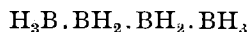


wenn man vom angewandten  $B_2H_5J$  die Menge abzieht, die unverändert geblieben oder in  $B_2H_6$  übergegangen war.

Stellt man sich auf den Boden der üblichen organischen Struktur-Betrachtungen, so muß man auf Grund der Tatsache, daß  $B_4H_{10}$  aus  $B_2H_5J$  nach der Wurtzschcn Reaktion aufzubauen ist, dem  $B_4H_{10}$  die dem normalen Butan entsprechende Struktur:



zuschreiben. Hierbei wird vorausgesetzt, daß  $B_2H_6$  in seiner Struktur dem Äthan entspricht. Dies ist aus mehreren Gründen wahrscheinlich, wie wir in der XI. Mitteilung zeigen werden.

Es sei daran erinnert, daß sich  $B_4H_{10}$ , allerdings in winzigen Mengen, auch von selbst aus  $B_2H_6$  bildet (vergl. die VIII. Mitteilung):  $2 B_2H_6 = B_4H_{10} + H_2$ .

Mit den höheren Jodierungsprodukten, die neben  $B_2H_5J$  aus  $B_2H_6$  und  $HJ$  entstehen, haben wir uns wenig beschäftigt. Ihre Untersuchung und Trennung waren durch die kleinen Substanzmengen erschwert. Die Fraktionierung zeigte die Anwesenheit verschiedener leicht veränderlicher Stoffe (darunter Verbindungen, die bei etwa  $-45^\circ$  und oberhalb  $0^\circ$  schmolzen). Bei dieser Gelegenheit stellten wir übrigens fest, daß reines  $BJ_3$  bei  $48.1^\circ$  schmilzt, nicht bei  $43^\circ$ , wie man bisher annahm<sup>9)</sup>.

Wir danken der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Unterstützung, die sie diesen Arbeiten weiterhin zuteil werden ließ.

Frl. Käte Schmidt hat uns bei den Versuchen mit unermüdlicher Hingabe und mit großem Geschick geholfen.

### 354. Alfred Stock: Borwasserstoffe, XI.<sup>1)</sup>: Strukturformeln der Borhydride.

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

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

$B_2H_6$  wurde optisch untersucht und mit den entsprechenden Hydriden  $C_2H_6$  und  $Si_2H_6$  verglichen:

Hr. H. Mark führte eine Röntgen-Strukturanalyse der festen Hydride durch Aufnahme der Cu-, Fe-, Zn-Debye-Scherrer-Diagramme aus. Das Ergebnis ist bereits veröffentlicht worden<sup>2)</sup>. Fig. 2 veranschaulicht

<sup>9)</sup> Moissan, C. r. **112**, 717 [1891].

<sup>1)</sup> X.: Voranstehende Mitteilung.

<sup>2)</sup> H. Mark und E. Pohland, Ztschr. Krystallogr. **62**, 103 [1925]. — Diese Mitteilung, in der die Ergebnisse der Untersuchung des  $Si_2H_6$  fortgelassen wurden, weil sie wenig Quantitatives brachten, sei hier durch einige apparative Angaben ergänzt (siehe Fig. 1): Es mußte mit sehr wenig, einigen Milligrammen, Substanz unter Ausschluß von Luft,  $H_2O$  und Fett gearbeitet werden. Der Innenraum des Vakuum-Zylinders A ist durch die Glas-Spirale B mit Rohr C und der feinen Capillare D (1 mm weit, 3 cm lang,  $\frac{1}{100}$  mm Wandstärke) verbunden. Der mit Ramsay-Fett gedichtete Schliff E stellt die Verbindung mit der gläsernen Aufnahmekammer (5.7 cm Durchmesser) her. An dieser befinden sich: ein weiter, bei F eingeschliffener, mit Marineleim gedichteter, stöpselartiger Deckel; in einem seitlichen Schliffansatz (ebenfalls mit Marineleim gedichtet) das Messingrohr G (bei H Schlitz,  $1 \times 4$  mm, mit Al-Folie; im übrigen mit Pb-Schirm abgedeckt),

