

355. Egon Wiberg und Karl Schuster: Über die Borwasserstoff-Darstellung, II. Mittel.¹⁾: Die Einwirkung von Phosphorsäure auf Magnesium- und Berylliumborid.

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

(Eingegangen am 3. Oktober 1934.)

Zur Darstellung von Borwasserstoffen haben sich zwei Methoden bewährt: 1) die Einwirkung von Säuren auf Metallboride²⁾, die zur Bildung von B_4H_{10} , und 2) die Einwirkung von Wasserstoff auf Borhalogenide³⁾, die zur Bildung von B_2H_6 führt.

Bei dem ersteren Darstellungsverfahren wurden bis vor kurzem ausschließlich Salzsäure und Magnesiumborid als Reaktions-Partner gewählt. Die dabei zu erzielenden Borwasserstoff-Ausbeuten sind recht gering und betragen im Höchstfall $4\frac{1}{2}\%$ der theoretisch denkbaren. Daher wurde versucht, durch Variieren von Borid und Säure Ausbeute-Steigerungen zu erzielen.

Der Ersatz des Magnesiumborids durch andere Boride — vergl. Mittel. I — führte zu keiner solchen Steigerung: Berylliumborid verhielt sich ähnlich wie Magnesiumborid; Manganborid ergab nur winzige Ausbeuten; Eisen-, Nickel- und Aluminiumborid lieferten überhaupt keinen Borwasserstoff.

In der vorliegenden Arbeit⁴⁾ wurde nun die zweite Möglichkeit, der Ersatz der Salzsäure durch andere Säuren, geprüft. Und zwar wurde im Anschluß an Untersuchungen von B. D. Steele und J. E. Mills⁵⁾, nach denen Phosphorsäure für die Zersetzung von Cerborid geeigneter als Salzsäure ist, die Phosphorsäure gewählt. Diese Abänderung des Verfahrens führte zum gewünschten Erfolg: beim Magnesiumborid ergab sich eine Steigerung der Borwasserstoff-Ausbeute auf das $2\frac{1}{2}$ -fache (d. h. auf $11\frac{1}{2}\%$ d. Th.), beim Berylliumborid auf das 2-fache.

Damit reicht die bei der Borid-Zersetzung nunmehr maximal zu erzielende Borwasserstoff-Ausbeute fast an die bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Borhalogenid zu erhaltende Menge (13–14%) heran. Berücksichtigt man dabei noch, daß die Borid-Zersetzung zur Bildung von B_4H_{10} , die Reaktion zwischen Wasserstoff und Borhalogenid dagegen zur Bildung von B_2H_6 führt, aus dem das B_4H_{10} erst sekundär durch weitere Umsetzung entsteht, so ergibt sich, daß die Einwirkung von Phosphorsäure auf Magnesiumborid die zur Zeit ausgiebigste und einfachste Methode zur Gewinnung von B_4H_{10} darstellt.

Beschreibung der Versuche.

Die Zersetzung der Boride und die Ausbeute-Bestimmung erfolgten in der in Abbild. I wiedergegebenen Apparatur, die eine Weiterentwicklung

¹⁾ I. Mittel.: A. Stock, E. Wiberg u. H. Martini, Ztschr. anorgan. allem. Chem. **188**, 32 [1930].

²⁾ A. Stock u. C. Massenez, B. **45**, 3539 [1912]; A. Stock u. E. Kuss, B. **56**, 789 [1923]; A. Stock, E. Wiberg u. H. Martini, Ztschr. anorgan. allem. Chem. **188**, 32 [1930].

³⁾ H. J. Schlesinger u. A. B. Burg, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 4321 [1931], **55**, 4009 [1933]; A. Stock, H. Martini u. W. Sütterlin, B. **67**, 396 [1934]; A. Stock u. W. Sütterlin, B. **67**, 407 [1934].

⁴⁾ Die Arbeit wurde bereits im Jahre 1930 ausgeführt. Äußerer Umstände halber unterblieb bisher die Veröffentlichung.

