

### 361. Alfred Stock und Erich Pohland: Borwasserstoffe, VIII.<sup>1)</sup>: Zur Kenntnis des $B_2H_6$ und des $B_5H_{11}$ .

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

(Eingegangen am 5. August 1926; vorgetragen von Hrn. A. Stock in d. Sitzung am 12. Juli 1926.)

Das Ausgangsmaterial für die in dieser und den beiden folgenden Mitteilungen beschriebenen Versuche bildeten  $1\frac{1}{2}$  l  $B_2H_6$ -Gas, die wir bei früherer Gelegenheit dargestellt hatten<sup>2)</sup>. Die Arbeitsweise war die hier allein mögliche: Hochvakuum-Verfahren und -Apparatur<sup>3)</sup>; völliger Ausschluß von Luft, Feuchtigkeit und Fett.

#### 1. Reinigung des $B_2H_6$ ; neue Dichte-Bestimmungen.

Das  $B_2H_6$  enthielt noch etwas  $SiH_4$ ; 51.2 ccm der ersten flüchtigsten Fraktion, in der sich das  $SiH_4$  anreichern mußte (Sdp. des  $SiH_4$ :  $-112^0$ , des  $B_2H_6$ :  $-92\frac{1}{2}^0$ ), lieferten bei der Zersetzung mit Natronlauge im Platinfäß<sup>4)</sup> 0.56 mg  $SiO_2$ , entspr. 0.30 mg = 0.21 ccm = 0.4 Vol.-Proz.  $SiH_4$ <sup>5)</sup>. Das Borhydrid wurde durch sorgfältige, oft wiederholte fraktionierte Destillation nach der früher gegebenen Vorschrift<sup>6)</sup> gereinigt. Ehe wir es in chemischen Versuchen verbrauchten, benutzten wir die reinsten Fraktionen, um die Gasdichte bei wechselnden Drucken und damit das Atomgewicht des Bors zu bestimmen. Über diese von Hrn. Gerhard Ritter mit Hilfe der „magnetischen Präzisions-Schwebewage“<sup>7)</sup> möglichst genau ausgeführten Messungen soll in der Zeitschrift für physikalische Chemie berichtet werden.

Dichte des flüssigen  $B_2H_6$ : 0.2544 g  $B_2H_6$  hatten bei  $-112^0$  0.568 ccm Volumen;  $D_{-112^0}$  (flüssig) = 0.447<sup>8)</sup>.

Dichte des festen  $B_2H_6$ : Wir verfolgten den Volumenrückgang, den im Meßröhrchen verflüssigtes  $B_2H_6$  erfuhr, wenn man es von unten her ganz allmählich mit flüssiger Luft zum Erstarren brachte. 0.2756 g entsprachen 0.478 ccm;  $D_{-18^0}$  (fest) = 0.577.  $B_2H_6$  krystallisiert leicht; die Krystalle sind optisch einachsig, wahrscheinlich hexagonal (wie  $C_2H_6$ ).

#### 2. Über die Selbstzersetzung des $B_2H_6$ beim Aufbewahren und über das $B_5H_{11}$ .

Beim Erwärmen auf höhere Temperaturen,  $150^0$  und darüber, zerfällt  $B_2H_6$  ziemlich schnell, indem u. a. das feste, prächtig krystallisierende Hydrid  $B_{10}H_{14}$  entsteht. Bei Zimmer-Temperatur ist  $B_2H_6$  recht beständig: Ganz langsam bilden sich, wie wir kürzlich mitteilten<sup>9)</sup>, außer etwas  $B_{10}H_{14}$  Spuren H und  $B_5H_{11}$ , ein flüssiges, zersetzliches, sich unter H-Abspaltung in  $B_{10}H_{14}$  verwandelndes Hydrid, augenscheinlich die Zwischenstufe beim Übergang von  $B_2H_6$  in  $B_{10}H_{14}$ .

Wir isolierten aus  $\frac{1}{2}$  l  $B_2H_6$ , das 10 Monate am Licht aufbewahrt worden war, einige ccm (gasförmig) einheitliches  $B_5H_{11}$  und konnten damit unsere Kenntnis dieses Hydrides erweitern.

