entstanden gelbliche Beschläge, 1.4 ccm Wasserstoff, 0.5 ccm  $B_2H_6$ .

Die Untersuchung des  $B_5H_{11}$  (Kondensat I) mußte sich wegen der kleinen Substanzmenge auf wenige Feststellungen beschränken. Fraktionierte Kondensation (Destillationstemperatur —60°) und Tensionsmessung:

Fraktion	Volumen (flüss.)	Tension bei —39°
1	0.01 ccm	4.7 mm,
2	0.03 »	4.7 » ,
3	0.04 »	4.1 » .

Aräometrische Gasdichte-Bestimmungen mit 9 durch Destillieren erhaltenen Fraktionen ergaben zwischen 67.0 und 67.5 liegende Molekulargewichte. Diese waren um einige Procente höher als das für  $B_5H_{11}$  berechnete Molekulargewicht (65.1), was sich dadurch erklären läßt, daß die Messungen bei einem dem Sättigungsdruck naheliegenden Gasdruck (30 mm) erfolgten, wobei eine beträchtliche Assoziation der einfachen Moleküle nichts Auffallendes ist. Die Messungen zeigten mit Sicherheit, daß ein Penta bor-Hydrid vorlag. Die Formel folgte aus zwei mit der ersten und der letzten Fraktion der Substanz vorgenommenen Analysen: I. 25.06 mg Sbst. lieferten 47.96 ccm Wasserstoff (ber. für  $B_5H_{11}$ : 47.45 ccm); II. 21.07 mg Sbst.: 40.39 ccm Wasserstoff (ber. 39.89 ccm)<sup>30)</sup>.

<sup>29)</sup> Übrigens wich die für die vollständige Hydrolyse von 8.2 mg einer derartigen Verbindung —  $B_4(NH_5)_5(SO_4)O + 8H_2O = (NH_4)_2SO_4 + 3NH_4BO_2 + B(OH)_3 + 4H_2$  — berechnete Wasserstoffmenge (3.06 ccm) von der gefundenen (2.8 ccm) nicht sehr ab.

<sup>30)</sup> Auf die Wägung des im erhitzten Quarzrohr abgeschiedenen Bors verzichteten wir hier wie bei den meisten früheren Analysen, weil ihr wegen des beim Ab-

Nach diesen Befunden war das Präparat  $B_5H_{11}$ . Spuren  $B_4H_{10}$  dürften noch darin gewesen sein, da eine quantitative Trennung beider Hydride bei den kleinen Mengen nicht erwartet werden konnte.

$B_5H_{11}$  ist eine leichtbewegliche, farblose Flüssigkeit. Unser Präparat blieb bei  $-110^\circ$  noch flüssig ( $B_5H_9$  schmilzt bei  $-46.9^\circ$ ). Mit der letzten Fraktion, von der man annehmen durfte, daß sie kein  $B_4H_{10}$  enthielt, bestimmten wir einige Tensionen: Bei  $-67^\circ$  0.2 mm,  $-57^\circ$  0.8 mm,  $-50.5^\circ$  1.3 mm,  $-41.7^\circ$  3.9 mm,  $-31.0^\circ$  9.7 mm,  $-19.0^\circ$  17.0 mm ( $B_4H_{10}$  hat bei  $-19^\circ$  schon über 160 mm Tension).  $B_5H_9$  besitzt bei  $-19^\circ$  die Tension 22 mm, ist also eine Kleinigkeit flüchtiger als  $B_5H_{11}$ .

$B_5H_{11}$  zerfällt schneller als  $B_5H_9$ . Schon nach einem Tage machte sich bei Zimmertemperatur die Zersetzung durch Bildung von Wasserstoff und von farblosen, festen Beschlägen an der Gefäßwandung bemerkbar. Bald erschienen die charakteristischen, scharf bei  $99.5^\circ$  schmelzenden Krystalle des  $B_{10}H_{14}$ . Die Umwandlung von  $B_2H_6$  in  $B_{10}H_{14}$  geht offenbar über  $B_5H_{11}$ .

Wir hoffen, später noch Gelegenheit zu finden, das neue Hydrid näher zu untersuchen und es eingehender mit  $B_5H_9$  zu vergleichen.

Frl. Käthe Schmidt danken wir für ihre eifrige, verständnisvolle Mitarbeit.

### 101. Ernst Müller und Hertha Kraemer-Willenberg: Über die hydrierende, reduzierende und oxydierende Wirkung von Hydrazin auf organische Verbindungen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 5. Januar 1924.)

Bei dem Versuch, aus Cellulose durch Hydrolyse mittels Hydrazins von nur 1.5% Wassergehalt größere Spaltungsstücke zu erhalten und diese direkt in Form von Hydrazonen abzufangen, zeigte es sich zunächst, wie der eine von uns fand, daß Cellulose (reines Filtrierpapier) beim Erhitzen in der Bombe mit fast wasserfreiem Hydrazin stark quoll. Der Inhalt der Röhre bestand aus einer weißen, halb durchsichtigen Gallerte; die Papierschnitzel waren vollständig verschwunden. Beim Öffnen der Röhre zeigte sich mäßig starker Druck, und das entweichende Gas roch intensiv nach Ammoniak. Die Gasentwicklung wurde immer heftiger, und am Boden der Röhre sammelte sich, nachdem durch die Gasentbindung die Gallerte etwas hochgeschoben war, eine wasserklare, leicht bewegliche Flüssigkeit an, die sich als flüssiges Ammoniak erwies: Unter starker Abkühlung der Röhre verdunstete dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur nach wenigen Minuten. Das Reaktionsprodukt sinterte im Exsiccator über Schwefelsäure (zur Entfernung evtl. beigemengten Hydrazins) zu einer schwach grünlich gefärbten, glasigen Masse, deren Zusammensetzung bisher noch nicht aufgeklärt werden konnte. Das Auftreten von Ammoniak zeigte jedoch, daß das Hydrazin bei dem oben beschriebenen Versuch nicht, wie gewöhnlich, reduzierend gewirkt hatte, sondern vielmehr selbst reduziert wurde, wobei auf 1 Mol. Hydrazin 1 Mol. Wasserstoff verbraucht wurde:  $NH_2 \cdot NH_2 + H_2$

kühlen des Bor-Beschlages immer eintretenden Abspringens feiner Bor-Splitterchen (vergl. B. 56, 796 [1923]) keine besondere Genauigkeit zukam. Der quantitativen Spaltung des Hydrids in die Elemente versicherten wir uns durch alle früher beschriebenen Vorsichtsmaßregeln.