einige der mit  $B_2H_6$ ,  $C_2H_6$  und  $Si_2H_6$  erhaltenen Diagramme. Während  $Si_2H_6$  ersichtlich abweicht, erkennt man auf den ersten Blick eine ausgesprochene Ähnlichkeit zwischen  $B_2H_6$  und  $C_2H_6$ . Sie kommt in den der erwähnten Abhandlung beigegebenen Zahlentafeln noch deutlicher zum Ausdruck. Hr. Mark kam zu dem Schlusse, daß  $B_2H_6$  und  $C_2H_6$  einander entsprechende Gitter bilden und daß die beiden Moleküle im festen Zustand große Ähnlichkeit miteinander zeigen. Der Abstand der B-Atome im  $B_2H_6$  ist größer als derjenige der C-Atome im  $C_2H_6$ , so daß, da die Atomvolumina von B und C nahe beieinander liegen, bei der B-B-Bindung geringere Anziehungskräfte zu erwarten sind als bei der C-C-Bindung. In der Tat läßt sich ja nach unseren Erfahrungen die B-B-Bindung leichter, schon durch geringere Temperaturerhöhung, sprengen als die C-C-Bindung.

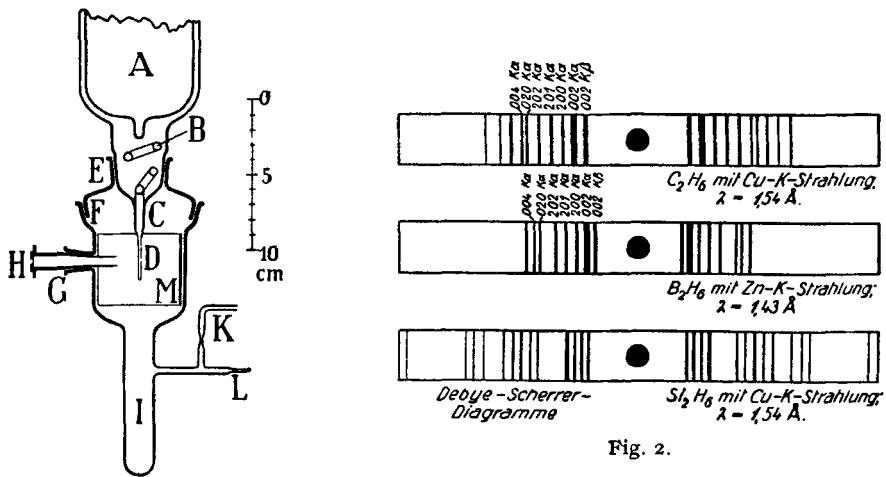


Fig. 1.

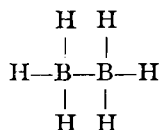
Fig. 2.

Frl. G. Laski untersuchte die ultraroten Absorptionsspektren der gasförmigen Hydride  $B_2H_6$ ,  $C_2H_6$  und  $Si_2H_6$  und wird darüber demnächst in der Zeitschrift für Physik berichten. Auch sie gewann die Überzeugung, daß sich  $B_2H_6$  und  $C_2H_6$  in ihrer Struktur weit mehr ähneln als  $C_2H_6$  und  $Si_2H_6$ .

durch das die Röntgen-Strahlen bei der Aufnahme in die Kammer fallen; das untere Ansatzrohr I zur Kondensation des Hydrids. Bei K schließt sich die Vakuum-Apparatur an. Der zylindrische Film M (Agfa-Röntgenfilm; vor der Aufnahme nebst der Papierhülle im Vakuum sorgfältigst entwässert) lag, von einer Feder gehalten, der Innenwand der Kammer an. Operationen: Kondensieren der abgemessenen Menge Hydrid in I mit flüssiger Luft. Abtrennen der Vakuum-Apparatur durch Abschmelzen bei K. Einfüllen von filtriertem, klarem, flüssigem Stickstoff ( $H_2O$ - oder  $CO_2$ -Krystalle hätten die Aufnahme gestört) in A—B—C—D. Beim allmählichen Erwärmen von I schlug sich das Hydrid auf der kalten Capillare D nieder. Nun wurde die Röntgen-Aufnahme durch 10- bis 12-stdg. Belichten vorgenommen, gleichzeitig (wegen der Größe der Krystalle) A mit der Capillare D in Schliff E von Zeit zu Zeit gedreht. D mußte vorzüglich zentriert sein, damit es in jeder Stellung vom Röntgenstrahl-Bündel voll getroffen wurde. Nach Beendigung der Aufnahme wurde das Hydrid wieder in I kondensiert und mittels der Capillare L in die Vakuum-Apparatur zurückgebracht. Selbst das so überaus  $H_2O$ - und fett-empfindliche  $B_2H_6$  erwies sich nach der Untersuchung als ganz unzersetzt.

