

0.3607 mg Phosphormolybdän-Niederschlag 14.20 mg % P (absol. P-Gehalt der zur Analyse verwandten 42 mg Lösung: 0.006 mg P).

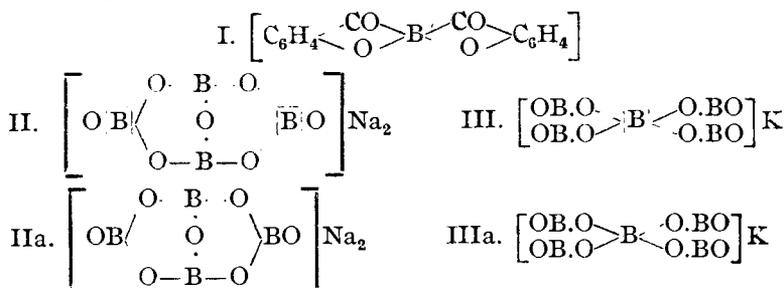
Da die einzelne Wägung auf der Ultrawage weniger schwierig und bei Nichtbeachtung der Zehntel Mikrogramme schneller auszuführen ist als auf der Mikrowage, dabei aber die Genauigkeit sich sehr erhöht, so ist der Ultrawage zunächst bei sämtlichen Mikrowägungen der Vorzug zu geben. Weiter gelingt es aber auch ohne jede Schwierigkeit, mit Substanzmengen stimmende Analysen zu erhalten, die bisher außerhalb des Bereiches gravimetrischer Methoden lagen. Es ist dies besonders von Wert für den Biologen, dem oft nur sehr geringe Substanzmengen zur Verfügung stehen, und der bisher in vielen Fällen auf die exakten gravimetrischen Methoden der quantitativen analytischen Chemie verzichteten und sich mit unsicheren, umständlichen Bestimmungsarten (Nephelometer, Colorimeter) begnügen mußte.

49. J. Böeseken: Über die komplexen Borverbindungen und die Asymmetrie der Bor-salicylsäure.

Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Delft, Holland.

(Eingegangen am 29. November 1924.)

Obgleich Hr. Rosenheim¹⁾ nun auch mit dem asymmetrischen Bau der innerkomplexen Borate vom Typus I einverstanden ist, so nötigt die



Mitteilung der HHrn. A. Rosenheim und H. H. Vermehren²⁾ mich doch, einige kleine Bemerkungen zu machen.

Erstens sei darauf hingewiesen, daß meine Untersuchungen über die Wechselwirkung zwischen Borsäure und den Polyhydroxyverbindungen schon im Jahre 1911³⁾ angefangen und seitdem in verschiedenen Richtungen fortgesetzt sind. Seit dem Jahre 1917⁴⁾ habe ich mich auch mit der Zusammensetzung der komplexen Borate beschäftigt. Die Richtigstellung der ersten Analysen dieser Verbindungen und die Deutung ihrer Konfiguration hat in zwei Abhandlungen des Jahres 1922 von P. Hermans⁵⁾ und von mir⁶⁾ stattgefunden. Das Resultat der Untersuchungen über die Boro-salicylsäure ist in einer Mitteilung an die Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam⁷⁾ festgelegt und schließlich in der Dissertation J. Meulenhoffs ausführlich beschrieben.

¹⁾ B. **57**, 1828 [1924]. ²⁾ B. **57**, 1337-1342 [1924].

³⁾ R. **30**, 392-406 [1911]. ⁴⁾ R. **37**, 185-194 [1917].

⁵⁾ Versl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam. Wisk. en Natk. **31**, 626 [1922].

⁶⁾ Versl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam. Wisk. en Natk. **31**, 591 [1922].

⁷⁾ Versl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam. Wisk. en Natk. **33**, 23 [1924].

Es freut mich, daß die HHrn. Rosenheim und Vermehren bei ihren Untersuchungen zu denselben quantitativen Ergebnissen gekommen sind und sich im wesentlichen unserer Auffassung über die Konfiguration dieser innerkomplexen Verbindungen anschließen. Hr. Rosenheim wendet sich aber auch noch in der letzten Notiz gegen meine Annahme eines fünfwertigen Boratoms. Ich vermute, daß ihm nur ein sehr unvollständiges Referat meiner diesbezüglichen Publikation (l. c.) vorgelegen hat und daß er dadurch einen sehr einseitigen Eindruck davon bekommen hat. Ich habe nämlich in dieser Arbeit, fußend auf den bekannten Betrachtungen Langmuirs⁸⁾ über das Elektronen-Oktett in der äußeren Schale der Atome⁹⁾ und von Kossel über die polaren und hetero-polaren Bindungen¹⁰⁾, ausführlich besprochen, wie man sich den Übergang des dreiwertigen Bor₃ in das höherwertige denken soll. Ich will daraus einige Sätze anführen, um zu zeigen, daß unsere Meinungen nicht so weit auseinander laufen, wie Hr. Rosenheim meint: „... es bildet sich HBF₄, eine einbasische Säure; man kann nun annehmen, daß (am BF₃) ein viertes Atom Fluor homöopolar gebunden ist. Das ist aber nicht möglich (weil das Bor kein freies Elektron mehr besitzt), ohne daß zu gleicher Zeit ein Elektron (vom H-Atom) aufgenommen wird und die Gruppe BF₄ in den Zustand eines negativen Ions übergeht. Man kann auch sagen: die polar-gebundene HF-Molekel taucht mit zwei Elektronen des F-Atoms in die äußere Schale des Boriums hinein, wobei die ganze BF₄-Gruppe zum negativen Ion wird. Es ist dem H-Ion ganz einerlei, ob das abgespaltete Elektron an einem der vier Fluoratome außerhalb oder innerhalb der Schale des Boriums sitzt; es hat eben keine feste Stelle mehr und kann um den ganzen Komplex herumwandern. Angesichts der Einwertigkeit des Fluors und des Komplexes darf man das Bor fünfartig annehmen mit demselben Rechte, wie man den Stickstoff in den Ammoniumverbindungen fünfartig betrachtet.“ Bei der Diskussion über die Konfiguration des Kalium-boro-brenzcatechates sagte ich weiter: „Die vier Sauerstoffatome der beiden Brenzcatechin-Reste sind am Bor gebunden. Das kann aber nur geschehen, wenn ein Elektron eines Metalles oder eines Wasserstoffatoms an den Komplex abgegeben ist. Hat dieser Übergang einmal stattgefunden, dann ist es dem Metall- (oder H-) Ion einerlei, wo sich dieses Elektron befindet. Angesichts der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs, der Zweiwertigkeit des Sauerstoffs und der Einwertigkeit des Komplexes darf man hier das Bor wohl fünfartig annehmen, eine der Bindungen ist dann polar.“