<sup>1)</sup> VII.: B. 57, 562 [1924].    <sup>2)</sup> B. 57, 562 [1924].

<sup>3)</sup> vergl. B. 54, 142 (A) [1921].    <sup>4)</sup> Nach Z. a. Ch. 128, 54 [1923].

<sup>5)</sup> Alle Gasvolumina beziehen sich auf  $0^0$ , 760 mm.

<sup>6)</sup> B. 56, 798 [1923].    <sup>7)</sup> Stock und Ritter, Ph. Ch. 119, 351 [1926].

<sup>8)</sup> Früher (B. 56, 798 [1923]) an weniger Substanz zu 0.44 gefunden.

<sup>9)</sup> B. 57, 574 [1924].

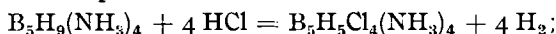
Tensionen (bei mehreren Fraktionen übereinstimmend):

-53 <sup>0</sup>	-42 <sup>0</sup>	-34 <sup>0</sup>	-31 <sup>0</sup>	-19 <sup>0</sup>	0 <sup>0</sup>
1	3 1/2	6	8	18	57 mm.

Schmelzpunkte von drei Fraktionen:  $-129.1^0$ ;  $-128.3^0$ ;  $-128.5^0$ .

Die Gasdichte bestimmten wir an 4 Fraktionen mit der „einfachen Magnet-Schwebewage“<sup>10)</sup>; gefundene Molekulargewichte: M = I. 65.0; II. 64.6; III. 64.4; IV. 64.7; berechnet für  $B_5H_{11}$ : 65.2.

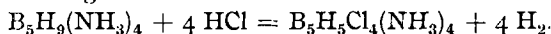
Den kleinen  $B_5H_{11}$ -Vorrat benutzten wir, um das Verhalten dieses Hydrides gegenüber  $NH_3$  zu untersuchen, was im Hinblick auf die bemerkenswerten Reaktionen zwischen  $B_5H_9$  und  $NH_3$ <sup>11)</sup> Interesse bot.  $B_5H_9$  lagert bei Zimmer-Temperatur  $NH_3$  an und geht quantitativ in festes, weißes, nicht-flüchtiges,  $NH_3$ -lösliches  $B_5H_9(NH_3)_4$  über. Dieses Ammin reagiert mit HCl bei gewöhnlicher Temperatur im wesentlichen nach der Gleichung:



gleichzeitig tritt etwas  $B_2H_6$  auf. Das teil-chlorierte  $B_5H_9$ -Ammin löst sich in Wasser unter H-Entwicklung. Die stark reduzierende Lösung zeigt eine sehr charakteristische Reaktion: einen weißen krystallinischen Niederschlag<sup>12)</sup> auf Zusatz von  $H_2SO_4$ - oder Sulfat-Lösungen.

Auch  $B_5H_{11}$  nimmt  $NH_3$  auf; doch verläuft die Reaktion nicht so einfach und quantitativ. Wir brachten 2.78 ccm (Gas)  $B_5H_{11}$  mit 27.5 ccm  $NH_3$  bei tiefer Temperatur zusammen und ließen das Gemisch sich langsam von  $-130^0$  bis auf gewöhnliche Temperatur erwärmen. Es entstand ohne H-Entwicklung ein nicht-flüchtiges Öl. 19.9 ccm  $NH_3$  waren unverändert abdestillieren. Die 2.8 ccm  $B_5H_{11}$  hatten also 7.56 ccm  $NH_3$ , d. h. auf 1 Mol. 2.7 Mol.  $NH_3$ , gebunden.

