

## 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.

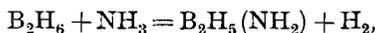
### 352. Alfred Stock und Erich Pohland: Borwasserstoffe, IX.<sup>1)</sup>: $B_2N_3H_6$ .

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

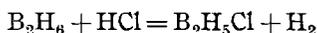
(Eingegangen am 5. August 1926; vorgetragen von Hrn. A. Stock in d. Sitzung am 12. Juli 1926.)

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:

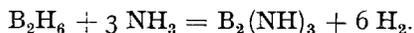


das an die bekannte Reaktion:



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,  $(NH):B:(NH):B:(NH)^2$ :



5.45 ccm  $B_2H_6$ <sup>3)</sup> 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.

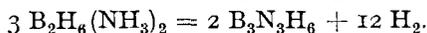
<sup>3)</sup> Alle Gasvolumina sind auf  $0^\circ$ , 760 mm bezogen. Der stöchiometrischen Übersichtlichkeit halber geben wir auch die Mengen nicht-gasförmiger oder nicht-flüchtiger Stoffe gelegentlich als „ccm Normalgas“ an.

gegebenen Gleichung; sie war nur noch nicht ganz zu Ende gegangen. Der nichtflüchtige, weiße Rückstand enthielt neben Borimid eine kleine Menge anderer Bestandteile, in denen sich noch B-H-Bindungen befanden; beim Behandeln mit  $H_2O$  gab er eine schwach reduzierende, etwas H entwickelnde Lösung.

Erhitzt man  $B_2H_6$  und  $NH_3$  höher, so spaltet das  $B_2(NH)_3$  langsam  $NH_3$  ab, und es entsteht wahrscheinlich auch Borstickstoff, BN:

4.62 ccm  $B_2H_6$  + 41.65 ccm  $NH_3$  2 Stdn. auf  $400^\circ$  erwärmt. 26.33 ccm H entwickelt (1:5.7); 12.23 ccm  $NH_3$  gebunden (1:2.65).

Erwärmt man das Diammin  $B_2H_6(NH_3)_2$  gegen  $200^\circ$ , so vollziehen sich ähnliche Reaktionen. Doch reicht nun das vorhandene  $NH_3$  nicht aus, um alles H des  $B_2H_6$  zu ersetzen; es bilden sich in erheblicher Menge Stoffe, die neben B-N-Bindungen auch noch B-H-Bindungen enthalten, unter ihnen eine leichtflüchtige, durch Beständigkeit ausgezeichnete Verbindung von der Formel  $B_3N_3H_6$ . Die Brutto-Reaktionsgleichung lautet:



Ein Volumen  $B_2H_6(NH_3)_2$  (als Gas berechnet) sollte also das 4-fache Volumen H geben. In Wirklichkeit entsteht infolge von Nebenreaktionen, die zu nichtflüchtigen, farblosen, höher kondensierten Stoffen (Zusammensetzung zwischen  $(BNH_2)_x$  und  $(BNH)_x$ ) führen, etwa das  $4\frac{1}{2}$ -fache H-Volumen.  $B_3N_3H_6$  ist — vom H und von Spuren  $B_2H_6$  abgesehen — das einzige flüchtige Reaktionsprodukt und läßt sich deshalb leicht in großer Reinheit isolieren, in einer Menge von ungefähr  $\frac{1}{3}$  der nach obiger Gleichung möglichen Ausbeute.

Zur Darstellung des  $B_3N_3H_6$  erwärmt man  $B_2H_6(NH_3)_2$  oder ein entsprechendes Gemisch von  $B_2H_6$  und  $NH_3$  in einem Einschlußrohr von solchem Volumen, daß der Innendruck bei der Reaktion unter einer Atmosphäre bleibt, 2–3 Stdn. auf  $180$ – $190^\circ$ . Man kühlt dann das Rohr mit flüssiger Luft, öffnet es mit dem Vakuum-Rohröffner, pumpt den Wasserstoff ab und destilliert das  $B_3N_3H_6$  ab, indem man das Rohr auf Zimmer-Temperatur bringt. Verlauf der Reaktion und  $B_3N_3H_6$ -Ausbeuten sind immer merklich gleich:

Versuch	ccm (Gas) $B_2H_6(NH_3)_2$	ccm H entwickelt	ccm $B_3N_3H_6$ entstanden	Vol.- Verhältnis H : $B_2H_6$	Vol.- Verhältnis $B_3N_3H_6$ : $B_2H_6$
I.	22.6	104.0	5.1	4.6:1	1:4.4
II.	26.8	122.3	5.8	4.6:1	1:4.6
III.	30.7	137.0	} 22.0	4.5:1	} 1:4.5
IV.	34.05	157.0		4.6:1	
V.	33.6	156.0		4.6:1	

Bei niedrigerer Temperatur (Versuch VI wie sonst, doch bei  $150^\circ$ ) verschlechtert sich die Ausbeute an  $B_3N_3H_6$ :

VI. 22.1 58.0 2.5 2.6:1 1:8.9.

Kürzeres Erhitzen beeinflusst die  $B_3N_3H_6$ -Ausbeute nur wenig (Versuch VII: nur  $\frac{1}{4}$  Stde. auf  $180^\circ$  erwärmt):

VII. 14.0 32.4 3.0 2.3:1 1:4.7.

Auch mehr als 3-stdg. Erhitzen schadet nichts, da das einmal vorhandene  $B_3N_3H_6$  bei  $200^\circ$  beständig ist.

