

## 266. Kurt Hess und Max Ulmann: Membran-Methode und Methode der isothermen Destillation bei hochpolymeren Substanzen.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut f. Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 18. Mai 1936.)

### 1) Vergleich der Versuchsergebnisse.

In den vorangehenden Mitteilungen<sup>1)</sup> ist über osmotrische Messungen an Cellit nach 2 voneinander unabhängigen Methoden: Membran-Methode und Methode der isothermen Destillation unter Verwendung einer porösen Platte nach einer von M. Ulmann angegebenen Versuchsanordnung berichtet worden. Die Messungen wurden an 2 Cellit-Fractionen verschiedener Zähigkeit sowohl in Aceton als auch in Eisessig durchgeführt, so daß der Einfluß des Präparates und der Natur des Lösungsmittels auf den Lösungszustand festgestellt werden konnte. In der vorliegenden Mitteilung wird untersucht, wieweit die nach beiden Methoden ermittelten Versuchsergebnisse miteinander in Übereinstimmung stehen.

In Fig. 1, 2 und 3 sind die für die beiden Präparate in Abhängigkeit von der Konzentration erhaltenen Ergebnisse vergleichend zusammengestellt (o Membran-Methode, + Methode der isothermen Destillation), und zwar in Fig. 1 und 2 bei Verwendung von Aceton und in Fig. 3 bei Verwendung von Eisessig.

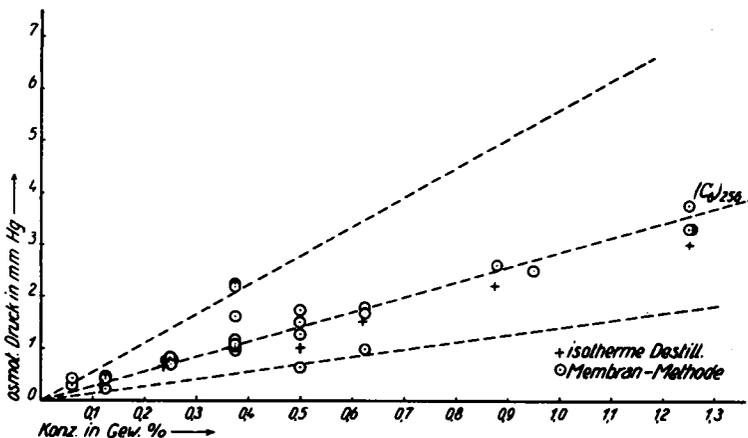


Fig. 1. Osmotischer Druck von Cellit-Fraktion II in Aceton.

Aus dem Versuchsmaterial geht hervor, daß scheinbar nur oberhalb einer gewissen Konzentration Übereinstimmung in den Ergebnissen beider Methoden besteht: bei dem System Cellit-Fraktion II-Aceton oberhalb 0.6% (Fig. 1), bei Cellit-Fraktion IV-Aceton oberhalb 0.5% (Fig. 2) und bei Cellit-Fraktion II-Eisessig oberhalb 0.3% (Fig. 3). Unterhalb dieser Konzentration ergibt sich nur dann Übereinstimmung, wenn willkürlich eine Auswahl der erhaltenen Meßwerte vorgenommen wird. Die Beurteilung

<sup>1)</sup> M. Ulmann u. K. Hess, B. 69, 1426 [1936]; M. Ulmann, B. 69, 1442 [1936]; M. Ulmann, B. 68, 134 [1935].

des Gebietes unterhalb dieser Konzentration ist dadurch erschwert, daß bei Parallel-Versuchen beide Methoden zu stark streuenden Werten führen können.