Bei einem zweiten Versuch ließen wir zu verdampftem  $B_5H_{11}$  (1.26 ccm) bei Zimmer-Temperatur schnell 21.7 ccm  $NH_3$  hinzuströmen. Es bildeten sich sofort dichte Nebel, die sich bald als Tröpfchen niederschlugen. Diesmal wurde H abgespalten (1.24 ccm). Von dem großen  $NH_3$ -Überschuß wurden 5.70 ccm gebunden, d. h. 4.5  $NH_3$  auf 1  $B_5H_{11}$ . Es scheint also, daß  $B_5H_{11}$  unter diesen Versuchsbedingungen 1 Mol. H abgibt und daß das dadurch entstehende  $B_5H_9$  etwa 4  $NH_3$  aufnimmt, entsprechend unseren früheren, eben erwähnten Beobachtungen. Diese Hauptreaktion wird durch Nebenreaktionen etwas getrübt. Das nicht-flüchtige (in flüssigem  $NH_3$  lösliche) Ammin verhielt sich ganz ähnlich wie  $B_5H_9(NH_3)_4$ : Mit 11.0 ccm HCl zusammengebracht, fing es sogleich an zu reagieren; die Substanz wurde krystallinisch-fest, es entstanden H (5.85 ccm) und etwas  $B_2H_6$  (0.5 ccm). Nach 24 Stdn. waren noch 5.0 ccm HCl ungebunden vorhanden, d. h. 6.0 ccm HCl hatten reagiert. Das Versuchsergebnis entsprach also annähernd der oben angeführten Gleichung:



Auch hier war das bei der Reaktion zwischen Ammin und HCl freiwerdende H-Volumen gleich dem Volumen des in Reaktion tretenden HCl. Die unter H-Entwicklung entstehende wäßrige Lösung des chlorierten Ammins gab auch die erwähnte charakteristische Reaktion, einen krystallinischen Niederschlag auf Zusatz von Sulfat-Lösungen.

<sup>10)</sup> Ph. Ch. 119, 349 [1926].    <sup>11)</sup> B. 57, 571 [1924].

<sup>12)</sup> Abbildung der Krystalle: B. 57, 573 [1924]; die uns zur Verfügung stehenden winzigen Mengen reichten zu einer genaueren quantitativen Untersuchung leider nicht aus.

Dieser Ähnlichkeiten im Verhalten des  $B_5H_{11}$  und  $B_5H_9$  hat man sich bei Betrachtungen über die Konstitution dieser Borhydride zu erinnern (vergl. Mitteilung XI).

Das aus  $B_5H_{11}$  und  $NH_3$  gebildete Ammin liefert, wie  $B_2H_6(NH_3)_2$ , beim Erhitzen  $B_3N_3H_6$ . Hierauf kommen wir bei der Besprechung dieser merkwürdigen Verbindung in Mitteilung IX zurück.

Außer  $B_5H_{11}$  und  $B_{10}H_{14}$  entsteht, wie wir neuerdings fanden, aus  $B_2H_6$  beim Aufbewahren auch eine sehr kleine Menge  $B_4H_{10}$ , also das Borhydrid, aus dem  $B_2H_6$  durch Erhitzen ursprünglich dargestellt wird. Durch umständliches Fraktionieren läßt sich das  $B_4H_{10}$  isolieren. Ein derartiger Versuch:

Aus 150 ccm reinstem, zuvor  $B_4H_{10}$ -freiem  $B_2H_6$ , das sechs Monate im Licht gestanden hatte, isolierten wir 0.6 ccm (Gas) Hydrid, an dessen Identität mit  $B_4H_{10}$  nach den folgenden Bestimmungen (die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf  $B_4H_{10}$ ) nicht zu zweifeln war:

Tensionen:	—119°	—101°	—70°	—59°
	$\frac{1}{2}$ ( $\frac{1}{2}$ )	1 (1)	6 (6)	12 (13) mm.
Schmelzpunkt:	—122° (—120°).			

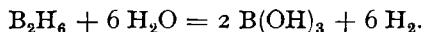
Analyse: 0.58 ccm (Gas) über Hg mit  $H_2O$  zersetzt. Langsame H-Entwicklung: 6.6 ccm (ber. für  $B_4H_{10}$ : 6.4 ccm). B in der wäßrigen Lösung titriert; gef. 2.33 ccm („B“-Gas), ber. 2.32 ccm.

Das Auftreten von Spuren  $B_4H_{10}$  im sorgfältig gereinigten  $B_2H_6$  hatten wir auch früher schon gelegentlich beobachtet, es aber auf Reste des  $B_4H_{10}$  zurückgeführt, aus dem das  $B_2H_6$  gewonnen worden war.