Reinigung des  $B_3N_3H_6$ .

Das zunächst erhaltene Produkt wurde einer langsamen Vakuum-Destillation mit fraktionierter Kondensation unterworfen: Vorlage I:  $-50^\circ$ , II:  $-90^\circ$ , III:  $-185^\circ$  (flüss. Luft). In I kondensierten sich einige winzige Kryställchen, zu wenig für eine nähere Untersuchung; in II praktisch reines  $B_3N_3H_6$ ; in III noch Spuren  $B_3N_3H_6$  und etwas  $B_2H_6$ .

Die große Reinheit des Kondensats II wurde durch die folgende Fraktionierung bewiesen<sup>4)</sup>:

Fraktion	Vol. (flüssig) ccm	Tensionen			Schmp.
		bei		bei $0^\circ$	
1	0.005	$-29.8^\circ$	15.0 mm	—	$-57.9^\circ$
2	0.02	$-29.2^\circ$	15.8 mm	84.8 mm	$-57.6^\circ$
3	0.02	$-29.6^\circ$	15.1 mm	84.8 mm	$-57.6^\circ$
4	0.02	$-29.7^\circ$	15.1 mm	84.8 mm	$-58.1^\circ$
5	0.015	$-29.3^\circ$	15.6 mm	84.8 mm	$-57.6^\circ$
6	0.02	$-29.6^\circ$	15.1 mm	84.6 mm	$-57.9^\circ$
7	0.02	$-29.5^\circ$	15.4 mm	84.5 mm	$-57.7^\circ$
8	0.01	$-29.3^\circ$	15.5 mm	84.5 mm	$-58.1^\circ$
9	0.01	$-29.7^\circ$	15.1 mm	84.5 mm	$-58.2^\circ$
10	0.005	$-29.6^\circ$	15.0 mm	—	$-58.0^\circ$

Physikalische Konstanten des  $B_3N_3H_6$ .

$B_3N_3H_6$  ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit.

Tensionen (an zwei Fraktionen übereinstimmend gefunden):

$-76^\circ$	$-67^\circ$	$-61.4^\circ$	$-56.6^\circ$	$-51.2^\circ$	$-45.3^\circ$	$-39.9^\circ$	$-35.6^\circ$	$-29.3^\circ$
0.3	0.6	1.1	1.9	2.9	5.0	7.5	10.0	15.2 mm
$-25.6^\circ$	$-20.4^\circ$	$-16.1^\circ$	$-13.4^\circ$	$-8.6^\circ$	$-5.4^\circ$	$-3.7^\circ$	$0^\circ$	$+4.2^\circ$
19.9	27.3	35.4	41.3	55.0*	64.2	70.0	84.8	104.0* mm
$+6.5^\circ$	$+8.0^\circ$	$+9.5^\circ$	$+13.15^\circ$	$+15.05^\circ$				
115.4	124.2	133.2	157.2*	170.3 mm.				

Unter Zugrundelegung der drei durch \* bezeichneten Werte ergibt sich die Dampfdruck-Formel:

$$\log p = -1457.5/T + 1.75 \log T - 0.0010435 T + 3.2875.$$

Die  $\log p$ ,  $1/T$ -Kurve verläuft völlig gerade. Der Siedepunkt bei 760 mm extrapoliert sich zu  $+53^\circ$ .

Schmelzpunkt:  $-58.0^\circ$ . Die Substanz krystallisiert sehr schön, optisch einachsig, in oft quadratisch umgrenzten Tafeln. Die Röntgen-Analyse ergab ein linienreiches Debye-Scherrer-Diagramm, das keine eindeutige Auswertung zuließ (H. Mark).

Dichte:  $D_{-57^\circ}$  (flüssig) = 0.898,  $D_{0^\circ}$  (flüssig) = 0.824,  $D_{-65^\circ}$  (fest) = 1.00.

<sup>4)</sup> Wir fühlen uns zur Wiedergabe solcher Einzelheiten verpflichtet, um die kritische Beurteilung unserer Angaben zu erleichtern. Dieses Gebiet der einfachen B-Verbindungen dürfte wegen der experimentellen Schwierigkeiten voraussichtlich so bald nicht wieder bearbeitet werden. Dabei ist es von besonderer Bedeutung für die weitere Entwicklung unserer Anschauungen über das Wesen der chemischen Bindung, der Valenz u. dgl.