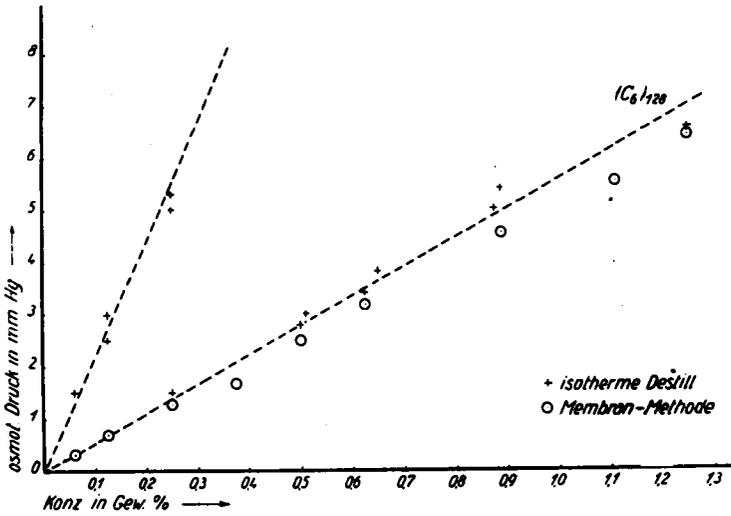


Fig. 2. Osmotischer Druck von Cellit-Fraktion IV in Aceton.

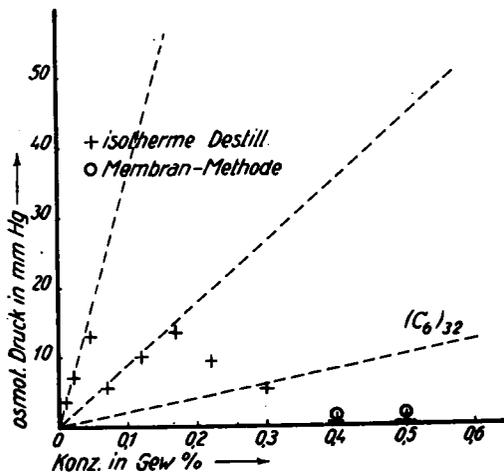


Fig. 3. Osmotischer Druck von Cellit-Fraktion II in Eisessig.

Aus den Versuchen bei Verwendung der Methode der isothermen Destillation geht hervor, daß unterhalb der in Frage stehenden Konzentration verschiedene Werte für den osmotischen Druck beobachtet werden. Diese Erscheinung kann infolge der Übersichtlichkeit dieser Methode nicht auf methodische Störungen zurückgeführt werden, sondern muß durch Änderung

des Lösungszustandes (stufenweiser Zerfall der Moleküle, der sich mit endlicher Geschwindigkeit vollzieht) erklärt werden.

Im Gebiet niederer Konzentrationen ist bei Verwendung der Membran-Methode bereits von verschiedenen Seiten<sup>2)</sup> auf unerklärliche Streuungen des osmotischen Druckes hingewiesen worden. Unsere Versuche mit der Membran-Methode führen zu einem weitergehenden Einblick in diese Erscheinung. In dem System Cellit-Fraktion II-Aceton treten bei Parallel-Messungen unterhalb 0.6% bei ein und derselben Konzentration Abweichungen im osmotischen Druck auf, die weit außerhalb der Fehlergrenze der Methode fallen und die Werten für den osmotischen Druck entsprechen, die sich etwa wie 1:2 verhalten. Es dürfte kaum zweifelhaft sein, daß diese Erscheinung mit der bei der Methode der isothermen Destillation beobachteten in Zusammenhang steht. Während man früher geneigt war, derartige Abweichungen auf Störungen durch die Membran zurückzuführen, ist dies nicht mehr zugänglich, nachdem erwiesen ist, daß die Erscheinung auch bei Verwendung der Methode der isothermen Destillation auftritt, bei der Membran-Störungen nicht in Frage kommen.

Die früheren Erfahrungen bei der Methode der isothermen Destillation lehren, daß Änderungen des Lösungszustandes vielfach von Zufälligkeiten abhängen. Im besonderen hat sich bei Cellit<sup>3)</sup> und den verschiedenen Präparaten von Grenz-dextrin-acetat<sup>4)</sup> gezeigt, daß bei Parallel-Versuchen unter sonst vergleichbaren Versuchsbedingungen beträchtliche Verschiebungen in der für den Übergang eines Lösungszustandes in den anderen maßgebenden Grenzkonzentration auftreten können (Verzögerungs-Erscheinungen). Es kann daher nicht auffallen, wenn bei der Membran-Methode in dem in Frage kommenden Konzentrationsbereich bei Parallel-Messungen verschiedene osmotische Drucke festgestellt werden.

