

339. Alfred Stock und Egon Wiberg: Borwasserstoffe, XVII. Mitteil.¹⁾: Elektrolysen der Lösungen von Borhydriden in wasserfreiem Ammoniak. (Experimentell bearbeitet von Hans Martini und August Nicklas.)

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 10. Oktober 1932.)

Die Weiterführung unserer Versuche²⁾ gab einen tieferen Einblick in die neuartigen Reaktionen, die sich bei der Elektrolyse der Lösungen von B_2H_6 , B_4H_{10} und $B_{10}H_{14}$ in flüssigem NH_3 abspielen. Für den Fall des B_2H_6 stellen sich die Vorgänge nun folgendermaßen dar: Bei der Elektrolyse entstehen ein Gas und ein fester, farbloser, nicht-flüchtiger NH_3 -löslicher Stoff, der beim Abdestillieren des unveränderten NH_3 zurückbleibt. Er enthält neben dem gesamten B des angewandten B_2H_6 noch N und H. Bei der Hydrolyse liefert er Borsäure, NH_3 und H; es müssen also in ihm einerseits NH_3 -ähnliche Gruppen, andererseits noch B—B- oder B—H-Bindungen vorhanden sein. Das Gas besteht zu Beginn der Elektrolyse aus kathodisch gebildetem H. Später tritt N-Entwicklung an der Anode hinzu. Sie verstärkt sich allmählich; schließlich nähert sich der N-Gehalt des Gases 25%; die Elektrolyse wird zu einer dauernden langsamen Zerlegung von Ammoniak: $2 NH_3 = N_2 + 3 H_2$. Gleichzeitig sinkt die Leitfähigkeit allmählich auf einen konstanten minimalen Wert.

Es überlagern sich also bei der Elektrolyse zwei Reaktionen: Eine (A) mit Entwicklung von H an der Kathode verknüpfte; sie überwiegt anfangs, wird allmählich schwächer und hört schließlich praktisch auf. Und eine zweite (B), die auf eine Zersetzung von NH_3 hinauskommt; anfangs geringfügig, verstärkt sie sich allmählich und erfolgt schließlich praktisch allein. Weitere wesentliche Reaktionen waren nicht zu beobachten.

Reaktion A. Die ihr entstammende H-Menge ergibt sich, indem man vom gesamten, bei der Elektrolyse entwickelten H-Volum dasjenige abzieht, das von Reaktion B herrührt, d. h. das Dreifache des gebildeten N-Volums. Das so erhaltene H-Volum erweist sich als ebenso groß wie das Volum des bei der Hydrolyse des Rückstandes gebildeten NH_3 . Es wird also für jedes NH_3 -Molekül, das hier mit dem B_2H_6 reagiert, ein Molekül H frei. Danach besteht der Vorgang offenbar in der Substitution von H durch NH_2 (Substitutions-Reaktion = S.-R.): $-BH + NH_3 \rightarrow -B(NH_2) + H_2$; er erinnert an andere, der Borhydrid-Chemie geläufige Substitutionen, wie $-BH + H_2O \rightarrow -B(OH) + H_2$ oder $-BH + HCl \rightarrow -BCl + H_2$, und auch an die ähnlichen Reaktionen, die sich zwischen B_2H_6 und NH_3 beim Erwärmen abspielen³⁾.

Die Vorgänge bei der Elektrolyse lassen sich ungezwungen deuten. Wie wir in früheren Arbeiten ausführten, ist B_2H_6 als eine zweibasische Säure anzusehen: $[B_2H_4]H_2$ ⁴⁾. Diese dissoziiert als Ammoniumsalz $[B_2H_4](NH_4)_2$, dessen Anwesenheit in der NH_3 -Lösung des B_2H_6 angenommen werden muß,

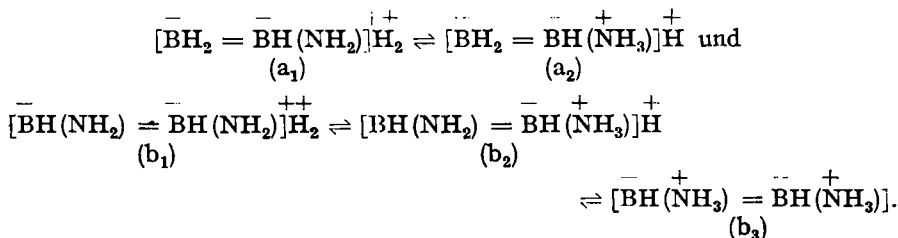
¹⁾ XVI. Mitteil.: Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **203**, 228 [1931].

²⁾ Elektrolyse von B_2H_6 : (XV. Mitteil.) Ztschr. physikal. Chem. Bodenstein-Festband, 93 [1931]; von B_4H_{10} : (XIV. Mitteil.) B. **63**, 2935 [1930]; von $B_{10}H_{14}$: (XII. Mitteil.) B. **62**, 96 [1929]. ³⁾ IX. Mitteil.: B. **59**, 2215 [1926].

⁴⁾ Wir legen den folgenden Erklärungen und Formulierungen die Wibergsche Hypothese über die Struktur der Borhydride zugrunde; vergl. E. Wiberg, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **173**, 199 [1928], **179**, 309 [1929].

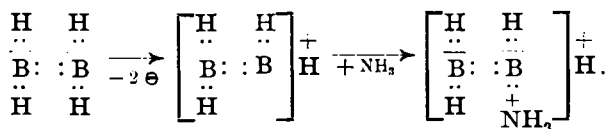
und das sich durch Eindampfen der Lösung in beständiger Form mit genau stöchiometrischer Zusammensetzung isolieren läßt, in flüssigem NH_3 nach: $[\text{B}_2\text{H}_4]\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{B}_2\text{H}_4'' + 2 \text{H}^{\cdot 5})$. Bei der Elektrolyse entladen sich die H^- -Ionen an der Kathode, es entweicht H_2 . Die $\text{B}_2\text{H}_4''$ -Anionen reagieren nach ihrer Entladung mit NH_3 : $\text{B}_2\text{H}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow [\text{B}_2\text{H}_3(\text{NH}_2)]\text{H}_2$. Die Gesamtreaktion ist: $[\text{B}_2\text{H}_4]\text{H}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow [\text{B}_2\text{H}_3(\text{NH}_2)]\text{H}_2 + \text{H}_2$. Je Faraday Strom entsteht $\frac{1}{2}$ Mol H_2 .

Bei dem entstandenen $[\text{B}_2\text{H}_3(\text{NH}_2)]\text{H}_2$ wiederholen sich Salzbildung, Elektrolyse und Aminierung⁶⁾: $[\text{B}_2\text{H}_3(\text{NH}_2)]\text{H}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow [\text{B}_2\text{H}_2(\text{NH}_2)_2]\text{H}_2 + \text{H}_2$. Weil eine noch weitere Aminierung, auch bei erhöhter Spannung, nur sehr langsam und unvollständig erfolgt, muß die Säure-Natur im $[\text{B}_2\text{H}_2(\text{NH}_2)_2]\text{H}_2$ außerordentlich verringert sein. Dies läßt sich zwanglos durch innere Salzbildung erklären. Ähnlich wie man beim Glykokoll Gleichgewicht zwischen Säure-Form und innerem Salz annimmt: $[\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}]^-\text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}]$, werden auch die Amino-diborane innere Salze bilden:



Die innere Salzbildung führt bei der Verbindung a_1 zur Schwächung, bei b_1 im Falle des Überganges in b_3 zur Aufhebung des Säure-Charakters. Stromleitung erfolgt bei b_3 nur noch nach Maßgabe der kleinen Dissoziation in die sauren Formen. Daß das Gleichgewicht fast ganz zugunsten des inneren Salzes b_3 verschoben ist, folgt aus der winzigen Leitfähigkeit der ammoniakalischen Lösung nach dem Eintreten von 2 NH_2 -Gruppen in das B_2H_6 .