## Dampfdichte-Bestimmungen.

A) Durch Wägung: a) 5.23 ccm (Gas) wogen 19.1 mg, 1 ccm also 3.652 mg; Mol.-Gew. 81.8. b) 7.22 ccm (Gas) wogen 26.2 mg, 1 ccm also 3.629 mg; Mol.-Gew. 81.3. c) 5.90 ccm (Gas) wogen 21.5 mg, 1 ccm also 3.644 mg; Mol.-Gew. 81.6.

B) Mit der Magnet-Schwebewage ( $C_2H_4$  als Vergleichsgas,  $t = 0^\circ$ ,  $p = \text{ca. } 75 \text{ mm}$ ):

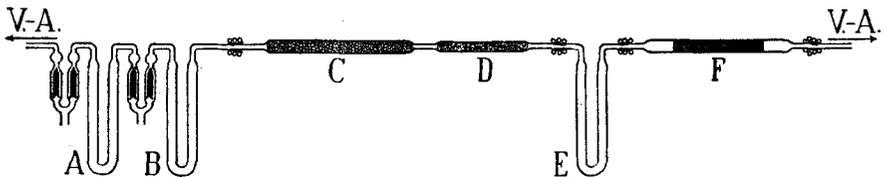
Mol.-Gew. gef. 80.2 (Mittel aus 12 gut übereinstimmenden Messungen); ber. 80.5.

Analyse des  $B_3N_3H_6$ .

Sie verursachte große Mühe und gelang schließlich unter Benutzung der Lehren anfänglicher Mißerfolge durch Verbrennen der Substanz mit Bleichromat im Vakuum auf folgende Weise:

Apparatur (siehe Abbildung):

U-Rohr A diente zur Kondensation des zu verbrennenden  $B_3N_3H_6$ . B war ein „Quecksilber-Fänger“, wurde während des Versuches auf  $-60^\circ$  gehalten und verhütete, daß Hg-Dämpfe aus der Apparatur in das Verbrennungsrohr eindringen und mit dem bei der Verbrennung gebildeten Gemisch von N-Oxyden und  $H_2O$  unter Nitrat-Bildung reagierten. Auf der rechten Seite der Apparatur schloß sich ebenfalls ein (nicht mehr



mitgezeichneter) Hg-Fänger an. C, ein 10 mm weites Quarz-Rohr, war mit 40 g  $PbCrO_4$  (in hirsekorngroßen Stücken, zuvor im Vakuum stundenlang bis zu eben einsetzender O-Entwicklung erhitzt) beschickt; der sich rechts anschließende, nur 5 mm weite Teil enthielt einen 20 cm langen Bausch von 0.05 mm starkem Pt-Draht (etwa 2 g). Es folgten das Kondensationsrohr E und das schwerschmelzbare Glasrohr F mit einer (ebenfalls vorher im Vakuum ausgeglühten) 20 cm langen Cu-Drahtnetz-Spirale. Verbindungen durch marineleim-gedichtete, wasser-gekühlte Schiffe.

Verlauf einer Analyse: Die Menge des  $B_3N_3H_6$  wurde durch Volumen-Messung (5.87 ccm) und durch Wägung (21.5 mg) bestimmt. Wir kondensierten es mit flüssiger Luft in A. Weitere Operationen: Erhitzen des  $PbCrO_4$  mittels eines einfachen verschiebbaren Ni-Rohr-Öfchens bis zu schwacher O-Entwicklung. Gleichzeitig Pt-Draht in D auf helle Rotglut erhitzt. E in flüssiger Luft gekühlt. Gas mit selbsttätiger Hg-Pumpe bei konstantem Druck von etwa 1 mm im Innern der Apparatur (Druck-Einstellung mit Hg-Ventil) dauernd abgepumpt und über Hg aufgefangen. Nun A mit der Substanz auf  $-60^\circ$  bis  $-55^\circ$  gebracht, so daß die Dämpfe des  $B_3N_3H_6$  ganz langsam (Dauer:  $1\frac{1}{2}$  Std.) über das heiße  $PbCrO_4$  strichen und dort zu Boroxyd,  $H_2O$ , N und N-Oxyden oxydiert wurden. Ein Teil des N ging als  $NH_3$  fort; er wurde am Pt-Kontakt D vollständig zu N und N-Oxyden verbrannt. Aus den Verbrennungsgasen schlug sich durch N-Oxyde blaufärbtes  $H_2O$  in E nieder. Sobald alles  $B_3N_3H_6$  aus A verdampft war, erniedrigten wir den Druck in C—D—E allmählich bis zu vollständigem Vakuum und unterbrachen das Erhitzen von C und D. Abgepumptes Gas: 51.9 ccm, O mit 6% = 3.1 ccm N (Analyse mit Pyrogallol<sup>b)</sup>). Jetzt Cu-Drahtnetz in F bis zu dunkler Rotglut erhitzt, E allmählich erwärmt, so daß das Gemisch von  $H_2O$  und N-Oxyden, wieder bei etwa 1 mm Druck, langsam über das Cu strich. Die N-Oxyde wurden hier zu NO und — zum kleineren

<sup>b)</sup> KOH- und Pyrogallol-Lösungen durch Durchleiten von O vom gelösten Luft-N befreit, ehe sie über Hg miteinander gemischt wurden.