Ich gebe natürlich gerne zu, daß es besser wäre, den Begriff Wertigkeit ganz über Bord zu werfen und den Koordinationsbegriff streng durchzuführen.

Das trifft besonders zu bei den Verbindungen vom Zypus H₃N.BF₃, bei welchen sowohl das Bor als der Stickstoff mit vier Atomen verbunden sind. Auch im krystallisierten Borstickstoff (BN)_n sind die Atome Bor und Stickstoff sehr wahrscheinlich in derselben Weise gruppiert wie die Kohlenstoffatome im Diamant, und ich sagte davon deshalb: „Man sieht bei dieser Vorstellung, wie der Begriff der Valenz verfließt. Das Bor ist mehr

⁸⁾ „Hydrage tot de Kennis van organische Boriumverbindungen“, Amsterdam 1924.

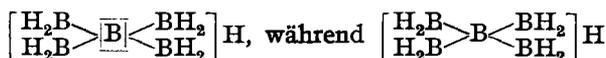
⁹⁾ Irving, Langmuir, Am. Soc. **41**, 868 [1919], **42**, 274 [1920].

¹⁰⁾ Ann. d. Physik **40**, 229 [1916].

als dreiwertig, weil es etwas zuviel hat. Gebunden machen sie deshalb den Eindruck, zwei vierwertige Elemente zu sein.“ Ich habe also nur noch an dem (wechselnden) Wertigkeitsbegriff festgehalten, um darzutun, daß man damit in den meistbekanntesten Borverbindungen wie $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ und dem schön krystallisierenden Kaliumpentaborat KB_5O_8 den Bau dieser Salze am einfachsten nach den Formeln II und III darstellen kann.

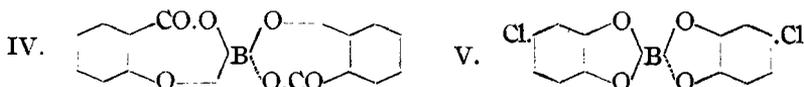
Man kann diese Symbole natürlich auch als II a und III a schreiben, drückt damit aber weniger deutlich aus, daß in diesen Salzen die Boratome nicht identisch sind.

Auch ist es möglich, der relativ stabilen Borwasserstoffverbindung B_5H_9 , in welcher ein Wasserstoffatom durch Kalium ersetzt werden kann¹¹⁾, ein passendes Symbol zu geben, nämlich



diese Sonderstellung etwas weniger gut ausdrückt.

Eben die Entdeckung der optisch aktiven Borverbindungen hat dieser Auffassung eine sehr willkommene Stütze gegeben, denn die aktiven Boro-salicylate (IV), Borhydroxyisobutyrate und Boro-chloro-brenzcatechate (V)



reihen sich vollkommen den aktiven Ammoniumverbindungen an. Wie bei der Bildung dieser Verbindungen der Stickstoff ein Elektron an das Anion abgegeben hat, so hat das Boratom bei der Bildung des Komplexes ein Elektron vom Kation aufgenommen, in beiden Substanz-Arten entsteht ein Ion vom Typus des vierwertigen Kohlenstoffs. Auch hier genügt der Koordinationsbegriff, aber der Gegensatz Anion bei den Borverbindungen gegenüber Kation bei den Ammoniumsalzen wird doch erst verständlich, indem man auch die Elektronen-Wanderungen in die Betrachtung hineinzieht.

Und sogar bei den Verbindungen vom Typus $\text{H}_3\text{X} \cdot \text{BF}_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$, welche elektrisch neutral und chemisch gesättigt sind, ist die Übereinstimmung der räumlichen Konfiguration mit den Kohlenstoffverbindungen nur möglich, weil das Stickstoffatom zwei seiner Elektronen in die äußere Schale des Bors bzw. des Sauerstoffs hineinsenken kann.

Delft, Holland, 25. November 1924.

¹¹⁾ Stock, B. 54, A 142—188 [1921].