Die inneren Salze a_2 und b_2 dürften in Wirklichkeit die Primärprodukte der Einwirkung von NH_3 auf B_2H_4 und $\text{B}_2\text{H}_3(\text{NH}_2)$ sein, da in ihnen das Atomgerüst des NH_3 noch erhalten ist und ihre Bildung durch einfache Aneinanderlagerung der Moleküle erfolgen kann:



Das freie Elektronenpaar des NH_3 , $\text{:N:}^{\cdot\cdot}\text{H}$, stellt dabei die ursprüngliche
 H
 Achter-Elektronenstruktur des B_2H_4 -Ions wieder her.

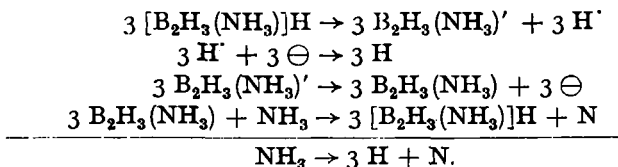
⁵⁾ Der Einfachheit halber formulieren wir die Reaktionen für die Säuren, nicht die NH_4 -Salze. Von der Bildung des Zwischen-Ions $[\text{B}_2\text{H}_4]\text{H}^+$ sei abgesehen. Wie das — absolut betrachtet — sehr kleine Leitvermögen der Lösung in NH_3 beweist, verhält sich B_2H_4 hier als äußerst schwache Säure.

⁶⁾ Die Elektrolyse erfordert ein etwas höheres Elektroden-Potential; vergl. XV. Mittel., 97.

Ein ähnlicher Fall innerer Salzbildung liegt, wie nebenbei bemerkt sei, offenbar beim NH_3 -Anlagerungsprodukt des Bormethyls, $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, NH_3^7), vor, dessen Lösung in flüssigem NH_3 ebenfalls eine minimale Leitfähigkeit besitzt⁸). Das Gleichgewicht: $[\text{B}(\text{CH}_3)_3 - \text{NH}_2]^+ \text{H}^- \rightleftharpoons [\text{B}(\text{CH}_3)_3 - \text{NH}_3]^+$ muß auch hier ganz nach der Seite des inneren Salzes verschoben sein.

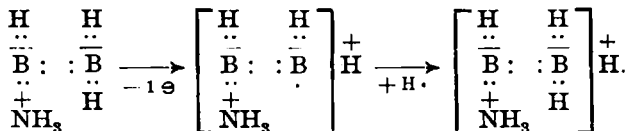
Reaktion B. Bei der Zersetzung des NH_3 in N und H, in der sich diese Reaktion äußerlich kundgibt, kann es sich nicht um eine einfache Elektrolyse des Lösungsmittels handeln, denn reines flüssiges NH_3 leitet unter den vorliegenden Bedingungen den Strom nicht merklich. Auch hier müssen also die erwähnten Ionen und Radikale beteiligt sein. Die im Verlauf der Elektrolyse schließlich eintretende Konstanz der Leitfähigkeit, mit der sich die Zersetzung vollzieht, läßt auf eine dauernde Rückbildung der Reaktions-Teilnehmer schließen.

Die B_2H_4 -Radikale kommen für die Deutung des Reaktions-Verlaufes nicht in Frage, weil zu Beginn der Elektrolyse noch keine NH_3 -Spaltung erfolgt. Es ist darum auch unwahrscheinlich, daß die Reaktions-Träger in den aminierten Radikalen, $\text{B}_2\text{H}_3(\text{NH}_2)$ usw., zu suchen sind. Somit ergibt sich der Schluß, daß die Anion-Radikale der inneren Salze, a_2 und b_2 , mit NH_3 reagieren; unter Nicht-Berücksichtigung möglicher Zwischenreaktionen: $3 \text{B}_2\text{H}_3(\text{NH}_3) + \text{NH}_3 \rightarrow 3 [\text{B}_2\text{H}_3(\text{NH}_3)]\text{H} + \text{N}$ und $3 \text{B}_2\text{H}_2(\text{NH}_2)(\text{NH}_3) + \text{NH}_3 \rightarrow 3 [\text{B}_2\text{H}_2(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)]\text{H} + \text{N}$. Dabei werden unter N-Entwicklung die Amin-Abkömmlinge des B_2H_6 zurückgebildet, aus welchen die Radikale zuvor durch Dissoziation und anodische Entladung entstanden (Rückbildungs-Reaktion = R.-R.). Der Gesamtvorgang spielt sich beim Monoamino-Produkt folgendermaßen ab:



Beim Diaminoprodukt verläuft er in entsprechender Weise. Auch die R.-R. liefert $\frac{1}{2}$ Mol H je Faraday.

Daß die Reaktion der einwertigen Radikale $\text{B}_2\text{H}_3(\text{NH}_3)$ und $\text{B}_2\text{H}_2(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)$ mit NH_3 anders geht als bei den zweiwertigen Radikalen B_2H_4 und $\text{B}_2\text{H}_3(\text{NH}_2)$, ist verständlich. Im ersten Falle ist für die Wiederherstellung der Achter-Elektronenschalen nur ein Elektron erforderlich. Dieses kann nicht von einem NH_3 -Molekül, wohl aber von einem H-Atom geliefert werden, das ja ein Elektron besitzt:



⁷) vergl. B. 54, 539 [1921].

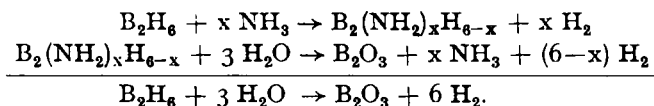
⁸) An einer Lösung von 36.9 ccm $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ in 691 ccm NH_3 (Volume in Gasform) fanden wir (Apparatur und Temperatur wie bei den Hydrid-Versuchen)

bei	$3\frac{1}{2}$	$4\frac{1}{2}$	$7\frac{1}{2}$	10 Volt
die Stromstärken	0.5	2	7	10 Milliamp.

Aus der Tatsache, daß nach Substitution des zweiten H im B_2H_6 durch NH_2 die S.-R. nur noch äußerst langsam weitergeht und fast ausschließlich die R.-R. erfolgt, darf man schließen, daß gegen Ende der Elektrolyse der Stromtransport nur durch die Ionen $[B_2H_2(NH_2)(NH_3)]'$ und H^+ bewirkt wird, daß also die Dissoziation des inneren Salzes b_3 praktisch nur bis zur Stufe b_2 geht.

Zufälligerweise ist eine ähnliche Spaltung des NH_3 durch einwertige Radikale kürzlich bei anderer Gelegenheit, bei der Elektrolyse der Lösungen von Phenolen und Carbonsäuren in flüssigem NH_3 , beobachtet worden⁹⁾. Auch dabei bildeten sich die organischen Ausgangsstoffe immer wieder zurück.