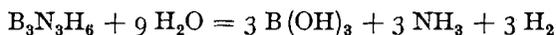
Teile — zu N reduziert<sup>6)</sup>. Mischung von  $H_2O$  und  $NO + N$  durch ein in flüssiger Luft gekühltes U-Rohr hindurch abgepumpt, über Hg gemessen (10.35 ccm) und analysiert<sup>7)</sup>: 9.45 ccm  $NO$  und 0.9 ccm N. In der flüssigen Luft kondensierte sich das bei der Verbrennung entstandene  $H_2O$ . Es enthielt, wie sich aus der etwas zu hohen Tension ergab, eine Spur  $CO_2$ , das wohl kleinen organischen Verunreinigungen des  $PbCrO_4$  entstammte. Trennung von  $H_2O$  und  $CO_2$  durch fraktionierte Destillation; gefunden: 0.2 ccm  $CO_2$  (durch Barytwasser charakterisiert; das Auftreten dieser kleinen Menge  $CO_2$  ist für den Verlauf der Analyse belanglos). Das nunmehr reine  $H_2O$  (0°-Tension: 4.7 mm statt 4.6 mm) gewogen: 14.1 mg = 17.5 ccm (Gas).

Zusammenstellung der Resultate (alles in ccm Gas):

Für 5.89 ccm  $B_3N_3H_6$  ber.  $N_2$  8.8 ccm,  $H_2$  17.6 ccm. — Gef.: 3.1 (als N) + 0.9 (als N) + 4.7 (als  $NO$ ) = 8.7 ccm  $N_2$ , 17.5 ccm  $H_2$  (als  $H_2O$ ).

Die Übereinstimmung läßt keinen Zweifel an der Zusammensetzung des Stoffes. Diese wurde durch eine zweite ähnliche Bestimmung, sowie durch quantitative Hydrolysen bestätigt. Letztere ermöglichten auch die Bestimmung des B-Gehaltes:

$B_3N_3H_6$  wurde im Quarz-Einschlußrohr durch mehrstündiges Erhitzen mit schwacher Salzsäure auf 150° zersetzt. Vorversuche hatten gezeigt, daß dabei die Hydrolyse quantitativ nach der Gleichung:



verläuft; die entstehende Lösung enthält das B als Borsäure, sie reduziert  $KMnO_4$  weder in der Kälte noch in der Wärme. Wir destillierten das  $NH_3$  aus der mit  $NaOH$  versetzten Flüssigkeit ab, titrierten es und bestimmten in der zurückbleibenden Lösung die Borsäure ebenfalls titrimetrisch<sup>8)</sup>:

I. 1.38 ccm  $B_3N_3H_6$ . Gefunden (alles wieder in ccm Gas): 4.06 ccm H (ber. 4.14 ccm); 4.02 ccm  $NH_3$  (4.14 ccm); B-Bestimmung unsicher wegen Gegenwart von  $SiO_2$  (siehe Anm. 8; zum Aufschließen des  $B_3N_3H_6$  hatte hier noch ein Glasrohr gedient).

II. 2.51 ccm  $B_3N_3H_6$ . Gefunden: 7.4 ccm  $NH_3$  (ber. 7.5 ccm); 7.6 ccm B (7.5 ccm). Anschluß im Quarzrohr; H nicht bestimmt.

Daß 1 Mol.  $B_3N_3H_6$  bei der Hydrolyse genau 3 Mol. H lieferte, bestätigte eine größere Zahl von Aufschlüssen, die wir in Glasgefäßen vornahmen.

Entstehung von  $B_3N_3H_6$  aus anderem Borhydrid-Ammin.

Entsprechend seiner Beständigkeit scheint sich  $B_3N_3H_6$  auch bei anderen Gelegenheiten leicht zu bilden. Als wir ein Präparat des aus  $NH_3$  und  $B_5H_{11}$  (2.78 ccm Gas) dargestellten Ammins (s. Mitteilung VIII) im Einschlußrohr 2 Stdn. auf 195° erhitzen (bei etwa 50° schmolz die Substanz unter Gasentwicklung zusammen), entstanden 16.6 ccm H und 0.8 ccm (Gas) einer flüchtigen Verbindung, die sich durch ihre physikalischen und sonstigen Eigenschaften als fast einheitliches  $B_3N_3H_6$  erwies (die eingeklammerten Werte beziehen sich auf reines  $B_3N_3H_6$ ):

<sup>6)</sup> Wir überzeugten uns durch besondere Versuche, daß reines  $NO_2$  unter denselben Versuchsbedingungen durch Cu zu etwa 20% zu N, im übrigen quantitativ zu  $NO$  reduziert wurde.