Die Abhängigkeit des Lösungszustandes von Verzögerungs-Erscheinungen hat zur Folge, daß der Ausfall der Versuchsergebnisse statistischen Schwankungen unterworfen ist. Dies ist auch für die Folgerung zu berücksichtigen, daß oberhalb der angegebenen Konzentration beide Methoden reproduzierbar zu gleichen Ergebnissen führen. Es ist durchaus möglich, daß bei einer genügend großen Zahl von Parallel-Versuchen auch oberhalb der angegebenen Konzentration gelegentlich bei der einen oder anderen Methode ein Versuch infolge Änderung der Molekülgröße herausfällt.

Zusammenfassend ergibt sich, daß beide Methoden in dem gesamten gemessenen Konzentrationsgebiet zu befriedigender Übereinstimmung in den Meßergebnissen führen.

Aus dieser Übereinstimmung geht zunächst hervor, daß beide Methoden qualitativ dieselbe Erscheinung, nämlich den osmotischen Druck der Lösung, erfassen und damit den Lösungszustand, soweit er sich auf die Teilchenzahl in der Volumen-Einheit der Lösung bezieht. Die aus den Dampfspannungsänderungen indirekt bestimmten Werte des osmotischen Druckes der Lösungen sind also auch für die in Frage stehenden hochpolymeren Substanzen durch direkte Bestimmung des osmotischen Druckes bestätigt.

<sup>2)</sup> vergl. z. B. R. O. Herzog u. H. M. Spurlin, Ztschr. physikal. Chem. (A), Bodenstein-Festband, S. 239 [1931]; R. Obogi u. E. Broda, Kolloid-Ztschr. **69**, 172 [1934].

<sup>3)</sup> M. Ulmann, B. **68**, 134, 1217 [1935].

<sup>4)</sup> K. Hess u. M. Ulmann, A. **504**, 81 [1933]; B. **67**, 2131 [1934].

Andererseits sichert die Übereinstimmung der Meßergebnisse beider Methoden auch die bei der Membran-Methode bisher unerklärlichen Abweichungen, namentlich im Gebiet niederer Konzentration, und rückt damit Erscheinungen in der Vordergrund, die man auf methodische Störungen zurückzuführen geneigt war.

## 2) Über die anomalen Einstellkurven bei der Membran-Methode.

Der nach der Methode der isothermen Destillation festgestellte Molekülzerfall macht weiterhin das Auftreten der beschriebenen<sup>5)</sup> anomalen Kurven für die Einstellung des osmotischen Druckes verständlich. Das System Cellit-Eisessig unterhalb 0.4% bietet hierfür ein charakteristisches Beispiel<sup>6)</sup>. Während die Methode der isothermen Destillation bei dieser Konzentration eine sprungweise Vergrößerung des osmotischen Druckes anzeigt (vergl. Fig. 3), stellt sich bei der Membran-Methode ein Endwert ein, der erheblich kleiner ist<sup>7)</sup>. Die in Abhängigkeit von der Zeit beobachtete Einstellkurve für diesen Druck weist indessen ein Maximum auf, aus dem hervorgeht, daß in der Lösung zwischendurch ein erheblich größerer osmotischer Druck geherrscht hat.

Diese Änderungen des osmotischen Druckes sind darauf zurückzuführen, daß die gelösten Moleküle bei der Konzentration, bei der durch isotherme Destillation Molekülverkleinerung nachgewiesen worden ist, durch die Membrane diffundieren. Das Verhalten der Cellit-Lösung entspricht durchaus dem Verhalten der Lösung von Glucose-pentacetat in Aceton, deren Einstellkurve ein ähnliches Maximum zeigt<sup>5)</sup>.