Die Behandlung der aminierten Endprodukte der Elektrolyse, des nach Verdampfen des NH_3 bleibenden festen Rückstandes, mit H_2O liefert die der Gleichung $B_2(NH_2)_xH_{6-x} + 3 H_2O = B_2O_3 + x NH_3 + (6-x) H_2$ entsprechende H-Menge. Das insgesamt, bei Hydrolyse und Elektrolyse, aus dem B_2H_6 entwickelte H-Volum war das Sechsfache des angewandten B_2H_6 -Volums, wie es die folgenden Gleichungen verlangen:



In experimenteller Beziehung änderten wir wenig (vergl. XV. Mitteil., 94). Alle Elektrolysen wurden bei -75^0 durchgeführt. Obwohl das Elektrolysegefäß zuvor unter Evakuieren erwärmt worden war, zeigte hineindestilliertes reines flüssiges NH_3 ein nennenswertes Leitvermögen, einige Milliampere bei 10 Volt. Wurde dieses NH_3 nach längerem Stehen wegdestilliert und eine neue Menge NH_3 kondensiert, so gingen bei 10 Volt nur noch wenige zehntel mA hindurch. — Das zunächst in flüssiger Luft kondensierte Gemisch von Borhydrid und NH_3 mußte, besonders beim B_2H_6 , sehr langsam auf -75^0 gebracht werden, um heftiges Reagieren zu vermeiden. Trotzdem entstand manchmal beim Schmelzen etwas H. Einmal hergestellt, entwickelte die Lösung keine nennenswerten Mengen H mehr. — Das bei den Elektrolysen gebildete N—H-Gemisch wurde in mehreren Fraktionen abgepumpt und analysiert. Bei den oft kleinen Gasvolumen haftete der mit dem Pd-Sol-Natriumpikrat-Reagens nach Paal-Amberger¹⁰⁾ vorgenommenen, an und für sich nicht allzu genauen H-Bestimmung eine beträchtliche Unsicherheit an. — Der Elektrolyt färbte sich während der Elektrolyse durch kondensiertes Hg (aus den Ventilen und Manometern) und durch verstäubtes Pt dunkel; es machte hierbei wenig Unterschied, ob die Elektroden aus platinierterm oder aus blankem Platin bestanden. — Die Hydrolyse des nach Beendigung der Elektrolyse und Abdestillieren des NH_3 bleibenden nichtflüchtigen Rückstandes zu Borsäure, NH_3 und H erfolgte im Elektrolysegefäß durch mehrtägige Behandlung mit H_2O und Salzsäure; gelegentlich überzeugten wir uns durch nachträgliches Erhitzen des hydrolysierten Produktes mit H_2O im Einschlußrohr von der genügenden Vollständigkeit der Zersetzung. Ein ganz schwaches Reduktionsvermögen blieb der Lösung immer; beim $B_{10}H_{14}$ war die Hydrolyse unvollständiger. — Zur Bestimmung der aufgewendeten Strommengen benutzten wir anfangs das Knallgas- und

⁹⁾ St. Goldschmidt u. F. Nagel, B. 64, 1744 [1931].

¹⁰⁾ B. 43, 243 [1910].

Cu-, später das Ag-Coulombmeter; bei den vielfach nur minimalen Stromstärken und der sich über Tage erstreckenden Dauer der Elektrolysen büßten manche Coulombmeter-Messungen an Genauigkeit ein. — Alle Gasvolumen beziehen sich auf 0° und 760 mm; auch nicht-flüchtige Stoffe werden als „Normalgas“ angeführt, um die stöchiometrische Vergleichung zu erleichtern.

Vorangeschickt werden einige vorläufige Versuche über das Verhalten verdünnter Lösungen von H_2O in flüssigem NH_3 gegenüber dem elektrischen Strom. Wir nahmen sie vor, um den Einfluß etwa vorhandener Spuren Feuchtigkeit bei den späteren Elektrolysen beurteilen zu können. Sie sollen demnächst fortgesetzt und erweitert werden.

Angewandt 631.5 ccm NH_3 . Spannung 10 Volt. Stromstärke ohne H_2O -Zusatz 0.3 mA, nach Zugabe von 6 ccm „ H_2O “ $1\frac{1}{2}$ mA, von weiteren 25 ccm 3 mA. Nach 16-stdg. Elektrolysieren sank sie auf 0.6 mA. Es entstanden dabei etwa 10 ccm Gas, in dem kein O (empfindliche Probe auf Dunkelfärbung alkalischer Pyrogallol-Lösung) nachzuweisen war und nach Paal-Amberger 77% H gefunden wurden; der Rest war N, das Ganze offenbar ein Gemisch von N_2 und 3H_2 . Nach Hinzudestillieren von weiteren 42.5 mg = ca. 50 ccm „ H_2O “ ging 1 mA durch die Lösung; die Stromstärke änderte sich bei 24-stdg. Elektrolysieren nur wenig. Ihre Kleinheit zeigt, daß das $(\text{NH}_4)\text{OH}$, das man in der Lösung wohl annehmen muß, nur sehr wenig dissoziiert ist.

B_2H_6 .

Für eine unserer fünf, im wesentlichen gleich verlaufenen Elektrolysen sind hier alle Versuchszahlen angeführt. Die entscheidenden Daten auch der übrigen werden weiter unten mitgeteilt¹¹⁾.

Angewandt 18.0 ccm B_2H_6 und 770.9 ccm NH_3 ; von diesen wurden unverändert zurückgewonnen 676.2 ccm, bei der Reaktion verbraucht 94.7 ccm NH_3 .

Verlauf der Elektrolyse: Die Tabelle gibt für die einzelnen Gasfraktionen das Volum (Vol.); den analytisch bestimmten H-Gehalt (H); den sich als Differenz beider ergebenden N-Gehalt (N) in ccm und Vol.-%; die H-Menge, die dem zersetzten NH_3 entstammt (H_{NH_3} , dreifaches Volum von N); die H-Menge, die dem zersetzten B_2H_6 entstammt ($\text{H}_{\text{B}_2\text{H}_6}$, Differenz von H und H_{NH_3}); Dauer (T), Spannung (Volt) und Stromstärke (mA) während der Entwicklung der einzelnen Gasfraktionen; sowie schließlich die H-Menge, die sich aus der Coulombmeter-Messung berechnet ($\text{H}_{\text{Coul.}}$, $\frac{1}{2}$ Mol H je Faraday). Den Anfang (a) machen einige ccm H, die beim Schmelzen des $\text{B}_2\text{H}_6\text{-NH}_3$ -Gemisches entstanden (s. oben); z ist etwas Gas, das frei wurde, als wir den Elektrolyten nach Beendigung der Elektrolyse und nach Erstarren in flüssiger Luft zwecks Abdestillieren des unveränderten NH_3 zum Schmelzen brachten.