<sup>7)</sup> Zusammenbringen mit 30-proz. Kalilauge und einem gemessenen Volumen O;  $NO$  wird absorbiert; Absorption des überschüssigen O mit Pyrogallol; Restgas: N.

<sup>8)</sup> Die B-Titration mit Mannit-Zusatz gibt falsche (zu hohe) Werte, wenn die Lösung  $NH_3$  enthält (übrigens auch bei Gegenwart von Silicaten, die z. B. beim Erwärmen alkalischer Flüssigkeiten in Glasgefäßen aus diesen aufgenommen werden können).

Schmelzpunkt:  $-63.0^{\circ}$  ( $-58.0^{\circ}$ ).

Tensionen:  $-55.0^{\circ}$   $-44.0^{\circ}$   $-36.8^{\circ}$   $-30.6^{\circ}$   $-27.4^{\circ}$   $-22.8^{\circ}$   
 2.6 (2.0) 5.8 (5.5) 9.9 (9.5) 14.9 (14.5) 18.0 (18.0) 23.3 (23.8) mm.

Da sich aus  $B_5H_{11}$  und  $NH_3$  wahrscheinlich zunächst das Ammin  $B_5H_9$  ( $NH_3$ )<sub>4</sub> bildet, dürfte auch dieses beim Erhitzen  $B_3N_3H_6$  liefern.

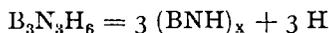
#### Chemisches Verhalten des $B_3N_3H_6$ .

$B_3N_3H_6$  übertrifft alle bisher bekannten Verbindungen, in denen man B-H-Bindungen anzunehmen hat, bei weitem an Beständigkeit. Es hält sich monatelang unverändert, solange  $H_2O$  ausgeschlossen bleibt. Lange aufbewahrt, scheidet es bisweilen einen hauchdünnen weißlichen Beschlag ab, wohl Anzeichen spurenweiser Polymerisation; H entsteht dabei nicht.

Auch in der Wärme ist  $B_3N_3H_6$  viel haltbarer als alle übrigen flüchtigen Stoffe mit B-H- oder B-B-Bindungen. Wir erhitzen 1.53 ccm (Gas)  $B_3N_3H_6$  im Quarzrohr auf steigende Temperaturen:

a) Temperatur	200 <sup>o</sup>	300 <sup>o</sup>	400 <sup>o</sup>	500 <sup>o</sup>	500 <sup>o</sup>	500 <sup>o</sup>
b) Erhitzungsdauer in Std.	1/2	1/2	1/2	1/2	6	6
c) ccm H entstanden	—	0.04	0.08	0.4	0.8	0.4 (insgesamt 1.90)
d) ccm noch unzersetztes $B_3N_3H_6$	—	1.47	1.39	1.11	0.54	0.29
e) ccm zersetztes $B_3N_3H_6$	—	0.06	0.08	0.28	0.57	0.25 (Summe: 1.24).

Die nach über 12-stdg. Erhitzen auf 500<sup>o</sup> bleibende flüchtige Substanz (0.3 ccm) war noch reines  $B_3N_3H_6$ ; sie schmolz bei  $-58^{\circ}$  wie das Ausgangsmaterial. Der zersetzte Teil des  $B_3N_3H_6$  hatte sich in H und eine feste, größtenteils nicht sublimierbare, farblose, offenbar hoch kondensierte Substanz von der Brutto-Zusammensetzung  $[BNH]_x$  verwandelt. Diese gab erst bei 800<sup>o</sup> bis 900<sup>o</sup> noch etwas H ab, ohne sich äußerlich merklich zu verändern; sie löste sich in verd. Salzsäure ohne nennenswerte H-Entwicklung. Der Charakter dieser allerdings vielleicht nicht einheitlichen Substanz ist schwer zu deuten. Die obigen Versuchsdaten zeigen, daß der thermische Zerfall des  $B_3N_3H_6$  nach der Brutto-Gleichung:



erfolgt.

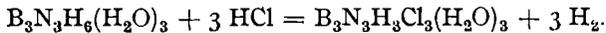
O wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf  $B_3N_3H_6$  nicht ein. Als wir 0.86 ccm (Gas)  $B_3N_3H_6$  in einem dünnwandigen Kügelchen über Hg zu 11.6 ccm O brachten und die Kugel zertrümmerten, verdampfte die Substanz, ohne zu reagieren. Durch einen elektrischen Funken wurde das Gasgemisch (12.5 ccm) unter grünvioletter Lichterscheinung zur Explosion gebracht, indem sich ein Beschlag von Borsäure (nur Spuren N enthaltend) abschied. Beobachteter Gasvolumen-Rückgang: 2.4 ccm; berechnet nach  $4 B_3N_3H_6 + 15 O_2 = 6 B_2O_3 + 6 N_2 + 12 H_2O$ : 2.8 ccm.