Aus dem in der ersten der voranstehenden Mitteilungen<sup>5)</sup> beschriebenen Versuch über das Verhalten von Cellobiose-octacetat in Eisessig geht hervor, daß neben der Durchlässigkeit der Membrane auch sicher mit Wechselwirkungen zwischen der gelösten Substanz und der Membran zu rechnen ist, die die Verhältnisse bei der Membran-Methode recht unübersichtlich gestalten können.

Um den Vergleich der beiden Methoden noch enger zu gestalten, wurden durch isotherme Destillation gemessene Lösungen anschließend auch in der Membran-Apparatur untersucht. Im besonderen war hierfür eine 0.25-proz. Lösung von Cellit-Fraktion IV geeignet, für die entsprechend den in der vorangehenden Mitteilung beschriebenen Versuchen eine Molekülverkleinerung (und zwar bei 0.25%) festgestellt worden war; die 0.25-proz. Lösung wurde nach dem Einstellen des der kleineren Molekülgröße  $((C_6)_{32})$  entsprechenden Druckes (1.5→5.3 mm) in die Membran-Apparatur übergeführt. Während Lösungen von Cellit-Fraktion IV oberhalb dieser Konzentration nach der Bestimmung des osmotischen Druckes durch isotherme Destillation in die Membran-Apparatur eingebracht, normale Einstellkurven zeigen (vergl. die 0.5-proz. Lösung in Fig. 4), beobachtet man bei den verdünnten Lösungen im Zustand der Molekülverkleinerung ein völlig anomales Verhalten. Die

<sup>5)</sup> M. Ulmann u. K. Hess, B. **69**, 1426 [1936].

<sup>6)</sup> Für die Untersuchung wurde nur Cellit-Fraktion II herangezogen, da die Messung der niederviscosen Fraktion in diesem Lösungsmittel keine weiteren Erkenntnisse erwarten läßt. Vermutlich ist die Membran für Cellit-Fraktion III und IV bereits bei höherer Konzentration der Lösungen durchlässig. <sup>7)</sup> vergl. Tabelle 5, B. **69**, 1434 [1936].

Einstellkurve der 0.25-proz. Lösung (vergl. Fig. 4) durchläuft zu Beginn ein ausgeprägtes Maximum, dessen interpolierte Höhe<sup>8)</sup> einem sehr erheblichen osmotischen Druck entspricht. Mit der Zeit fällt der Druck auf den den größeren Molekülen  $((C_6)_{128})$  entsprechenden Wert ab.

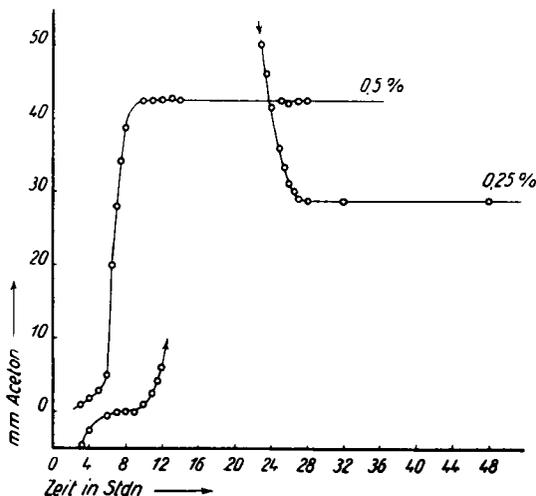


Fig. 4. Einstellgeschwindigkeit des osmotischen Druckes zweier Lösungen von Cellit-Fraktion IV in Aceton.

Bei Außerachtlassen der Einstellkurven und bei ausschließlicher Verwendung der Membran-Methode können dem Beobachter die bei Verwendung der Methode der isothermen Destillation klar hervortretenden Lösungszustände leicht entgehen. Welcher Natur der Einfluß der Membran ist, bleibt zunächst unbestimmt. Man wird in erster Linie an die Beteiligung von Adsorptionsvorgängen denken, worüber aber erst weitere Versuche abgewartet werden müssen. Hält man das beobachtete Maximum für den anfänglichen Lösungszustand nach W. Biltz<sup>9)</sup> für maßgebend, so muß gefolgert werden, daß die Änderung des Lösungszustandes in der Membran-Apparatur auf eine Wirkung der Membran zurückzuführen ist.