	Vol.	H	N		H_{NH_3}	$\text{H}_{\text{B}_2\text{H}_6}$	T	Volt	mA	$\text{H}_{\text{Coul.}}$
	ccm	ccm	ccm	%	ccm	ccm	Std.			ccm
a)	3.3	3.3	0	—	—	3.3	—	—	—	—
1)	2.5	2.5	0	0	—	2.5	$\frac{5}{6}$	4	10—6	2
2)	9.6	8.7	0.9	9	2.7	6.0	$1\frac{1}{3}$	4—6	27—10	8
3)	12.9	11.4	1.5	11	4.5	6.9	$1\frac{1}{6}$	6—8	37—15	10
4)	22.3	18.9	3.4	15	10.2	8.7	$2\frac{1}{2}$	8—9	14—11	19
5)	16.9	13.2	3.7	22	11.1	2.1	21	9—10	15—9	13
6)	8.7	6.6	2.1	24	6.3	0.3	$2\frac{1}{2}$	10	6	7
7)	60.0	46.3	13.7	23	41.1	5.2	70	10	6— $1\frac{1}{2}$	37
8)	12.1	9.2	2.9	24	8.7	0.5	20	10	$1\frac{1}{2}$ —1	8
z)	2.2	2.2	0	—	—	2.2	—	—	—	—
Σ	150.5	122.3	28.2		84.6	37.7	120			104

¹¹⁾ Die ausführlichen Zahlen wird die Dissertation von A. Nicklas (Techn. Hochschule Karlsruhe) enthalten. Einzeldaten einer weiteren Elektrolyse finden sich in der früheren Abhandlung (XV. Mitteil., 97).

Die analytische Untersuchung des Rückstandes ergab 35.4 ccm „B“, entsprechend 17.7 ccm B_2H_6 ; 37.2 ccm NH_3 ; 75.2 ccm bei der Hydrolyse entwickelten H.

Versuchsbilanz:		ccm „B“	ccm „N“	ccm „H“
Angewandt:	18.0 ccm B_2H_6	36.0	—	108.0
	770.9 „ NH_3	—	770.9	2312.7
	Σ	36.0	770.9	2420.7
<hr/>				
Zurück:	676.2 ccm NH_3	—	676.2	2028.6
	122.3 „ H_2	—	—	244.6
	28.2 „ N_2	—	56.4	—
	Σ	—	732.6	2273.2
<hr/>				
Also im Rückstand:		36.0 B	38.3 N	147.5 H

Die Formel des Rückstandes berechnet sich aus dem angewandten B (2×18.0 ccm), dem analytisch gefundenen N-Gehalt (37.2 ccm NH_3) und dem Hydrolyse-H (75.2 ccm)¹²⁾ zu $B_2N_{2.07}H_{8.57}$ oder $B_2(NH_2)_{2.1}H_{4.4}$. Aus der Versuchsbilanz ergibt sie sich zu $B_2N_{2.1}H_{8.2}$ oder $B_2(NH_2)_{2.1}H_{4.0}$. Eine Prüfung der Zuverlässigkeit der Versuchszahlen folgt aus der Überlegung, daß, wie schon erwähnt, die Summe des bei der „Ammonolyse“ (37.7 ccm) und der Hydrolyse (75.2 ccm) des B_2H_6 entwickelten H gleich dem für die Total-Hydrolyse berechneten H-Volum, d. h. das Sechsfache des B_2H_6 -Volums sein muß. Diese Summe ist hier 112.9 ccm und entspricht $112.9/6 = 18.8$ ccm B_2H_6 . Angewandt wurden 18.0 ccm. Die Übereinstimmung ist in Anbetracht der Fehler-Möglichkeiten befriedigend.

Das die obigen theoretischen Deutungen stützende Ergebnis dieser Elektrolyse ist: 1. In der kleinen ersten Gasfraktion wurde kein N gefunden¹³⁾. Die R.-R. machte sich erst bei der zweiten Fraktion deutlich bemerkbar. 2. Gegen Schluß der Elektrolyse nähert sich der N-Gehalt des Gases 25%, d. i. dem einem reinen NH_3 -Zerfall und der ausschließlichen R.-R. entsprechenden Wert. Die S.-R. hört dann fast auf. Das Leitvermögen der Lösung wird minimal (1 mA bei 10 Volt). 3. Die Volume des dem B_2H_6 entstammenden, bei der Elektrolyse entwickelten H ($H_{B_2H_6} = 37.7$ ccm) und des in Form von NH_2 -Gruppen in das B_2H_6 eingetretenen N (bei der Analyse des Rückstandes gefunden: 37.2 ccm NH_3) sind gleich, wie es die S.-R. verlangt. Die Übereinstimmung ist bei diesem Versuch zufällig vollkommen. Bei anderen war sie es weniger, was sich dadurch erklärt, daß sich bei der Analyse der Gase ein Fehler in der N-Bestimmung bei der Umrechnung auf NH_3 und bei der Berechnung des $H_{B_2H_6}$ vervierfacht, und daß sich die Fehler wegen der vielen Einzelanalysen noch weiter vergrößern können. 4. Die Mengen des gesamten elektrolytisch entwickelten H ($H = 122$ ccm) und des den Coulombmeter-Messungen entsprechenden H ($H_{Coul.} = 104$ ccm) sind ungefähr gleich. Die Differenz war bei dieser Elektrolyse zufällig größer als bei den meisten übrigen.

¹²⁾ $B_2N_{37.2/18.0}H_x + 3H_2O = B_2O_3 + 37.2/18.0 NH_3 + 75.2/18.0 H_2$

$B_2N_{2.07}H_x + 3H_2O = B_2O_3 + 2.07 NH_3 + 4.18 H_2$

$x = 3 \times 2.07 + 2 \times 4.18 = 8.57.$

¹³⁾ Immerhin konnte sie einige % N enthalten haben, die sich bei der Kleinheit des Gasvolums, $2\frac{1}{2}$ ccm, der Analyse entzogen.

Wegen der analytischen Unsicherheiten wichen einzelne Versuchsdaten bei allen Elektrolysen mehr oder weniger von den theoretischen Werten ab. Daß die Zahlen im ganzen mit der theoretischen Deutung in Einklang stehen, zeigt die nachstehende Tabelle, die sämtliche Elektrolysen berücksichtigt. Die Formeln des Rückstandes sind unter Zugrundelegung der angewandten Menge B und unter möglichster Anlehnung an den analytisch als NH_3 bestimmten N-Gehalt und die bei der Hydrolyse entwickelte H-Menge so gewählt, daß die Summe der NH_2 -Gruppen und der H-Atome sechs ist. Die „berechneten“ Werte beziehen sich auf diese Formeln. Alle Zahlen sind Normal-Gasvolumen, auf ganze ccm abgerundet.

1) Elektrolyse	I ¹⁴⁾	II ¹⁵⁾	III	IV	V
2) Angewandte B_2H_6 -Menge	18.0	17.8	18.4	18.5	17.8
3) Formel des Rückstandes	B_2 (NH_2) _{2.0} $\text{H}_{4.0}$	B_2 (NH_2) _{2.1} $\text{H}_{3.9}$	B_2 (NH_2) _{2.4} $\text{H}_{3.6}$	B_2 (NH_2) _{2.2} $\text{H}_{3.8}$	B_2 (NH_2) _{2.2} $\text{H}_{3.8}$
4) Bei der Hydrolyse des Rückstandes gebildete H-Menge, berechnet ...	72	70	66	70	68
5) Desgl., gefunden	75	69	63	71	66
6) Desgl. NH_3 -Menge, berechnet	36	37	44	41	39
7) Desgl., gefunden	37	37	42	42	38
8) Bei der Elektrolyse entwickelte N-Menge, berechnet ¹⁶⁾	29	14	20	26	20
9) Desgl., aus der Versuchsbilanz abgeleitet	29	14	19	27	20
10) Desgl., analytisch gefunden	28	13	17	25	19
11) Bei der Elektrolyse entwickelte, der S.-R. entstammende H-Menge, berechnet	36	37	44	41	39
12) Desgl., gefunden ¹⁷⁾	34	37	49	37	40
13) Summe von 5) und 12) ..	109	106	112	108	106
14) Sechsfaches der angewandten B_2H_6 -Menge ..	108	107	110	111	107
15) Gesamte, bei der Elektrolyse entwickelte H-Menge	122	80	108	120	101
16) Aus der Coulombmeter-Messung berechnete H-Menge	104	76	98	— ¹⁸⁾	84

¹⁴⁾ Oben wiedergegebene Elektrolyse.