### 3. Verhalten von $B_2H_6$ gegenüber O und $H_2O$ .

Im Gegensatz zu den höheren Borhydriden (und auch zu den Siliciumhydriden) reagiert reines  $B_2H_6$  mit O oder Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Nachdem 11.28 ccm  $B_2H_6$  und 6.62 ccm O 48 Stdn. in einem 300-ccm-Gefäß gestanden hatten, fanden wir 6.80 ccm O und 11.14 ccm unverändertes  $B_2H_6$  vor.

Durch überschüssiges  $H_2O$  wird  $B_2H_6$  bei gewöhnlicher Temperatur in kürzester Zeit vollständig hydrolysiert:



Es erfolgt aber auch dann keine andere Reaktion, wenn man wenig  $H_2O$  als Dampf mit einem großen Überschuß von  $B_2H_6$  reagieren läßt. Unsere Hoffnung, hierbei zu teil-oxydiertem Hydrid, etwa nach der Gleichung:  $B_2H_6 + H_2O = B_2H_5(OH) + H_2$ , zu kommen, erfüllte sich nicht. Zwei Beispiele (von Hrn. W. Siecke bearbeitet):

a) 9.33 ccm  $B_2H_6$  und 6.08 ccm  $H_2O$ -Dampf 1 Stde. in einem 1250-ccm-Kolben: sehr schnell Beschlag von Borsäure; 8.50 ccm  $B_2H_6$  unverändert, d. h. 0.83 ccm  $B_2H_6$  verbraucht; 5.75 ccm H entstanden, entspr. 0.94 ccm nach obiger Gleichung hydrolysiertem  $B_2H_6$ ;  $H_2O$  vollständig verbraucht.

b) 11.10 ccm  $B_2H_6$  + 12.25 ccm  $H_2O$  nur 4 Min. im 1250-ccm-Kolben: Leichter Beschlag; unverändert: 10.60 ccm  $B_2H_6$  und 8.54 ccm  $H_2O$ , also verbraucht: 0.50 ccm  $B_2H_6$  und 3.71 ccm  $H_2O$ ; 3.35 ccm H entwickelt, entspr. 0.56 ccm ganz hydrolysiertem  $B_2H_6$ .

4.  $B_2H_6$  und Na-Amalgam<sup>13)</sup>.

Mit Alkalimetall reagiert  $B_2H_6$  nur ganz oberflächlich, mit flüssigem Na-Amalgam beim Schütteln dagegen schon bei Zimmer-Temperatur leicht und quantitativ.

a) (Na-Überschuß) 22.90 ccm  $B_2H_6$  mit einer Lösung von 1.02 g Na in 10 ccm Hg 48 Stdn. geschüttelt<sup>14)</sup>: außer 0.2 ccm H (aus Spuren Feuchtigkeit) nichts Flüchtiges mehr im Gefäß; auf dem Amalgam dunkelgraues Pulver. Das  $B_2H_6$  (das mit Hg allein auch bei langem Schütteln nicht reagiert) war also durch das Na quantitativ zu einer nicht-flüchtigen Substanz gebunden worden. Diese erwies sich als unlöslich in Benzol, auch in der Hitze. In Wasser löste sie sich unter Zersetzung und H-Entwicklung. Die Lösung zeigte die charakteristischen Reaktionen einer Lösung von  $B_2H_6$  in starker Kalilauge, d. h. des Hypoborates  $KOBH_3$ <sup>15)</sup>, gab z. B. mit essigsaurer Ni-Salz-Lösung den schwarzen Niederschlag von  $Ni_2B$ . Das  $B_2H_6$  erhält also offenbar seine Konstitution im wesentlichen, wenn es an Na angelagert wird.

b) ( $B_2H_6$ -Überschuß) 43.57 ccm  $B_2H_6$  mit einer Lösung von 0.02215 g Na (entspr. 21.6 ccm „Na“-Gas) in 7 ccm Hg 60 Stdn. geschüttelt. Nach 24 Stdn. war die Reaktion dem Augenschein nach beendet. Nach dem Öffnen des Gefäßes fanden wir neben 0.2 ccm H 32.75 ccm unverändertes  $B_2H_6$ . Wir destillierten das  $B_2H_6$  noch einmal in das Reaktionsgefäß zurück und schüttelten dieses weitere 90 Stdn. Danach waren 0.2 ccm H und 32.60 ccm  $B_2H_6$  vorhanden; eine weitere Reaktion war nicht erfolgt. Die 21.6 ccm Na hatten 10.97 ccm  $B_2H_6$  gebunden. Das Anlagerungsprodukt entspricht also der Formel  $B_2H_6(Na)_2$ .