In der Erfassung der Lösungszustände über das gesamte Konzentrationsgebiet erweist sich also die Membran-Methode der der isothermen Destillation unterlegen. Dieser Mangel der Membran-Methode wirkt sich deshalb so störend aus, weil die ihr entgehenden Vorgänge in den Gebieten niedriger Konzentration auftreten. Für die Behandlung von Konstitutionsfragen sind aber die Lösungszustände bei den niederen Konzentrationen besonders wichtig, weil nur in diesem Gebiet echte Lösungen zu erwarten sind.

Die ausschließliche Heranziehung der Membran-Methode kann daher nur zu einem unvollkommenen Bild über den Lösungszustand führen. Oberhalb einer gewissen Konzentration sind die nach dieser Methode bestimmten Werte

<sup>8)</sup> Wegen der Nachtpause konnte die Spitze des Maximums nicht bestimmt werden.

<sup>9)</sup> Ztschr. physikal. Chem. (A) **91**, 710 [1916].

für die Beurteilung des Lösungszustandes eindeutig. Die Extrapolierung von diesen Werten auf Null, die in zahlreichen Fällen infolge der auch von anderen Seiten beobachteten Störung vorgenommen worden ist, führt indessen zu einem völlig falschen Bild über die wahren Lösungszustände in den verdünntesten Lösungen.

In dieser Hinsicht verhalten sich die Cellit-Fractionen nicht gleichwertig. Nach bisherigen Erfahrungen treten die Streuungen im Bereich niedrigerer Konzentrationen bei der osmotischen Methode um so später auf, je schwerlöslicher die Fraktion ist. Das kann so weit führen, daß bei einer bestimmten Löslichkeit die Kurve für den osmotischen Druck Übereinstimmung nach beiden Methoden bis zum Nullpunkt zeigt bzw. bis zu so geringen Konzentrationen normal verläuft, unterhalb deren eine Messung praktisch nicht mehr gut durchführbar ist.

### 3) Zur Frage der Beziehung zwischen osmotischem Druck und Viscosität.

Nachdem durch die gegenseitige Kontrolle der beiden Methoden zur Bestimmung des osmotischen Druckes die ermittelten Meßergebnisse erhöhte Beweiskraft für den Lösungszustand von Cellit in organischen Lösungsmitteln erlangt haben, ist es von Interesse, mit den osmometrischen Messungen auch

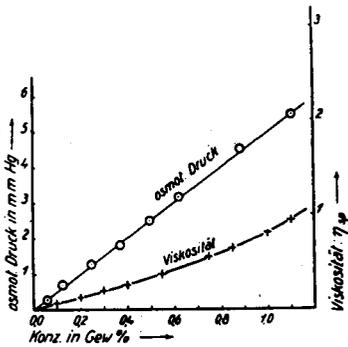


Fig. 5.  
Cellit-Fraktion IV in Aceton.

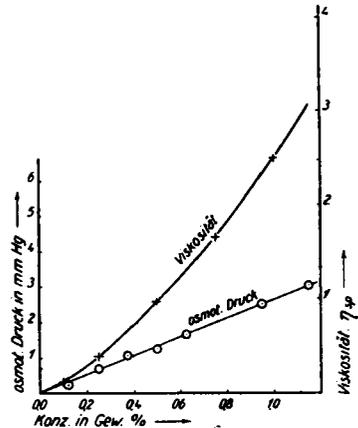


Fig. 6.  
Cellit-Fraktion II in Aceton.

die Viscosität der Lösungen erneut zu vergleichen. Bekanntlich sind direkte Bestimmungen des osmotischen Druckes durch die Membran-Methode auch dazu benutzt worden, um Folgerungen aus Viscositätsmessungen für die Molekülgröße zu kontrollieren bzw. Viscositätskonstanten zur Ermittlung der Molekülgröße festzustellen.