¹⁵⁾ In der XV. Mitteil. behandelte Elektrolyse.

¹⁶⁾ Gesamtgas abzüglich $\text{H}_2\text{B}_2\text{H}_6$ (IX); $\frac{1}{4}$ des Restgases als N angenommen.

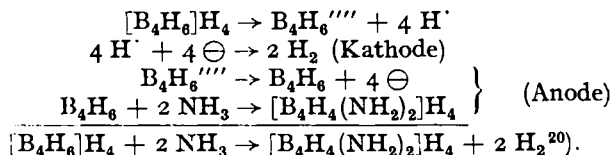
¹⁷⁾ Gesamtgas minus vierfaches Volum des N (9); dieser N-Wert verdient mehr Vertrauen als 10).

¹⁸⁾ Keine Coulombmeter-Messung.

B₄H₁₀.

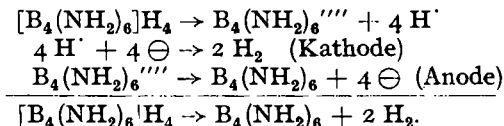
Auch bei der Elektrolyse der Lösung von B₄H₁₀ in flüssigem NH₃¹⁹⁾ laufen Substitutions- und Rückbildungs-Reaktion nebeneinander her. Im ersten Teil der Elektrolyse, bei niedrigen Spannungen, entspricht die entwickelte H-Menge nach Abzug des auf die R.-R., d. h. die NH₃-Spaltung, entfallenden H-Volums wieder dem vom Hydrid aufgenommenen (bei der Hydrolyse des Rückstandes als NH₃ bestimmten) N; es vollzieht sich also Substitution von H durch NH₂.

B₄H₁₀ ist als vierbasische Säure anzusprechen, deren NH₄-Salz, B₄H₆, 4 NH₄, in der bei niedrigeren Temperaturen beständigen, auch äußerlich salzartigen Verbindung B₄H₁₀, 4 NH₃ vorliegt. Der elektrolytische Substitutionsvorgang stellt sich in seiner ersten Stufe folgendermaßen dar:

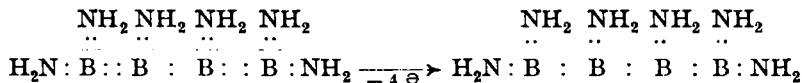


Die Substitution läßt sich mit genügend hoher Spannung bis zur Ersetzung aller H-Atome des Anions B₄H₆, bis zur Verbindung [B₄(NH₂)₆]H₄, fortführen. Ein weiterer Eintritt von NH₂ in das Molekül erfolgt, in Übereinstimmung mit der Theorie, nicht.

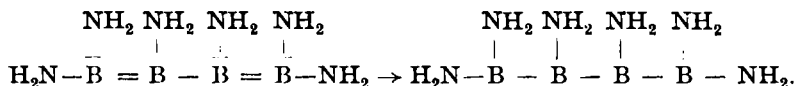
[B₄(NH₂)₆]H₄ hat noch, wenn auch äußerst schwachen, Säure-Charakter. Wird die Elektrolyse mit hohen Spannungen, 10–16 Volt, fortgesetzt, so entsteht unter allmählicher Entwicklung von H bei unverändertem Verhältnis B : NH₂ schließlich B₄(NH₂)₆, ein fester, farbloser, nicht-flüchtiger, in flüssigem NH₃ löslicher Stoff. Der Reaktionsverlauf ist in einfachster Form:



Elektronen-theoretisch betrachtet, entspricht die Entladung des Anions B₄(NH₂)₆'''' dem Übergang des B zur Dreiwertigkeit, wie sie sich in allen Verbindungen des B mit ausschließlich negativen Liganden (B(OH)₃, B(NH₂)₃, BCl₃ usw.) findet:



oder mit Valenzstrichen

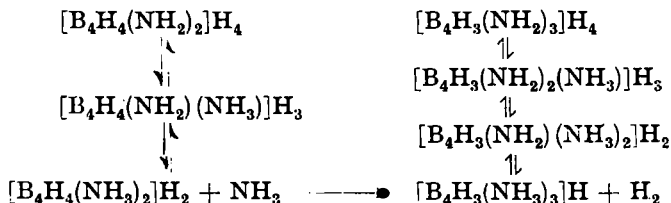


¹⁹⁾ Experimentelle Durchführung, auch des Analytischen, wie beim B₄H₆. Die folgende Beschreibung, Tabellen, Abkürzungen usw. entsprechen denen im B₂H₆-Abschnitt.

²⁰⁾ Auch hier sollen etwaige Teildissoziationen, über deren Auftreten sich nichts aussagen läßt, wie [B₄H₆]H₄ → [B₄H₆]H₂'' + 2 H⁺ und die entsprechenden Substitutions-Reaktionen [B₄H₆]H₄ + NH₃ → [B₄H₆(NH₂)]H₄ + H₂ usw. unberücksichtigt bleiben.

Neben der S.-R. geht, wie beim B_2H_6 , die R.-R. her, für deren Deutung wieder die inneren Salze herangezogen werden können.

Daß sich beim B_4H_{10} alle Anionen-H-Atome verhältnismäßig leicht substituieren lassen, während beim B_2H_6 die Substitution über 2 NH_2 hinaus Schwierigkeiten macht²¹⁾, hat seinen Grund wohl darin, daß beim B_4H_{10} auch die inneren Salze zur S.-R. beitragen. Hier sind ja nicht nur einwertige Ionen innerer Salze möglich wie beim B_2H_6 , sondern auch zwei- und dreiwertige, über die die S.-R. gehen kann:



In experimenteller Hinsicht sei erwähnt, daß sich die Reaktion zwischen B_4H_{10} und NH_3 , wenn das Gemisch beider von der Temperatur der flüssigen Luft auf -75° gebracht wurde, weniger heftig vollzog als beim B_2H_6 ; H-Entwicklung trat nicht ein. — Der Rückstand war schwerer quantitativ zu Borsäure, NH_3 und H zu hydrolysieren.

Wir geben zunächst die vollständigen Versuchsdaten zweier Elektrolysen. Bei der ersten wurde mit gleichbleibender Spannung von nur $3\frac{1}{2}$ Volt elektrolysiert bis zum fast völligen Verschwinden der Leitfähigkeit.

Angewandt 11.7 ccm B_4H_{10} und 77.4 ccm NH_3 ; von diesen unverändert zurückgewonnen 667.1 ccm, bei der Reaktion verbraucht 111.3 ccm.