Für die Ähnlichkeit von  $B_2H_6$  und  $C_2H_6$  in struktureller und energetischer Hinsicht spricht auch die Übereinstimmung der physikalischen Konstanten (Schmelz- und Siedepunkte) der beiden Hydride und besonders der Umstand, daß die Übereinstimmung auch in den Substitutionsprodukten  $B_2H_5Br$  und  $C_2H_5Br$ , sowie  $B_2H_5J$  und  $C_2H_5J$  erhalten bleibt (s. die X. Mitteilung).

Man hat also keine Veranlassung, dem  $B_2H_6$  eine andere Struktur beizulegen als dem  $C_2H_6$ , und darf diesen einfachsten Borwasserstoff als



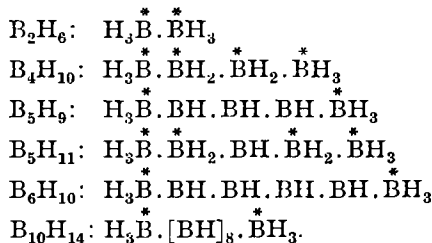
und das B in ihm als vierwertig ansehen.

Wenn B die H-Höchstwertigkeit vier besitzt, so steht dies allerdings nicht im Einklang mit der Vorstellung, die man sich vom Bau des B-Atoms macht und die diesem außer den 2 inneren Elektronen der He-Schale 3 äußere (Valenz-)Elektronen zuschreibt. Durch Bildung einer beständigen äußeren Achter-Elektronenschale sollte das B erwartungsgemäß imstande sein, 5 H-Atome zu binden.

Hat  $B_2H_6$  die Struktur des Äthans, so kommt, wie in der X. Mitteilung durch die Synthese des  $B_4H_{10}$  aus  $B_2H_6$  bewiesen wurde, dem  $B_4H_{10}$  die dem normalen Butan entsprechende Struktur  $H_3B.BH_2.BH_2.BH_3$  zu.

Nun zeigen schon die Bruttoformeln anderer Borhydride,  $B_5H_9$ ,  $B_6H_{10}$ ,  $B_{10}H_{14}$ , daß das B dem H gegenüber nicht immer vierwertig ist. Augenscheinlich kann es auch dreiwertig sein, so wie es negativen Liganden gegenüber ( $B_2O_3$ ,  $BF_3$ ,  $B_2(NH)_3$  usw.) und auch in den B-Alkylen ( $B(CH_3)_3$ ) dreiwertig ist. Wir haben ähnliche Verhältnisse beim C: Vierwertigkeit in  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  usw.; Dreiwertigkeit z. B. in  $C(C_6H_5)_3$ . Ein Unterschied besteht darin, daß in der C-Chemie die Dreiwertigkeit, in der B-Chemie die Vierwertigkeit die bescheidenere Rolle spielt.

Nimmt man an, daß das B gegenüber dem H vier- und dreiwertig auftritt, so ergeben sich für die bekannten niedrigsten B-Hydride,  $B_2H_6$ ,  $B_4H_{10}$ ,  $B_5H_9$ ,  $B_5H_{11}$ ,  $B_6H_{10}$  und  $B_{10}H_{14}$ <sup>3)</sup>, die einfachen, zum Verhalten dieser Verbindungen passenden Strukturformeln:



Es sind sämtlich teilweise weiterhydrierte Hydride des dreiwertigen B von der allgemeinen Formel  $B_nH_{n+2} + 2xH$ . Die weiterhydrierten, vierwertigen B-Atome sind oben durch \* gekennzeichnet. Daß sie an die Enden der B-Ketten gesetzt sind, ist zunächst willkürlich, aber dadurch einiger-

<sup>3)</sup> Vom  $BH_3$  ( $B_5H_{10}$  ?) wird hier abgesehen, weil dessen Formel noch nicht feststeht.

maßen gerechtfertigt, daß dies die Stellen sind, an denen Affinitäts-Besonderheiten am ehesten erwartet werden können.