⁵⁾ B. D. Steele u. J. E. Mills, Journ. chem. Soc. London **1930**, 74.

der früher von A. Stock, E. Wiberg und H. Martini¹⁾ benutzten Anordnung darstellt:

Der mit einem Gummistopfen verschlossene Rundkolben 1 (kurzer weiter Hals, 1 l Inhalt) diente zur Aufnahme der Säure. Durch den Stopfen führten: ein in die Säure tauchendes Thermometer 2 (Einhaltendes gleichmäßiger Temperatur), ein bis auf den Kolbenboden reichendes Gasleitungsrohr 3 (Durchrühren der Flüssigkeit mittelst eines Wasserstoffstroms), ein 15 mm weites kurzes Gasableitungsrohr 4 (Wegführen des gebildeten Borwasserstoffs durch den Wasserstoffstrom) und ein halb so weites Ein-

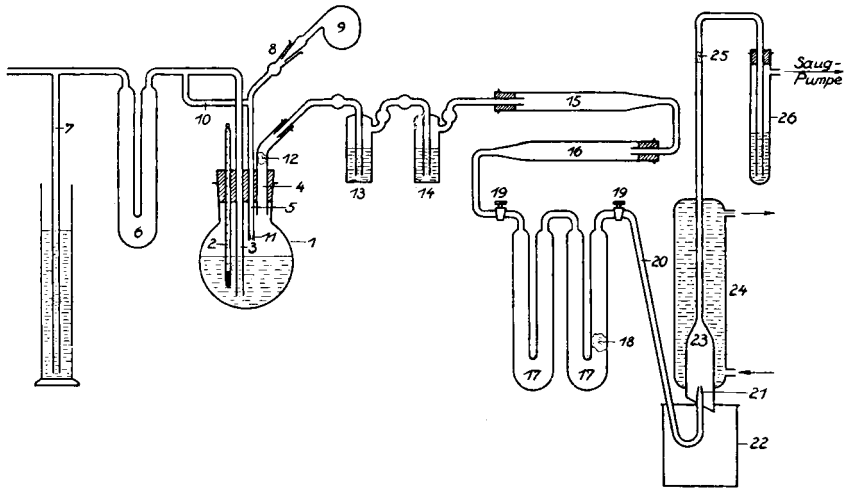


Fig. 1.

wurfsrohr 5 (Einwerfen des Borids). Der Wasserstoff wurde einer Bombe entnommen und durch Köhlen mit flüssiger Luft im U-Rohr 6 von allen kondensierbaren Beimengungen befreit; das 20 cm tief in Wasser tauchende Zweigrohr 7 diente als Sicherheits-Ventil. Das Einwurfsrohr 5 verzweigte sich am oberen Ende; der eine Teil der Verzweigung (8) trug in einem Schriff ein retorten-artiges Kölbchen 9 mit dem gepulverten Borid, welches durch langsames Drehen des Kölbchens im Schriff und durch anhaltendes Klopfen langsam in die Säure eingetragen werden konnte; durch den anderen Teil (10) wurde Wasserstoff eingeleitet, um das Einwurfsrohr 5 trocken zu halten. Die am unteren Ende des letzteren angebrachte, 3 mm weite Düse 11 wurde vom Rohr selbst noch einige Millimeter überragt, um sie vor Flüssigkeits-Spritzern und damit vor Verstopfung zu schützen. Aus dem Ableitungsrohr 4, das zum Auffangen mitgerissenen Borid-Staubes einen Watte-Bausch 12 enthielt, gelangten die Gase zur Absorption der Säure-Dämpfe durch eine Waschflasche 13 mit Wasser und zur Absorption des größten Teils des Wassers durch eine Waschflasche 14 mit konz. Schwefelsäure. Der Rest des Wassers wurde in einem Chlorcalcium-Rohr 15 und einem Phosphorpentoxyd-Rohr 16 zurückgehalten. An dieses schlossen sich 2 mit flüssiger Luft gekühlte U-Rohre 17 an, deren letztes ein Watte-Filter 18 trug, um unkondensierte Borwasserstoff-Reste aufzufangen. Die Vakuum-Hähne 19 gestatteten, die Kondensationsgefäße nach Beendigung der Borid-Zersetzung zwecks Aufbewahrung des Kondensats über Nacht oder zwecks Weiterverarbeitung an anderer Stelle gegen die übrige Apparatur abzuschließen.