Verlauf der Elektrolyse. Entwickeltes Gas:

	Vol.	II	N		H _{NNH₃}	H _{B₄H₁₀}	T	Volt	mA	H _{Coul.}
	ccm	ccm	ccm	%	ccm	ccm	Std.			ccm
1)	4.8	4.4	0.4	9	1.3	3.1	$\frac{1}{6}$	$3\frac{1}{2}$	50—40	4
2)	27.1	24.8	2.3	8	6.9	17.9	18	$3\frac{1}{2}$	40—3	24
3)	52.3	45.0	7.3	14	21.8	23.2	43	$3\frac{1}{2}$	3	43
4)	84.7	63.9	20.8	24.6	62.5	1.4	116	$3\frac{1}{2}$	3—1	68
5)	0.4	0.3	0.1	ca. 25	0.3	0	107	$3\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$
z)	0.7	0.7	—	—	—	0.7	—	—	—	—
Σ	170.0	139.1	30.9		92.7	46.3	284			139

Die analytische Untersuchung des Rückstandes ergab 46.3 ccm „B“ entsprechend 11.6 ccm B_4H_{10} ; 53.0 ccm NH_3 ; 71.5 ccm bei der Hydrolyse entwickelten H.

Versuchsbilanz:		ccm „B“	ccm „N“	ccm „H“
Angewandt:	11.7 ccm B_4H_{10}	46.8	—	117.0
	77.4 „ NH_3	—	778.4	2335.2
	Σ	46.8	778.4	2452.2
Zurück:	667.1 ccm NH_3	—	667.1	2001.3
	139.1 „ H_2	—	—	278.2
	30.9 „ N_2	—	61.8	—
	Σ	—	728.9	2279.5
Also im Rückstand:		46.8 B	49.5 N	172.7 H

²¹⁾ Das NH_3 -reichste Produkt hatte dort die Bruttoformel $B_2(NH_2)_{2.4}H_{3.6}$, entsprechend einem Gemisch von 60 % $B_2(NH_2)_2H_4$ und 40 % $B_2(NH_2)_3H_3$.

Die Formel des Rückstandes berechnet sich aus dem angewandten B (4×11.7 ccm), dem analytisch gefundenen N-Gehalt (53.0 ccm NH_3) und dem Hydrolyse-H (71.5 ccm)²²⁾ zu $\text{B}_4\text{N}_{4.53}\text{H}_{13.81}$ oder $\text{B}_4(\text{NH}_2)_{4.5}\text{H}_{4.8}$ ²³⁾. Die Summe von $\text{H}_{\text{B}_4\text{H}_{10}}$ und dem Volum des Hydrolyse-H ist 117.9 ccm, entsprechend $117.9/11 = 10.7$ ccm B_4H_{10} (vergl. Anm. 22)).

Bei der hier benutzten Spannung hörte die S.-R. nach Eintreten von etwa 4NH_3 in das B_4H_{10} -Molekül auf. Am Schluß vollzog sich bei sehr kleiner Stromstärke praktisch nur noch die R.-R., die ein Gemisch von 25 % N und 75 % H liefert. In Übereinstimmung mit der Theorie sind $\text{H}_{\text{Coul.}}$ und die gesamte elektrolytisch entwickelte H-Menge (zufällig genau) gleich.

Bei der folgenden Elektrolyse wurde die Spannung zuletzt bis auf 16 Volt gesteigert. Dadurch änderte sich der Reaktionsgang im späteren Verlauf:

Angewandt 11.8 ccm B_4H_{10} und 738.9 ccm NH_3 ; unverändert 554.1, verbraucht 184.8 ccm NH_3 .

Entwickeltes Gas:

	Vol.	H	N		H_{NH_3}	$\text{H}_{\text{B}_4\text{H}_{10}}$	T	Volt	mA	$\text{H}_{\text{Coul.}}$
	ccm	ccm	ccm	%	ccm	ccm	Stdn.			ccm
1)	2.9	2.7	0.2	7	0.7	2.0	$1/4$	3	45—30	3
2)	4.9	4.4	0.4	9	1.3	3.1	$1/3$	3	30—20	4
3)	7.4	6.7	0.7	9	2.0	4.7	1	3	20—15	7
4)	6.5	5.9	0.6	10	1.9	4.0	2	3	15— $3\frac{1}{2}$	73
5)	39.0	34.6	4.3	11	12.9	21.7	$1\frac{1}{2}$	$4\frac{1}{2}$	45	
6)	42.7	35.2	7.5	18	22.5	12.7	$2\frac{1}{2}$	$4\frac{1}{2}$	45—17	
7)	16.2	13.4	2.8	17	8.4	5.0	$2\frac{1}{2}$	$4\frac{1}{2}$	17— $7\frac{1}{2}$	13
8)	34.3	27.7	6.6	19	19.9	7.8	8	10	40—5	29
9)	36.4	30.0	6.5	18	19.5	10.5	22	10	5—3	33
10)	67.6	54.0	13.5	20	40.6	13.4	46	16	7—3	59
11)	59.0	47.2	11.8	20	35.4	11.8	66	16	3	56
2)	0.4	0.4	—	—	—	0.4	—	—	—	—
Σ	317.3	262.2	54.9		164.7	97.5	ca. 150			277

Analyse des Rückstandes²⁴⁾: gefunden 64.5 ccm NH_3 , 37.5 ccm Hydrolyse-H.

Versuchsbilanz:		ccm „B“	ccm „N“	ccm „H“
Angewandt:	11.8 ccm B_4H_{10}	47.2	—	118.0
	738.9 „ NH_3	—	738.9	2216.7
	Σ	47.2	738.9	2334.7
Zurück:	554.1 ccm NH_3	—	554.1	1662.3
	262.2 „ H_2	—	—	524.4
	54.9 „ N_2	—	109.8	—
	Σ	—	663.9	2186.7
Also im Rückstand:		47.2 B	75.0 N	148.0 H

Formel des Rückstandes, berechnet aus dem angewandten B, dem gefundenen NH_3 und Hydrolyse-H: $\text{B}_4\text{N}_{5.47}\text{H}_{10.77}$ oder $\text{B}_4(\text{NH}_2)_{5.5}$ ²⁵⁾. Die Summe von $\text{H}_{\text{B}_4\text{H}_{10}}$ und dem Volum des Hydrolyse-H ist 135.0 ccm, entsprechend 12.3 ccm B_4H_{10} . $\text{H}_{\text{Coul.}}$ und die Menge des insgesamt elektrolytisch entwickelten H stimmen wieder überein. Hier ist bei der Elektrolyse

²²⁾ vergl. Anm. 12. Die Gleichung für die Hydrolyse ist hier: $\text{B}_4\text{H}_{10} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{B}_2\text{O}_3 + 11\text{H}_2$.

²³⁾ Aus der Versuchsbilanz zu $\text{B}_4\text{N}_{4.2}\text{H}_{14.8}$.

²⁴⁾ B-Bestimmung mißglückt.

²⁵⁾ Aus der Bilanz ergibt sich $\text{B}_4(\text{NH}_2)_{6.3}$.

viel mehr H entwickelt worden, als dem N-Gehalt des Rückstandes, d. h. der einfachen S.-R., entspricht: $H_{B_4H_{10}}$ ist 33 ccm größer als das Volum des titrimetrisch gefundenen NH_3 . Auch die Formel des Rückstandes spricht dafür, daß es sich hier nicht mehr um einen B_4H_{10} -Abkömmling handelt, sondern daß außerhalb der $6NH_2$ -Gruppen kein Wasserstoff mehr vorhanden ist.