Durch  $H_2O$  wird das  $B_3N_3H_6$  in der Hitze quantitativ zu Borsäure,  $NH_3$  und H hydrolysiert (vergl. den Abschnitt über die Analyse). Bei Zimmer-Temperatur löst es sich in  $H_2O$  zunächst mit neutraler Reaktion glatt auf. Allmählich entwickelt sich H, und die Reaktion wird durch  $NH_3$  alkalisch. Die frisch bereitete Lösung besitzt starkes Reduktionsvermögen: reduziert  $KMnO_4$  schon in der Kälte, Cu(II)-Salz zu metallischem Cu, Ni(II)-Salz zu grauem Ni (in essigsaurer Lösung findet keine Reduktion statt). Dies sind ganz andere Reaktionen, als sie die Lösung des Ausgangsmaterials, des  $B_2H_6(NH_3)_2$ , zeigte (KOBH<sub>3</sub>-Reaktionen, z. B. Reduktion von Ni(II)-Salz

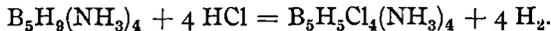
in essigsaurer Lösung zu schwarzem  $Ni_2B$ ). Der Unterschied macht deutlich, welche tiefgreifende Veränderung mit dem  $B_2H_6$  bei der Umwandlung von  $B_2H_6(NH_3)_2$  in  $B_3N_3H_6$  vor sich geht.

Läßt man  $H_2O$  unter Eiskühlung auf  $B_3N_3H_6$  einwirken und verdampft den  $H_2O$ -Überschuß im Vakuum bei niedriger Temperatur, so bildet sich eine nicht-flüchtige, farblose Verbindung  $B_3N_3H_6(H_2O)_3$ . Sie verhält sich wie eine  $H_2O$ -Anlagerungsverbindung, ein Hydrat. Hydrolyse des  $B_3N_3H_6$  erfolgt nicht: es werden weder  $H$  noch  $NH_3$  frei. Als wir das Trihydrat in  $H_2O$  lösten und die Lösung nach Zugabe von  $Ba(OH)_2$ -Lösung unter dauernder Kühlung eindampften, ging nur wenig  $NH_3$ , nach Maßgabe einer langsam einsetzenden, von  $H$ -Entwicklung begleiteten Hydrolyse, weg.

Bemerkenswert ist die Reaktion des  $B_3N_3H_6(H_2O)_3$  mit wasserfreiem  $HCl$ . Sie vollzieht sich schon bei gewöhnlicher Temperatur nach der Gleichung:



Offenbar wird an  $B$  gebundenes  $H$  durch  $Cl$  ersetzt, wie es ja auch bei den früher besprochenen Reaktionen der Ammin-Anlagerungsverbindungen geschieht, z. B.:



Ein diesbezüglicher Versuch: Wir stellten aus 2.90 ccm  $B_3N_3H_6$  durch Reagieren mit 27.2 mg = 33.8 ccm (Gas)  $H_2O$  und Eindampfen im Vakuum bei  $0^\circ$  das Trihydrat her. Es wurden 8.5 ccm  $H_2O$  zurückgehalten, d. h. 2.94 Mol.  $H_2O$  auf 1 Mol.  $B_3N_3H_6$ . Auf den festen weißen Rückstand ließen wir 11.15 ccm  $HCl$ , zunächst 1 Stde. bei Zimmer-Temperatur, dann bei  $50^\circ$  einwirken:

Erhitzungsdauer, Stunden . . . . . 1 <sup>9)</sup>	5	24	48	
ccm $HCl$ in Reaktion getreten . .	1.25	4.4	1.5	0.7 (insgesamt 7.9)
ccm $H$ entwickelt . . . . .	1.2	4.2	1.25	0.6 (insgesamt 7.6).

Für jedes Mol.  $HCl$ , das reagierte, wurde 1 Mol.  $H$  frei. Das Hydrat reagiert mit  $HCl$  ganz anders als das wasser-freie  $B_3N_3H_6$  (s. unten).

Der chlorierte, feste, farblos-glasige Rückstand lieferte bei der vollständigen Hydrolyse zu Borsäure,  $NH_3$  und  $HCl$  in der Wärme nur noch 0.6 ccm  $H$ . Die Reaktion mit  $HCl$  nach der angeführten Gleichung war also fast quantitativ gewesen.