c) (Ebenfalls  $B_2H_6$ -Überschuß) 35.37 ccm  $B_2H_6$  mit 19.03 ccm „Na“ in 6.5 ccm Hg 72 Stdn. geschüttelt: 0.15 ccm H; 25.97 ccm  $B_2H_6$  unverändert, 9.4 ccm  $B_2H_6$  gebunden. Formel des Reaktionsproduktes wieder:  $B_2H_6(Na)_2$ .

Diese Reaktionen gleichen der Bildung der „Triphenylboryl“-Alkalimetall-Verbindungen, die E. Krause kürzlich dargestellt hat<sup>16)</sup>. Krause erhielt z. B. äther-lösliches<sup>17)</sup>, krystallinisches  $(C_6H_5)_3B(Na)$  beim Zusammenbringen von Na mit einer ätherischen Lösung von  $B(C_6H_5)_3$ . Die Alkali-Verbindung, deren Molekulargröße nicht bestimmt ist<sup>18)</sup>, verhält sich wie ein lockeres Anlagerungsprodukt; schon beim Schütteln mit Hg gibt sie ihr Na ab, um sich in  $B(C_6H_5)_3$  zurückzuverwandeln.

5.  $B_2H_6$  und  $NH_3$ <sup>19)</sup>:  $B_2H_6(NH_3)_2$ .

$B_2H_6$  bindet genau 2 Mol.  $NH_3$  und gibt damit eine nicht-flüchtige, feste, weiße, in flüssigem  $NH_3$  leicht lösliche Anlagerungsverbindung, in der das  $B_2H_6$  noch keine tiefgreifende Veränderung erfahren haben kann, denn die alkalische wäßrige Lösung reagiert wie eine alkalische Lösung des  $B_2H_6$  ( $KOBH_3$ -Reaktionen, z. B. Bildung des schwarzen  $Ni_2B$ ; vergl. Abschnitt 4). Auch  $B(CH_3)_3$  lagert ja 1 Mol.  $NH_3$  an.

Für die Darstellung des  $B_2H_6(NH_3)_2$  empfiehlt es sich, das Reaktionsgefäß zunächst möglichst gleichmäßig mit festem  $NH_3$  zu beschlagen, indem

<sup>13)</sup> vergl. die kurzen vorläufigen Angaben B. 56, 807 [1923].

<sup>14)</sup> Apparat: B. 54, 525 [1921]. <sup>15)</sup> B. 47, 819 [1914].

<sup>16)</sup> B. 57, 216 [1924]; E. Krause und H. Polack, B. 59, 777 [1926].

<sup>17)</sup> In Benzol ist  $(C_6H_5)_3B(Na)$  unlöslich. Wir hatten bei unseren, schon vor einiger Zeit abgeschlossenen Versuchen Äther als Lösungsmittel nicht versucht.

<sup>18)</sup> Es wäre interessant festzustellen, ob die Verschiedenheit der Stammsubstanzen ( $B_2H_6$ , aber  $B(C_6H_5)_3$ ) auch bei den Anlagerungsprodukten erhalten bleibt.

<sup>19)</sup> Erweiterung der vorläufigen Mitteilung B. 56, 807 [1923]. — Weder  $C_2H_6$ , noch  $Si_2H_6$  und  $SiH_4$  lagern  $NH_3$  an.

man das  $\text{NH}_3$  langsam in das Vakuum einströmen läßt und gleichzeitig das Gefäß allmählich tiefer in flüssige Luft taucht. Man destilliert dann das  $\text{B}_2\text{H}_6$  hinzu, bringt das Gefäß in ein Bad von  $-150^\circ$  und läßt es in diesem langsam warm werden. Das  $\text{B}_2\text{H}_6$  verdampft zuerst und reagiert quantitativ mit dem sich in großer Oberfläche anbietenden  $\text{NH}_3$ . So werden, unabhängig von der Größe des  $\text{NH}_3$ -Überschusses, immer genau 2 Mol.  $\text{NH}_3$  gebunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.
	10.70	10.55	9.95	10.44	10.28 ccm $\text{B}_2\text{H}_6$
banden:	21.42	21.11	19.91	20.95	20.52 ccm $\text{NH}_3$ ;
ber.:	21.40	21.10	19.90	20.88	20.56 ccm $\text{NH}_3$ .