In Fig. 5, 6 und 7 sind vergleichsweise neben den Werten für den osmotischen Druck auch die Werte für die Viscosität ( $\eta_{sp}$ ) in einem vergleichbaren Maßstab in Abhängigkeit von der Konzentration wiedergegeben. Es geht daraus hervor, daß in allen 3 Fällen der osmotische Druck proportional

mit der Konzentration bis zu etwa 1% ansteigt (Gültigkeit des van't Hoff'schen Gesetzes). Die Viscosität folgt dabei einem nichtlinearen Gesetz, wie im allgemeinen auch aus den Untersuchungen anderer Autoren hervorgeht<sup>10)</sup>.

Es ist bemerkenswert, daß alle 3 Systeme strukturviscos sind, d. h. daß die Viscosität nicht dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz ( $\eta$  unabhängig

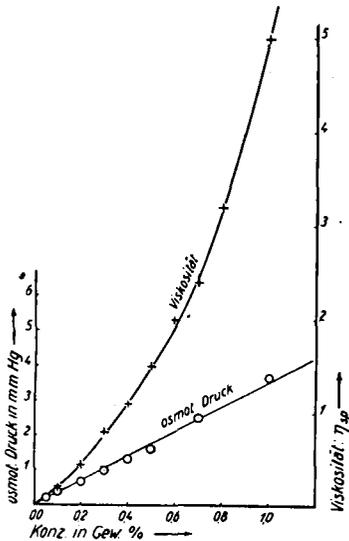


Fig. 7. Cellit-Fraktion II in Methylglykol-acetat.

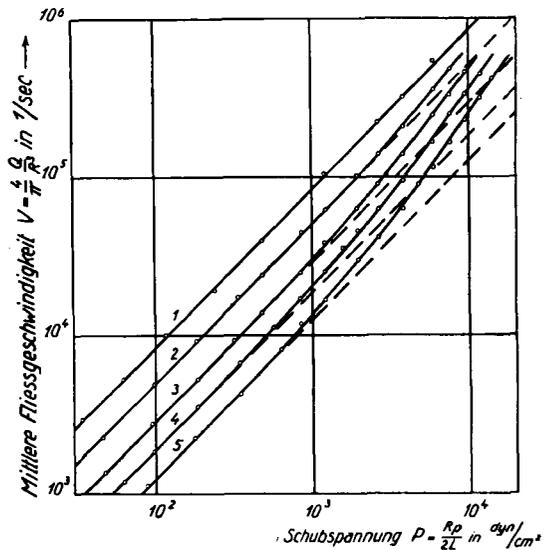


Fig. 8. Strukturviscosität der Lösungen von Cellit-Fraktion II in Methylglykol-acetat: 1 = Lösungsmittel, 2 = 0.25%, 3 = 0.5%, 4 = 0.75%, 5 = 1.0%.

von der Schub-Spannung) gehorcht. Für diesen Nachweis<sup>11)</sup> eignet sich wegen des hohen Siedepunktes des Lösungsmittels besonders das System Cellit-Methylglykol-acetat. Wie aus Fig. 8 hervorgeht, biegt selbst für eine 0.25-proz. Lösung die Fließkurve von der um 45° geneigten Geraden schon bei einer Schub-Spannung von 3000 dyn/qcm ab. Ist Strukturviscosität mit einem Elastizitätsmodul verknüpft, dann bedeutet die Anwesenheit von Strukturviscosität, daß in dem System in bezug auf die Viscosität keine echten Lösungen vorliegen.

Im Gegensatz dazu muß man aus der osmotrisch nachgewiesenen Gültigkeit des van't Hoff'schen Gesetzes aber annehmen, daß in dem gemessenen Konzentrationsgebiet doch echte Lösung vorliegt. Die Messungen des osmotischen Druckes und die Messungen der Viscosität führen also zu entgegengesetzt verschiedenen Folgerungen. Dieser äußerst bemerkenswerte Widerspruch zeigt, daß osmotischer Druck und Viscosität nicht ausschließlich

<sup>10)</sup> vergl. Literatur bei W. Philippoff u. K. Hess, Ztschr. physikal. Chem. (B) **31**, 237 [1936].