$B_3N_3H_6$  selbst reagiert mit  $HCl$ , indem es langsam 3 Mol.  $HCl$  bindet und in eine nicht-flüchtige Substanz übergeht:  $B_3N_3H_6(HCl)_3$ . Wir brachten 1.4 ccm  $B_3N_3H_6$  bei Zimmer-Temperatur mit 8.3 ccm  $HCl$  zusammen. Nach einigen Minuten begann der Druck im Reaktionsgefäß zu sinken; gleichzeitig schied sich an der Gefäßwand ein weißer Beschlag ab. Nach 24 Stdn. war kein  $B_3N_3H_6$  mehr vorhanden; 4.15 ccm  $HCl$  waren noch übrig, ebenfalls 4.15 ccm, d. h. genau das 3-fache Volumen des angewandten  $B_3N_3H_6$ , gebunden worden.

Schließlich einige Worte über das Verhalten von  $B_3N_3H_6$  gegenüber  $NH_3$ : Bei gewöhnlicher oder tieferer Temperatur nimmt  $B_3N_3H_6$   $1\frac{1}{4}$  bis  $1\frac{1}{2}$  Mol.  $NH_3$  auf und geht in glasige,  $NH_3$ -lösliche, nicht-flüchtige Produkte über, ohne daß dabei  $H$  entsteht, offenbar keine einheitliche Reaktion. Erhitzt man es mit  $NH_3$  auf höhere Temperaturen, z. B.  $400^\circ$ , so vollziehen sich ähnliche, von  $H$ -Entwicklung begleitete Reaktionen, wie sie zwischen  $B_2H_6$  und  $NH_3$  erfolgen und im Anfang dieser Mitteilung beschrieben sind.

<sup>9)</sup> vor dem Erhitzen.

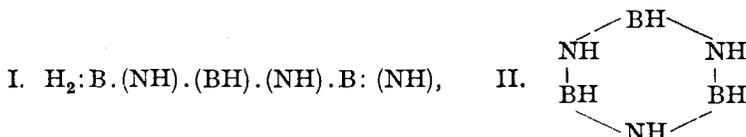
Die Konstitution des  $B_3N_3H_6$ .

Formel und Molekulargröße des  $B_3N_3H_6$  stehen fest. Doch auch die Konstitution läßt sich aus dem chemischen Verhalten mit ziemlicher Gewißheit ableiten.

Der Stickstoff wird im  $B_3N_3H_6$  dreiwertig sein; darüber kann kein Zweifel herrschen. Unsicher bleibt zunächst die Wertigkeit des Bors. Negativen Liganden gegenüber ist B dreiwertig ( $B_2O_3$ ,  $BCl_3$ ,  $BN$ ,  $B_2(NH)_3$ ). Seine Wertigkeit gegenüber H ist weniger klar. In den bekannten Borhydriden beträgt sie augenscheinlich teils 3, teils 4 ( $BH_3-BH_3$ ). Den Wert 5, der nach der Struktur des B-Atoms (3 Valenz-Elektronen) zu erwarten wäre, nimmt sie offenbar nicht an (vergl. Mitteilung XI).

Setzt man voraus, daß hier N dreiwertig, B drei- oder vierwertig ist, so lassen sich für  $B_3N_3H_6$  auf dem Papier etwa 20 Strukturformeln aufstellen<sup>10)</sup>, offene und ringförmige. Mit zwei Ausnahmen enthalten sie mindestens eine B-B-Bindung. Nun ist aber angesichts der auffallend großen Beständigkeit des  $B_3N_3H_6$  das Vorhandensein einer B-B-Bindung sehr unwahrscheinlich. Nach allen Erfahrungen hält die B-B-Bindung so starker Erhitzung, wie sie  $B_3N_3H_6$  verträgt, nicht stand.

Scheidet man die B-B-Formeln aus, so kommen, wie gesagt, nur noch zwei Konstitutionen in Betracht, in denen beiden dreiwertiges B mit NH-Gruppen verbunden ist, eine offene (I) und eine ringförmige (II):



Wieder im Hinblick auf die Beständigkeit der Verbindung muß man zweifellos der symmetrischen Formel II den Vorzug geben vor Formel I mit ihrer  $BH_2$ -Gruppe, von der eine so große Haltbarkeit nicht zu erwarten ist. Formel II verträgt sich gut mit der Entstehung und mit den chemischen Eigenschaften des merkwürdigen Stoffes:

a) Die in den BH-Gruppen noch an B gebundenen H-Atome sind die Reste der H-Atome des  $B_2H_6$ . Man kann sich die erste Stufe der Bildung des  $B_3N_3H_6$  aus  $B_2H_6 + 2 NH_3$  folgendermaßen vorstellen:

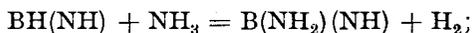


$B_2H_2(NH)_2$  zerfällt, da die Höchstwertigkeit des B in derartigen Verbindungen nur 3 ist, in  $BH(NH)$ -Gruppen, die sich nun zu  $[BH(NH)]_3$  und zu noch größeren Komplexen assoziieren.

b) Das Überwiegen der B-N-Bindungen gegenüber den B-H-Bindungen macht die Beständigkeit des Stoffes begreiflich.

c) Bei der Anlagerung der 3 Mol. HCl dürfte sich das Tri-Immoniumchlorid bilden. Auch  $B_2(NH)_3$  lagert 3 HCl an<sup>11)</sup>.