Daß auch beim B_4H_{10} die Versuchsdaten trotz ihrer Unsicherheiten im einzelnen mit den theoretischen Werten fast ausnahmslos innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen, zeigt die folgende, wieder alle Elektrolysen umfassende Tabelle, die in derselben Art aufgestellt ist wie beim B_2H_6 . Bei IV—VII sind die Formeln aus dem angewandten B, dem titrierten NH_3 und dem Hydrolyse-H berechnet.

Elektrolyse	I ²⁶⁾	II ²⁷⁾	III	IV	V	VI	VII ²⁸⁾
1) Spannung bis Volt ...	3	10	10	10	10	16	16
2) Angewandte B_4H_{10} -Menge	11.7	12.0	11.8	12.0	11.4	11.9	11.8
3) Formel des Rückstandes	$B_4(NH_2)_{4.7}$ $H_{5.3}$	$B_4(NH_2)_{5.4}$ $H_{4.6}$	$B_4(NH_2)_{5.6}$ $H_{4.4}$	$B_4(NH_2)_{5.7}$ $H_{1.9}$	$B_4(NH_2)_{5.8}$ $H_{1.0}$	$B_4(NH_2)_{5.5}$ $H_{0.4}$	$B_4(NH_2)_{5.5}$ $H_{0.0}$
4) Bei der Hydrolyse des Rückstandes gebildete H-Menge, berechnet ²⁹⁾	74	67	64	49	41	41	38
5) Desgl., gefunden	72	69	63	49	41	41	38
6) Desgl., NH_3 -Menge, berechnet	55	65	66	68	66	66	65
7) Desgl., gefunden	53	— ³⁰⁾	— ³⁰⁾	68	66	— ³⁰⁾	65
8) Bei der Elektrolyse entwickelte N-Menge, berechnet ³¹⁾	29	31	39	68	86	89	56
9) Desgl., aus der Versuchsbilanz abgeleitet.	29	—	—	66	86	—	60
10) Desgl., analytisch gefunden	31	31	38	63	83	89	55
11) Bei d. Elektrolyse entwickelte, dem B_4H_{10} entstammende H-Menge, aus d. Formel für einfache Substitution von H durch NH_4 berechnet	55	65	66	68	66	66	65
12) Desgl., gefunden ³²⁾ ...	54	66	69	98	92	91	87

²⁶⁾ Erste oben behandelte Elektrolyse.

²⁷⁾ Die B. 63, 2935 [1930] beschriebene Elektrolyse. Hier wurde nur kurze Zeit mit 10 Volt elektrolysiert.

²⁸⁾ Zweite oben behandelte Elektrolyse.

²⁹⁾ Bei IV—VII stimmen die Werte mit den gefundenen (5) überein, weil diese zur Aufstellung der Formel benutzt wurden. Dasselbe gilt für 6) und 7). ³⁰⁾ Nicht bestimmt.

³¹⁾ Bei I bis III wie beim B_2H_6 (vergl. Anm. 16); bei IV—VII: ein Viertel der Differenz des elektrolytisch entwickelten Gasvolums und des gemäß der Formel (3) entwickelten H-Volums.

³²⁾ Mittel der sich aus der Bilanz und der Gasanalyse ergebenden Werte.

	Elektrolyse	I ²⁶⁾	II ²⁷⁾	III	IV	V	VI	VII ²⁸⁾
13)	Summe von 5) und 12)	126	135	132	147	133	132	125
14)	Elffaches der angew. B ₄ H ₁₀ -Menge	129	132	130	132	125	131	130
15)	Gesamte bei d. Elektrolyse entwickelte H-Menge	139	160	183	293	347	357	262
16)	Aus der Coulombmeter-Messung berechnete H-Menge	139	— ³⁰⁾	— ³⁰⁾	309	397	— ³⁰⁾	276

Durchweg ist $\frac{1}{2}$ Mol H je Faraday entwickelt worden (Übereinstimmung von 15) und 16)). Durchweg auch ist die Summe des aus dem B₄H₁₀ elektrolytisch und hydrolytisch entwickelten H das Elffache des B₄H₁₀-Volums, wie es die Theorie verlangt (13) und 14)). Bei schwächerer elektrolytischer Einwirkung (Versuche I—III) entspricht die entwickelte H-Menge der Substitution von H durch NH₂ (11) und 12)); bei stärkerer (höhere Spannung, längere Dauer; IV—VII) wird, ohne Änderung des NH₂-Gehaltes, deutlich mehr H entwickelt, und die Formeln des Rückstandes nähern sich B₄(NH₂)₆.

B₁₀H₁₄.

Versuchsanordnung usw. wie bei den anderen Hydriden. Das feste B₁₀H₁₄ wurde in Luft abgewogen und schnell in die Vakuum-Apparatur gebracht, damit keine Verluste durch Verflüchtigung entstanden.

Augenscheinlich gehen auch hier S.-R. und R.-R. als allein wesentliche Reaktionen nebeneinander her. Deutet man den primitiven früheren Versuch ³³⁾, unsere überhaupt erste Borhydrid-Elektrolyse, vom Standpunkte der inzwischen gewonnenen Erfahrungen, so besagt er, daß beim Elektrolysieren mit niedriger Spannung 6 H-Atome des B₁₀H₁₄ durch NH₂ ersetzt wurden. Angewandt wurden 1.82 ccm „B₁₀H₁₄“ (9.9 mg). Nach 14-stdg. Elektrolysieren mit 2 Volt hörte die Gasentwicklung auf und setzte auch bei 4 Volt noch nicht nennenswert wieder ein. Es entstanden 24.2 ccm H und 4.45 ccm N. Zieht man 3×4.45 ccm vom H-Volum ab, als auf die NH₃-Zersetzung entfallend, so bleiben 10.9 ccm H, die durch die S.-R. entstanden, d. i. das Sechsfache des angewandten B₁₀H₁₄-Volums, entsprechend der Bildung von B₁₀(NH₂)₆H₈. Hiermit stimmte auch das für den Rückstand gefundene Verhältnis B : N überein.

Wir machten jetzt nur einen neuen Versuch mit B₁₀H₁₄, um zu sehen, wie weit die Aminierung bei höherer Spannung geht.

Angewandt 18.5 mg = 3.39 ccm „B₁₀H₁₄“ und 680.8 ccm NH₃; von diesen unverändert zurückgewonnen 543.0 ccm, bei der Reaktion verbraucht 137.8 ccm NH₃.

Verlauf der Elektrolyse. Entwickeltes Gas:

	Vol.	H	N		H _{NH₂}	H _{B₁₀H₁₄}	T	Volt	mA	H _{Coul.}
	ccm	ccm	ccm	%	ccm	ccm	Std.			ccm
1)	6.4	6.3	0.1	ca. 2	0.3	6.0	$\frac{1}{2}$	4	50—13	6
2)	14.6	12.6	1.9	13	5.8	6.8	$3\frac{1}{2}$	4	13—10	13
3)	84.9	67.3	17.6	21	52.8	14.5	$6\frac{1}{2}$	$5\frac{1}{2}$	50—15	73
4)	86.5	67.3	19.2	22	57.7	9.6	24	10	50—4	92
5)	16.8	13.0	3.8	23	11.4	1.6				
6)	21.0	16.2	4.8	23	14.4	1.8				
Σ	230.2	182.7	47.4		142.4	40.3	60			204

³³⁾ B. 62, 96 [1929].