Die angewandte  $\text{NH}_3$ -Menge bewegte sich zwischen dem Drei- bis Zehnfachen der berechneten.

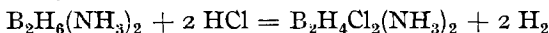
Das Diammin ist in  $\text{NH}_3$  so leicht löslich, daß es in  $\text{NH}_3$ -Gas schon unterhalb Atmosphärendruck zerfließt. Aus der Lösung krystallisiert es in langen, glänzenden Nadeln. Das  $\text{B}_2\text{H}_6$  hat in der  $\text{NH}_3$ -Lösung seine gewöhnliche Molekulargröße; die diesbezüglichen Bestimmungen und das dabei verwendete tensimetrische Verfahren haben wir kürzlich beschrieben<sup>20)</sup>. Es scheint, daß 1 Mol.  $\text{B}_2\text{H}_6$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  mehr, etwa 10 Mol.,  $\text{NH}_3$  bindet.

An der Luft zersetzt sich  $\text{B}_2\text{H}_6(\text{NH}_3)_2$  langsam durch die Feuchtigkeit; mit einer Flamme läßt es sich entzünden und brennt mit leuchtend grünem Lichte ab; bei Berührung mit einem heißen Glasstab verpufft es unter Flammenbildung. Wird es im Vakuum unter Abpumpen des entstehenden Gases erhitzt, so bleibt es bis  $90^\circ$  fast unverändert; dann schmilzt es plötzlich unter H-Entwicklung. Bei weiterer Steigerung der Temperatur entsteht noch mehr H, und es treten weiße Sublimate auf. So bekamen wir beispielsweise aus einem Ammin, das aus 8.1 ccm  $\text{B}_2\text{H}_6$  dargestellt war, bei 3-stdg. Erwärmen auf  $90-95^\circ$  7.6 ccm H und bei weiterem 2-stdg. Erwärmen auf  $150^\circ$  noch 6 ccm H. Augenscheinlich spielen sich dabei mehrere Reaktionen nebeneinander ab.

Besonderes Interesse bietet die Entstehung von  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$  beim Erhitzen des  $\text{B}_2\text{H}_6(\text{NH}_3)_2$  im Einschlußrohr (s. Mitteilung IX).

#### 6. $\text{B}_2\text{H}_6(\text{NH}_3)_2$ und HCl.

Diese Reaktion verläuft ähnlich wie die in Abschnitt 2 erwähnte Einwirkung von HCl auf  $\text{B}_5\text{H}_9(\text{NH}_3)_4$ . Eine Hauptreaktion, die sich etwa im Sinne der Gleichung:



abspielt, ist von Nebenreaktionen begleitet, die zur Bildung von H und zur Rückbildung von  $\text{B}_2\text{H}_6$  und HCl führen und auf die hier wegen ihrer geringeren Wichtigkeit nicht eingegangen werden soll.

Das chlorierte Ammin spaltet im Vakuum bei Zimmer-Temperatur ebenfalls langsam H,  $\text{B}_2\text{H}_6$  und HCl ab; bei höherer Temperatur treten auch  $\text{BCl}_3$  und Sublimate verschiedener Flüchtigkeit auf, unter denen sich  $\text{NH}_4\text{Cl}$  befindet. Bei tieferen Temperaturen wird kein  $\text{NH}_3$  oder  $\text{NH}_4$ -Salz abgegeben. Die wäßrige Lösung des chlorierten Ammins reagiert sauer, reduziert Permanganat, zeigt aber nicht mehr die oben erwähnten Hypoborat-Reaktionen ( $\text{Ni}_2\text{B}$ -Bildung usw.).

<sup>20)</sup> B. 58, 657 [1925].