Zur Ausbeute-Bestimmung wurde der kondensierte Borwasserstoff im Wasserstoffstrom durch allmähliches Senken des Kühlbades langsam verdampft, durch das Gasableitungsrohr 20 einer Quarzdüse 21 zugeführt und in der hier entzündeten Wasserstoff-Flamme zu Borsäure und Wasser verbrannt. Im Becherglas 22 sammelte sich dabei

die vom wasser-gekühlten (24) Kühlerrohr 23 abtropfende Borsäure-Lösung. Der Watten-Bausch 25 diente zum Auffangen mitgerissener Borsäure. Hier wurden, wie ein besonderer Versuch zeigte, noch erhebliche Mengen Borsäure zurückgehalten. Dagegen erwies sich der Inhalt der zur Endkontrolle angefügten wasser-gefüllten Waschflasche 26 stets als borsäure-frei. Eine Wasserstrahl-Pumpe regelte den Gasstrom. Nach Beendigung der Borwasserstoff-Verbrennung (Farbloswerden der bis dahin grünen Wasserstoff-Flamme) wurden schließlich Kühler-Rohr und Watten-Bausch mit heißem Wasser in das Becherglas hinein ausgespült und die Borsäure mit Barytlauge und Mannit titriert.

Die folgende Tabelle enthält die mit Magnesiumborid erhaltenen Ergebnisse. Als Magnesiumborid wurde ein aus 3 Gew.-Tln. Magnesium und 1 Gew.-Tl. Bortrioxyd gewonnenes Produkt verwandt. Die Zersetzung mit Salzsäure erfolgte bei 40—45°, die Zersetzung mit Phosphorsäure bei 70—75°⁶⁾.

Angewandte Borid-Menge:	Angewandte Säure:	Verbrauch an $n/_{10}$ -Barytlauge:	Borwasserstoff-Ausbeute:
g		ccm	%
4.82	4-n. HCl	16.4	4.7
4.91	„	15.9	4.5
4.32	8-n. H_3PO_4 ($d = 1.4$)	35.4	11.4
4.86	„	39.6	11.4
4.00	14-n. H_3PO_4 ($d = 1.7$)	24.0	8.4

Wie aus der Tabelle hervorgeht, steigt die Borwasserstoff-Ausbeute⁷⁾ beim Ersatz von 4-n. Salzsäure durch 8-n. Phosphorsäure von 4.6 auf 11.4%, also auf das $2\frac{1}{2}$ -fache. Erhöhung der Phosphorsäure-Konzentration wirkt ungünstig. Die bei der Verbrennung gewonnene Borsäure-Lösung erwies sich als vollkommen phosphorsäure-frei; der Mehrverbrauch an Barytlauge war also nicht auf die Anwesenheit von Phosphorsäure — verursacht durch eine eventuelle Bildung von Phosphorwasserstoff bei der Borid-Zersetzung und Verbrennung desselben an der Quarzdüse zu Phosphorsäure — zurückzuführen⁸⁾. — Eine gesondert vorgenommene Untersuchung des in den U-Rohren 17 aufgefangenen Kondensats ergab, daß auch hier wie bei der Borid-Zersetzung durch Salzsäure B_4H_{10} das Hauptreaktionsprodukt darstellt.

Für die Versuche mit Berylliumborid wurde aus 3.5 g Beryllium und 3 g Bortrioxyd in früher beschriebener Weise⁹⁾ je eine Berylliumborid-Probe hergestellt und deren eine Hälfte zur Zersetzung mit Salzsäure, deren andere zur Zersetzung mit Phosphorsäure benutzt. Zwei Doppelversuche dieser Art enthält die folgende Tabelle:

Angewandte Borid-Menge:	Angewandte Säure:	Verbrauch an $n/_{10}$ -Barytlauge:	Borwasserstoff-Ausbeute:	
g		ccm	%	
I {	3.25	4-n. HCl	6.9	1.6
	3.25	8-n. H_3PO_4	14.2	3.3
II {	3.25	4-n. HCl	4.9	1.1
	3.25	8-n. H_3PO_4	9.8	2.3

⁶⁾ Die Wasser-Zersetzlichkeit der Borwasserstoffe steigt mit der Temperatur. Ein Arbeiten mit Phosphorsäure unterhalb 70° ließ sich aber wegen der dann auftretenden Schaumbildung nicht ermöglichen.