Wir haben es bisher vermieden<sup>4)</sup>, unsere Borhydride zu benennen, und sie nur mit ihren Formeln bezeichnet. Es dürfte jetzt an der Zeit sein, an eine Nomenklatur zu denken. Ich schlage vor:

1. Die Namen auf die „Grenzhydride“ des dreiwertigen Bors,  $B_nH_{2n+2}$  ( $B_2H_4$ ,  $B_3H_5$ ,  $B_{10}H_{12}$  usw.), zu beziehen und diese „Diboran“, „Triboran“, „Dekaboran“ usw. zu nennen;

2. die (bisher allein bekannten) H-reicheren Hydride als „Hydroborane“ zu bezeichnen, also z. B.  $B_2H_6$  = Dihydro-diboran,  $B_5H_9$  = Dihydro-pentaboran,  $B_5H_{11}$  = Tetrahydro-pentaboran usw.

Die Tetrahydro-borane weichen in manchen Beziehungen deutlich von den Dihydro-boranen ab: Jene schmelzen z. B. niedriger ( $B_4H_{10}$  — 120°;  $B_5H_{11}$  — 128°) als diese ( $B_5H_9$  — 47°;  $B_6H_{10}$  — 65°). Jene sind unbeständiger als diese:  $B_4H_{10}$  und  $B_5H_{11}$  höchst zersetzlich;  $B_5H_9$  und  $B_6H_{10}$  verhältnismäßig haltbar.

Die Bildung von  $B_{10}H_{14}$  aus  $B_5H_{11}$  unter H-Abspaltung wird durch die Formeln verständlich; ebenso die Tatsache, daß  $B_5H_{11}$  in Berührung mit  $NH_3$  nach Abgabe von zwei Atomen H dasselbe Ammin  $B_5H_9(NH_3)_4$  liefert wie das  $B_5H_9$ .

Leider ist das Beobachtungsmaterial auf diesen experimentell so schwierigen Gebieten noch wenig umfangreich. Für die Richtung der künftigen Arbeit wird es förderlich sein, daß man sich einigermaßen begründete Vorstellungen über die Struktur der Verbindungen machen kann.

Natürlich muß man sich des schematischen, vorläufigen Charakters und der Unvollkommenheiten dieser rohen Strukturformeln bewußt bleiben. Hier feinere, auf den Atombau gegründete Strukturbilder zu schaffen, vermag unsere heutige Kenntnis von Wesen der chemischen Bindung wohl noch nicht. Bisher in dieser Richtung vorliegende<sup>5)</sup> Versuche können noch nicht befriedigen. Gerade die merkwürdigen Verbindungen des Bors bilden die schärfste Probe für die Berechtigung und den Wert einer Theorie über chemische Bindung, Wertigkeit, Valenz usw., eine viel schärfere als die Verbindungen des Kohlenstoffs, bei dem die Bindungsverhältnisse offenbar von besonderer Einfachheit sind<sup>6)</sup>.

<sup>4)</sup> Zu Beginn unserer Untersuchungen über die B-Chemie hatten wir (B. 49, 111 [1916]) empfohlen, die Nomenklatur an die C-Chemie anzulehnen:  $BH_4$  = Monoboran,  $B_2H_6$  = Diboran usw. Diesen Vorschlag lassen wir fallen.

<sup>5)</sup> vergl. z. B. M. Huggins, Journ. Physic. Chem. 26, 833 [1922]; J. Böeseken, B. 58, 268 [1925]; E. Müller, Z. El. Ch. 31, 382 [1925]; W. A. Wahl, Z. a. Ch. 146, 230 [1925].

<sup>6)</sup> vergl. „Der Kohlenstoff und seine Nachbarn im periodischen System“, Z. Ang. 35, 341 [1922].