## Ein experimentelles Beispiel:

Das aus 11.12 ccm  $B_2H_6$  mit großer Oberfläche dargestellte  $B_2H_6(NH_3)_3$  wurde mit 161.1 ccm HCl bei  $-60^\circ$  zusammengebracht. In 3 Stdn. entwickelten sich 19.46 ccm H. Außer diesem ließen sich an Flüchtigem aus dem Reaktionsgefäß 145.0 ccm Gas herausdestillieren, das in Berührung mit  $H_2O$  zunächst größtenteils absorbiert wurde; alsbald begann sich H zu entwickeln. Es entstanden schließlich 19.8 ccm H, entsprechend der Hydrolyse von 3.30 ccm  $B_2H_6$ . Die Lösung enthielt 141.1 ccm HCl (als AgCl bestimmt) und 6.4 ccm „B“ (als Gas berechnet; titriert). Das untersuchte Gas setzte sich hiernach aus 141.1 ccm HCl und 3.3 ccm  $B_2H_6$  zusammen. An der Reaktion hatten sich also 161.1—141.1 = 20.0 ccm HCl beteiligt, d. h. annähernd das doppelte Volumen des verwendeten  $B_2H_6$  (11.1 ccm). Genau so viel (19.8 ccm) H war entstanden, im Einklang mit der obigen Gleichung.

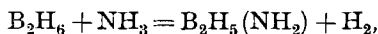
### 352. Alfred Stock und Erich Pohland: Borwasserstoffe, IX.<sup>1)</sup>: $B_2N_3H_6$ .

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

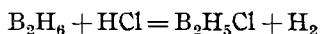
(Eingegangen am 5. August 1926; vorgetragen von Hrn. A. Stock in d. Sitzung am 12. Juli 1926.)

Wie in der voranstehenden Mitteilung gezeigt wurde, lagert  $B_2H_6$  in der Kälte  $NH_3$  an und bildet die Verbindung  $B_2H_6(NH_3)_2$ , die das  $B_2H_6$  noch ziemlich unverändert enthalten muß, denn sie gibt in wäßriger Lösung die kennzeichnenden  $B_2H_6$ -Reaktionen (z. B. mit essigsaurer Ni-Salz-Lösung schwarzes  $Ni_2B$ ).

Ganz anders verläuft die Einwirkung von  $NH_3$  auf  $B_2H_6$  bei erhöhter Temperatur, z. B. beim Erhitzen im Einschlußrohr gegen  $200^\circ$ . Dann wird H des Hydrides unter H-Entwicklung durch  $NH_2$ - oder  $NH$ -Gruppen ersetzt, nach dem Schema:

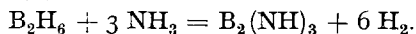


das an die bekannte Reaktion:



erinnert.

Verwendet man  $NH_3$  im Überschuß, so verschwindet alles H des  $B_2H_6$  und die — nunmehr dreiwertigen — B-Atome binden sich an N; es entsteht das von uns vor 25 Jahren auf ganz andere Weise erhaltene Borimid,  $(NH):B:(NH):B:(NH)_2^3$ :



5.45 ccm  $B_2H_6^3$  und 47.6 ccm  $NH_3$  wurden im Einschlußrohr (200 ccm Inhalt) 3 Tage auf  $190^\circ$  erhitzt. Es entstanden 29.0 ccm H (das 5.3-fache Volumen des  $B_2H_6$ -Volumens); 15.3 ccm  $NH_3$  (das 2.8-fache Volumen) beteiligten sich an der Reaktion. Diese verlief also im wesentlichen nach der an-

<sup>1)</sup> VIII.: voranstehende Mitteilung.

<sup>2)</sup> Stock und Blix, B. **34**, 3043 [1901]. — Wir bekamen es damals aus  $B_2S_3(H_2S)$  und  $NH_3$ . Später gewann Joannis (C. r. **135**, 1106 [1902]) aus  $BCl_3$  und  $NH_3$  das  $B(NH_2)_3$  und aus diesem durch Erwärmen  $B_2(NH)_3$ . Über die Konstitution dieser N-Verbindungen ist kein Zweifel möglich.

<sup>3)</sup> Alle Gasvolumina sind auf  $0^\circ$ , 760 mm bezogen. Der stöchiometrischen Übersichtlichkeit halber geben wir auch die Mengen nicht-gasförmiger oder nicht-flüchtiger Stoffe gelegentlich als „ccm Normalgas“ an.