<sup>11)</sup> Hrn. Dr. W. Philippoff sei für die Ausführung der Versuche gedankt.

auf ein und dieselbe Größe zurückgeführt werden können. Der osmotische Druck erfaßt ausschließlich die Zahl der Moleküle in der Volum-Einheit und dadurch ihre Größe. Wenn an der Viscosität einer Lösung zweifellos auch die Molekülgröße der gelösten Substanz beteiligt ist, so geht aus dem aufgezeigten Widerspruch doch einwandfrei hervor, daß in der Viscosität außerdem noch eine sehr wesentliche Eigenschaft der Substanz erfaßt wird, die diesen Widerspruch verursacht.

#### 4) Schlußbetrachtungen.

Wenn es auch im gegenwärtigen Stand der Entwicklung der Untersuchungen über den Lösungszustand der organischen hochpolymeren Substanzen geboten erscheint, die Zahl der untersuchten Systeme noch zu vergrößern und dabei auch noch mehr einfache Stoffe heranzuziehen, so kann doch bereits jetzt kein Zweifel mehr darüber bestehen, daß die entwickelte Methode der isothermen Destillation eine notwendige Ergänzung bedeutet, um in die auf diesem Gebiet bestehenden Erscheinungen tiefer einzudringen. Die festgestellte befriedigende Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Membran-Methode wird dazu beitragen, das Vertrauen zu dieser Methode der isothermen Destillation auch in den Kreisen zu erwecken, die dieser Methode und ihren Ergebnissen bisher ablehnend gegenüberstanden.

Nachdem bereits in den früheren Mitteilungen eine gesetzmäßige Abhängigkeit der Molekülgröße von der Konzentration erwiesen worden ist, ist durch den vorangehend durchgeführten exakten Vergleich der Systeme Cellit-Eisessig und Cellit-Aceton ein wichtiger Einfluß des Lösungsmittels auf den Lösungszustand bzw. auf die Molekülgröße hinzugetreten. Berücksichtigt man die Einflüsse, die in diesem Falle durch geringfügige Beimengungen (Asche, schwer entfernbare Reste von Abbauprodukten) hinzukommen, und die sich in der Dispergierbarkeit der Substanz äußern, so wird es ohne weiteres verständlich, wenn auf diesem Gebiete bei Mangel geeigneter Methoden widerspruchsvolle Ergebnisse beobachtet worden sind.

Der Vergleich der beiden Methoden hat im besonderen auch zu einer neuen Bewertung der bisher unerklärlichen „Störungs-Erscheinung“ der Membran-Methode geführt. Während man früher die namentlich in den Gebieten niederer Konzentration oft herausfallenden Werte auf durch die Membran bedingte methodische Fehler zurückzuführen geneigt war, und diese Werte unberücksichtigt ließ, lehrt der Vergleich mit der Methode der isothermen Destillation, bei der Membran-Störungen ausgeschlossen sind, und die eine wesentliche Vertiefung des Versuchsmaterials gestattet, daß gerade diesen „Störungen“ eine für das Verständnis der in Frage stehenden Körperklasse höchst wichtige Erscheinung zugrundeliegt.

Die Versuchsergebnisse lassen im besonderen erkennen, daß die allgemein heute noch verbreitete Auffassung über eine Beständigkeit der Moleküle bei Cellulose-Derivaten gegenüber organischen Lösungsmitteln in keiner Weise den tatsächlichen Verhältnissen gerecht wird. In Abhängigkeit von der Konzentration und der Natur des Lösungsmittels erleiden die Moleküle reversible Spaltungen<sup>12)</sup>, so daß von einer konstanten Größe des

<sup>12)</sup> Der Temperatureinfluß ist bisher noch unbekannt.