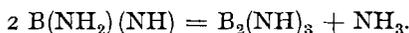
d) Beim Erwärmen mit  $NH_3$  werden auch die letzten, an B gebundenen H-Atome entfernt:



<sup>10)</sup> Keine mit nur vierwertigem Bor.

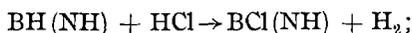
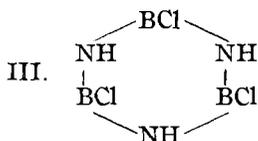
<sup>11)</sup> Stock und Blix, B. 34, 3045 [1901].

es bildet sich das Borimid:



e) Die Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}$  führt zunächst zum Trihydrat, in dem das  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ -Molekül noch unversehrt enthalten ist; weiterhin zu einer Teilhydrolyse, bei der die Imidgruppen abgespalten werden und vermutlich Stoffe wie  $\text{BH}(\text{OH})_2$  auftreten; schließlich zu vollständiger Hydrolyse unter Bildung von Borsäure und Wasserstoff.

f) Die Wechselwirkung zwischen dem Trihydrat und  $\text{HCl}$  geht nach der in der Chemie der B-Hydride nicht ungewöhnlichen Art unter Ersetzung des an B gebundenen H durch Cl vor sich; Schema:



es entsteht dabei wahrscheinlich die Verbindung III als Hydrat. Dieser Stoff entwickelt bei der hydrolytischen Zerstörung natürlich kein H mehr.

### 353. Alfred Stock und Erich Pohland: Borwasserstoffe, X.<sup>1)</sup>: $\text{B}_2\text{H}_5\text{J}$ . Synthese des $\text{B}_4\text{H}_{10}$ .

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

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

Die zwei einfachsten bekannten Borhydride sind  $\text{B}_2\text{H}_6$  und  $\text{B}_4\text{H}_{10}$ .  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  bildet sich bei der Zersetzung des aus  $\text{B}_2\text{O}_3$  und Mg entstehenden „Magnesiumborides“ mit Säure in einer ihrem Wesen nach noch ungeklärten Reaktion; es ist das wichtigste Ausgangsmaterial für die Erforschung der einfachen flüchtigen B-Verbindungen.  $\text{B}_2\text{H}_6$  bildet sich daraus beim Erwärmen.

$\text{B}_2\text{H}_6$  und  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  entsprechen in ihren Formeln dem Äthan und Butan. Wir hatten uns schon früher die Frage vorgelegt, ob zwischen ihnen dieselben konstitutionellen Zusammenhänge bestehen, wie zwischen diesen beiden gesättigten Kohlenwasserstoffen. Gleich nach Auffindung der Bromierungs- und Chlorierungsprodukte des  $\text{B}_2\text{H}_6$  versuchten wir,  $\text{B}_2\text{H}_5\text{Br}$  mit Na in Reaktion zu bringen, um so  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  aus  $\text{B}_2\text{H}_6$  aufzubauen<sup>2)</sup>:  $2 \text{B}_2\text{H}_5\text{Br} + 2 \text{Na} = \text{B}_4\text{H}_{10} + 2 \text{NaBr}$ . Damals wollte diese „Wurtzsche Reaktion“ nicht gelingen. Jetzt kamen wir zum Ziel, indem wir  $\text{B}_2\text{H}_5\text{J}$  mit Na-Amalgam reagieren ließen.



Die Einwirkung von J auf  $\text{B}_2\text{H}_6$  lieferte hauptsächlich  $\text{BJ}_3$  und ölige Produkte, mit denen wenig anzufangen war. Dagegen ließ sich  $\text{B}_2\text{H}_5\text{J}$  aus  $\text{HJ}$  und  $\text{B}_2\text{H}_6$  verhältnismäßig gut darstellen:  $\text{B}_2\text{H}_6 + \text{HJ} = \text{B}_2\text{H}_5\text{J} + \text{H}_2$ . Die Reaktion erfolgte bei  $50^\circ$  schon ohne Katalysator, also wesentlich leichter als zwischen  $\text{B}_2\text{H}_6$  und  $\text{HBr}$ , wo es höherer Temperatur und eines Katalysators ( $\text{AlBr}_3$ ) bedarf<sup>3)</sup>.

Ein Beispiel für die Darstellung des  $\text{B}_2\text{H}_5\text{J}$ : In ein mit einer Capillare versehenes, mit der Vakuum-Apparatur verbundenes Glasgefäß von 150 ccm Inhalt wurden 23.4 ccm<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> IX.: Voranstehende Mitteilung.    <sup>2)</sup> B. 47, 3140 [1914].

<sup>3)</sup> B. 56, 799 [1923].    <sup>4)</sup> Alle Gasvolumina auf  $0^\circ$ , 760 mm bezogen.