⁷⁾ Die in Form von Borwasserstoff auftretende Bormenge, ausgedrückt in Prozenten des gesamten Borid-Bors.

⁸⁾ Phosphorsäure stört, wie ein diesbezüglicher Versuch zeigte, die Borsäure-Titration.

⁹⁾ A. Stock, E. Wiberg u. H. Martini, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 188, 32 [1930].

Die Ausbeuten beider Versuche stimmen untereinander nicht ganz überein, da äußerer Gründe halber zur Herstellung der Borid-Proben unterschiedliche Ausgangsmaterialien verwandt wurden (die Reaktion zwischen Beryllium und Bortrioxyd erfolgt je nach den äußeren Umständen — Verteilungsgrad der Substanzen, Art des Erhitzens usw. — mehr oder weniger quantitativ). Innerhalb jedes Versuchs ergibt sich jedoch übereinstimmend beim Ersatz von Salzsäure durch Phosphorsäure eine Steigerung der Borwasserstoff-Ausbeute auf das Doppelte (von 1.6¹⁰⁾ auf 3.3 und von 1.1 auf 2.3 %). Die gewonnene Borsäure-Lösung war auch hier phosphorsäure-frei.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Karlsruher Hochschul-Vereinigung danken wir bestens für die Unterstützung der Arbeit.

356. Burckhardt Helferich, Ulrich Lampert und Georg Sparmberg: Zur Kenntnis der α -Glucosidase aus Hefe.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 10. Oktober 1934.)

Für die β -Glucosidase des Mandel-Emulsins ist es seit langem bekannt, daß Salicin, das β -Glucosid des Saligenins, erheblich rascher gespalten wird als Phenol- β -*d*-glucosid¹⁾. Aus diesem Grunde und wegen der leichten Zugänglichkeit wird Salicin zum qualitativen und quantitativen Nachweis der β -Glucosidase bevorzugt. Neuerdings wurde gefunden, daß *o*-Kresol- β -*d*-glucosid noch mehrfach schneller als Salicin gespalten wird²⁾.

Bei der umstrittenen Frage der α -Glucosidase schien es uns interessant festzustellen, ob durch die α -Glucosidase der Hefe (Maltase) auch die α -Glucoside des Saligenins und des *o*-Kresols schneller als das des Phenols gespalten werden. Beide Substanzen ließen sich nach bekannten Methoden gewinnen, das Saligenin- α -*d*-glucosid allerdings nicht in reinem, krystallisiertem Zustand. Wesentliches an den Ergebnissen der Spaltung wird aber auch seine Reindarstellung nicht mehr ändern.

Wie die folgende Übersicht ergibt, tritt im Gegensatz zur β -Glucosidase des Mandel-Emulsins bei der α -Glucosidase der Hefe keine Steigerung der Spaltbarkeit ein, wenn man vom Phenol- α -*d*-glucosid als Substrat zum Saligenin- α -*d*-glucosid (α -Salicin) oder zum *o*-Kresol- α -*d*-glucosid übergeht. Dieser Befund beweist erneut³⁾ die weitgehende Verschiedenheit der beiden Fermente, er gibt aber andererseits kein besseres, d. h. rascher spaltbares, Substrat für die α -Glucosidase als Phenol- α -*d*-glucosid.

¹⁰⁾ Da nach früheren Ergebnissen eine aus feinstgepulverten, reinsten Materialien hergestellte Beryllumborid-Probe bei der Zersetzung mit Salzsäure bis zu 3 % Borwasserstoff liefert, dürfte die Borwasserstoff-Ausbeute bei Verwendung von Phosphorsäure in günstigen Fällen auf 6 % zu erhöhen sein.

¹⁾ z. B.: Willstätter, Kuhn u. Sobotka, Ztschr. physiol. Chem. **134**, 233 [1924].

²⁾ B. Helferich u. H. Scheiber, Ztschr. physiol. Chem. **226**, 272 [1934].

³⁾ B. Helferich, W. Klein u. W. Schäfer, B. **59**, 79 [1926].