Cellulose-Moleküls keine Rede sein kann<sup>13)</sup>. Es ist auffallend und charakteristisch für den der Erscheinung zugrundeliegenden Vorgang, daß die Molekülveränderung (Vergrößerung und Verkleinerung) nicht zu Mischungen beliebiger Größe führt, wie man es nach den kinetischen Überlegungen von K. Freudenberg, W. Kuhn und F. Klages<sup>14)</sup> bei kettenförmiger Vereinigung der Molekül-Gruppen annehmen sollte, sondern daß die Änderungen in stöchiometrischen Verhältnissen (Zerfall in Bruchstücke von ganzzahligen Vielfachen von  $C_{12}$ ) stattfinden. Der Molekülzerfall erfolgt vielmehr sowohl in den Eisessig-Lösungen als auch bei Cellit-Fraktion II in Aceton stufenweise zu Molekülgrößen, die ganzzahlige Vielfache von  $C_{12}$  sind. Es ist dann sehr fraglich, ob es zweckmäßig ist, die Konstitution der Cellulose durch eine Kette wiederzugeben, in der  $C_{12}$ -Gruppen gleichwertig durch starre Hauptvalenzen verbunden sind. Man denkt eher an den Aufbau der großen Moleküle durch polare oder unpolare Assoziation von  $C_{12}$ -Gruppen.

Die vorangehenden Versuche mahnen weiterhin gegenüber der Auffassung zur Vorsicht, daß die Auflösung eines Cellulose-Esters in einem organischen Lösungsmittel streng reproduzierbar sei. Infolge der oben näher gekennzeichneten Verzögerungserscheinungen können erhebliche Schwankungen im Lösungszustand unter scheinbar vergleichbaren Bedingungen auftreten. Auch diese Erscheinung mußte bei Verwendung anderer Methoden entgehen.

Der Forschungsgemeinschaft der deutschen Wissenschaft sprechen wir unseren ergebenen Dank für die Bereitstellung von Mitteln aus, die die Durchführung dieser Untersuchungen ermöglicht haben.

## 267. Alfred Stock und Walter Mathing: Borwasserstoffe, XXII. Mitteil.<sup>1)</sup>: Die Überführung des Diborans $B_2H_6$ in andere flüchtige Borhydride.

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

(Eingegangen am 19. Mai 1936.)

Die einfachsten Borhydride sind  $B_2H_6$ ,  $B_4H_{10}$ ,  $B_5H_9$ ,  $B_5H_{11}$  und  $B_6H_{10}$ <sup>2)</sup>. Ihre Darstellung gründete sich bis vor kurzem auf die Zersetzung von Magnesiumborid mit Säure, wobei  $B_4H_{10}$  und in geringerer Menge  $B_6H_{10}$  auftreten. Die Ausbeute ist schlecht, auch wenn man sie steigert, indem man das Borid nach E. Wiberg und K. Schuster<sup>3)</sup> mit Phosphorsäure statt wie früher mit Salzsäure zersetzt. Isolierung und Reinigung des  $B_4H_{10}$  sind wegen

<sup>13)</sup> vergl. bereits bei M. Ulmann, B. 68, 114 [1935].

<sup>14)</sup> K. Freudenberg u. W. Kuhn, B. 65, 484 [1932]; W. Kuhn, Ztschr. physikal. Chem. (A) 159, 368 [1932]; F. Klages, B. 65, 302 [1932]; Ztschr. physikal. Chem. (A) 159, 357 [1932].

<sup>1)</sup> XXI. Mitteil.: Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 225, 243 [1935].

<sup>2)</sup> Zusammenfassende Darstellung der Borhydrid-Chemie: A. Stock, „Hydrides of Boron and Silicon“, Ithaca/N. Y., Cornell University Press; London: Humphrey Milford, 1933. Die Existenz von  $B_6H_{12}$  ist nicht sicher. Nach A. B. Burg u. H. J. Schlesinger (Journ. Amer. chem. Soc. 55, 4015 [1933]) soll ein Oktaboran von der 24°-Tension. 1.2 mm beim Erhitzen von  $B_5H_{11}$  in kleiner Menge entstehen.

<sup>3)</sup> B. 67, 1805 [1934].