Die analytische Untersuchung des Rückstandes ergab 28.9 ccm „B“ entsprechend 2.89 ccm $B_{10}H_{14}$; 43.7 ccm NH_3 ; 25.4 ccm bei der Hydrolyse entwickelten H. Wie sich erst hinterher herausstellte, war die Hydrolyse hier trotz tagelanger Einwirkung von H_2O und Salzsäure um mindestens 10% vom quantitativen Verlauf entfernt geblieben³⁴⁾. Dies zeigte auch der um 15% zu kleine B-Wert, der bei der (nur die Borsäure erfassenden) B-Titration gefunden wurde. Sicher ist daher auch das gefundene Volum des Hydrolyse-H zu klein, womit übereinstimmt, daß es zusammen mit $H_{B_{10}H_{14}}$ nur 66 ccm ergibt statt 75 ccm (3.39×22), die sich für die vollständige Hydrolyse der 3.39 ccm „ $B_{10}H_{14}$ “ berechnen. Zur N- (NH_3) -Bestimmung dagegen darf man Zutrauen haben, weil nach allen Erfahrungen die Hydrolyse der NH_2 -Gruppen in Verbindungen dieser Art schnell und glatt erfolgt. Bemerkenswert ist die Wasser-Beständigkeit der langen, mit OH-Gruppen verbundenen B-Ketten, die bei der Hydrolyse auftreten müssen. Sie war auch, obgleich nicht ganz so stark, bei den Tetraboran-Hydrolyseprodukten vorhanden, und findet sich bereits bei der kürzesten B-Kette, der Verbindung, die sich bei der Hydrolyse von B_2Cl_4 bildet³⁵⁾.

Versuchsbilanz:	ccm „B“	ccm „N“	ccm „H“
Angewandt:			
3.39 ccm $B_{10}H_{14}$	33.9	—	47.5
680.8 „ NH_3	—	680.8	2042.4
Σ	33.9	680.8	2089.9
Zurück:			
543.0 ccm NH_3	—	543.0	1629.0
182.7 „ H_2	—	—	365.4
47.4 „ N_2	—	94.8	—
Σ	—	637.8	1994.4
Also im Rückstand:	33.9 B	43.0 N	95.5 H

Die Formel des Rückstandes berechnet sich hieraus zu $B_{10}N_{12.7}H_{28.2}$ oder $B_{10}(NH_{2.12.7}H_{2.8})$ mit starker Unsicherheit der H-Atomzahl. Aus dem angewandten B und dem analytisch als NH_3 bestimmten N-Gehalt ergibt sich das fast gleiche Verhältnis 10 B : 12.9 N.

Die Versuchs-Ergebnisse zeigen: Auch beim $B_{10}H_{14}$ ist die bei der Elektrolyse entwickelte H-Menge etwa gleich der aus der Coulombmeter-Messung berechneten, d. h. es wird $1/2$ Mol H je Faraday entwickelt.

Auch hier beginnt die R.-R. erst nach der S.-R. Letztere (oder eine andere Reaktion, die dem $B_{10}H_{14}$ entstammenden Wasserstoff liefert) setzt sich aber augenscheinlich in kleinem Umfang auch noch am Schluß der Elektrolyse fort, denn das Verhältnis N : H im entwickelten Gas bleibt, soweit die Analyse erkennen läßt, hinter 1 : 3 zurück.

Am auffallendsten ist die weitgehende und schnelle Aminierung des Hydrids bei der Elektrolyse. 12 oder mehr H-Atome werden durch NH_2 ersetzt. Sichere Schlüsse über Formel und Art des Rückstandes, ob er etwa

³⁴⁾ Die Lösung reduzierte Permanganat noch sehr stark.

³⁵⁾ Ihre noch ausstehende Untersuchung ist von uns geplant.

im wesentlichen $B_{10}(NH_2)_{13}H$ oder $B_{10}(NH_2)_{12}$ ³⁶⁾ war, lassen sich aus den vorliegenden Versuchsdaten nicht ziehen. Die Fragen erschienen uns nicht so wichtig, daß sie eine Fortsetzung der mühsamen und kostspieligen Versuche rechtfertigten.

Der I.-G. Farbenindustrie A.-G. und der Schering-Kahlbaum-A.-G. danken wir bestens für die Überlassung von flüssiger Luft und Ausgangsmaterial.

340. Alwin Meuwsen: Über das Thionitroso-sulfoniumchlorid, (SN)₃S.Cl (Thiotriithiazylchlorid).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 13. August 1932.)

Ein schon lange bekanntes, aber hinsichtlich seiner chemischen Natur noch immer ungeklärtes Derivat des Schwefelstickstoffs ist das von Demarçay¹⁾ entdeckte Thiotriithiazylchlorid, N_3S_4Cl . Behandelt man es mit konz. Salpeter- oder Schwefelsäure, so erhält man ein analog zusammengesetztes Nitrat und Bisulfat. Muthmann und Seitter²⁾ erweiterten später noch die Reihe $N_3S_4.X^{(1)}$ durch Herstellung eines Bromides, Jodides und Rhodanides.

Schon über die Darstellung des Grundkörpers dieser kleinen Verbindungsklasse, dem Thiotriithiazylchlorid, liegen einander widersprechende Angaben in der Literatur vor. Gemeinsam ist allen die Behandlung von Schwefelstickstoff mit Schwefelchlorür in der Wärme, wobei sich folgende Umsetzung abspielen soll: $3 S_4N_4 + 2 S_2Cl_2 = 4 N_3S_4Cl$. Die Nachprüfung der verschiedenen Einzelvorschriften ergab nun, daß keiner der früheren Forscher den Körper in reinem Zustande in den Händen gehabt haben konnte. Zu seiner Gewinnung muß reinster, im Hochvakuum sublimierter Schwefelstickstoff mit einer Lösung von überschüssigem, reinem Schwefelchlorür in Tetrachlorkohlenstoff einige Zeit in der Wärme digeriert werden. Das sich dabei als unlöslich abscheidende Chlorid wird unter sorgfältigem Ausschluß von Luft-Feuchtigkeit mit Tetrachlorkohlenstoff ausgewaschen. So erhält man vollkommen reines Thiotriithiazylchlorid in einer Ausbeute von etwa 90%. Damit ist gleichzeitig die ohne Zahlen-Angabe von Demarçay dem Reaktionsverlauf zugrunde gelegte Gleichung verifiziert.

Auch durch Einwirkung von überschüssigem Thionylchlorid auf Schwefelstickstoff gewinnt man in noch ungeklärter Reaktion reines Thiotriithiazylchlorid in guter Ausbeute. Nur geringe Ausbeuten und immer unreine Körper bekommt man hingegen beim Behandeln von Schwefelstickstoff mit Acetylchlorid, obwohl Muthmann und Seitter auf diesem Wege das Chlorid in größter Reinheit erhalten haben wollen.

Reines Thiotriithiazylchlorid stellt ein fein-krystallines, lockeres, leuchtend gelbes Pulver dar, dessen Staub die Nasen-Schleimhäute stark reizt. An trockner Luft sehr beständig, verpufft es beim Erhitzen mit blauer

³⁶⁾ Dies wäre die vollständig aminierte B_{10} -Kette mit dreiwertigen B-Atomen; vergl. $B_4(NH_2)_6$. ¹⁾ E. Demarçay, *Compt. rend. Acad. Sciences* **91**, 1066 [1880].

²⁾ W. Muthmann u. E. Seitter, *B.* **30**, 627 [1897].