

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].

des unvermeidlichen Silangehaltes des Rohgases zeitraubend und verlustbringend. Aus dem  $B_4H_{10}$  lassen sich  $B_2H_6$  und die beiden Pentaborane, diese mit recht kleiner Ausbeute, gewinnen; besonders die Reindarstellung des  $B_5H_{11}$  macht Schwierigkeiten. Ein besseres Darstellungsverfahren für alle Hydride war sehr erwünscht.

H. J. Schlesinger und A. B. Burg<sup>4)</sup> erschlossen vor einigen Jahren einen neuen Zugang zu den Borhydriden, der unmittelbar zum  $B_2H_6$ , dem einfachsten Boran, führt. Sie setzten ein strömendes Gemisch von  $BCl_3$ -Dampf und  $H_2$  einer elektrischen Entladung aus. Ein Teil des  $BCl_3$  wird hierbei zu  $B_2H_5Cl$  reduziert, das höchst zersetzlich ist<sup>5)</sup> und, wie wir schon früher gefunden hatten<sup>6)</sup>, bereits bei Zimmertemperatur schnell in  $B_2H_6$  und  $BCl_3$  übergeht. Man bekommt so das  $B_2H_6$  in brauchbarer Ausbeute und silanfrei. Weil die völlige Befreiung von dem bei der Reaktion entstehenden HCl schwierig ist<sup>7)</sup>, geht man besser statt vom  $BCl_3$  vom  $BBr_3$  aus;  $B_2H_6$  und HBr lassen sich durch fraktionierte Kondensation leicht voneinander trennen<sup>8)</sup>. Die Gewinnung größerer Mengen von reinem  $B_2H_6$  ist damit heute verhältnismäßig einfach geworden. Es lag deshalb nahe, Verfahren zur Darstellung der anderen Borane aus  $B_2H_6$  zu suchen. Wir haben die Zersetzung des  $B_2H_6$  unter wechselnden Bedingungen planmäßig untersucht und berichten darüber in dieser und der folgenden Abhandlung. Einzelte einschlägige Beobachtungen waren bereits früher von uns und neuerdings von den genannten amerikanischen Forschern (a. a. O.) mitgeteilt worden.

Das Ziel ließ sich für  $B_4H_{10}$ ,  $B_5H_9$  und  $B_5H_{11}$  in befriedigender Weise erreichen. Für die Darstellung von  $B_6H_{10}$  in größerer Menge bleibt man vorläufig auf die Zersetzung des Magnesiumborids mit Phosphorsäure angewiesen.

#### Die Apparatur.

Wir benutzten das Hochvakuum-Verfahren, bei dem die Stoffe nur mit Glas und Quecksilber in Berührung kommen. Es erwies sich als vorteilhaft, mit strömendem Gas zu arbeiten. Fig. 1 skizziert die eigentliche Versuchs-Apparatur. Das Gas wird in einem geschlossenen Kreis von der Umlaufpumpe P dauernd in der Pfeilrichtung bewegt. R ist das auf erhöhter Temperatur gehaltene Reaktionsrohr (6 mm weit, 15 cm lang).  $U_1$  und  $U_2$  sind U-Rohre zum Heraus Kondensieren weniger flüchtiger Reaktionsprodukte oder, bei Kühlung mit flüssiger Luft, zum Kondensieren aller Reaktionsstoffe mit Ausnahme des Wasserstoffs, wenn dieser abgepumpt werden soll. Kolben K (4500 ccm) dient als Gasvorrats- und Puffergefäß; er wurde, wenn mit kleineren Gasmengen oder mit höheren Drucken gearbeitet werden sollte, durch einen kleineren ersetzt oder mittels der benachbarten Ventile ausgeschaltet. Manometer M zeigt bei den Reaktionen auftretende Druckänderungen an. 1 bis 6 sind Quecksilber-Schwimmerventile. 1 ist mit einem Glasfritten-Ventil 7 parallel geschaltet und verbindet die Versuchsapparatur über U-Rohr  $U_3$  mit der üblichen Hochvakuum-Apparatur, die sich aus den für die Untersuchung, Trennung und Reinigung der Reaktionsprodukte erforderlichen Teilen (Destillations- und Kondensationsgefäße, Volummeßkolben, Tensions- und Schmelzpunkts-

<sup>4)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 4321 [1931].

<sup>5)</sup> Bei tiefer Temperatur läßt es sich isolieren (A. B. Burg, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 500 [1934]).

<sup>6)</sup> A. Stock, E. Kuss u. O. Priess, B. **47**, 3132 [1914].

<sup>7)</sup> vergl. A. Stock, H. Martini u. W. Sütterlin, B. **67**, 397 [1934].

<sup>8)</sup> A. Stock u. W. Sütterlin, B. **67**, 407 [1934].

Bestimmungsrohre) und der elektrisch-selbsttätigen Quecksilberpumpe zusammensetzt. Bezüglich der Einzelheiten sei auf unsere früheren Mitteilungen verwiesen.

Die Gas-Umlaufpumpe P beschreiben wir ausführlicher, weil sie für alle Arbeiten ähnlicher Art sehr empfohlen werden kann. Sie ist eine in wenigen, aber wichtigen

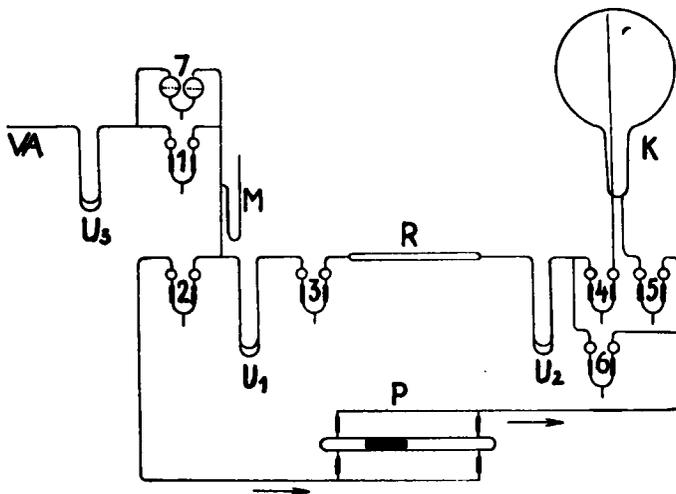


Fig. 1. Skizze der Apparatur.

Punkten abgeänderte „Gaszirkulationspumpe“ nach Wilke<sup>9)</sup>. Sie besteht (Fig. 2, I) aus einem Glasrohr von 16 mm lichter Weite, in dem sich ein ziemlich dicht schließender, mittels der Magnetspulen  $M_1$  und  $M_2$  gesteuerter Eisen-Kolben E hin und her bewegt. Wie aus der Zeichnung ersichtlich, kommt mit Hilfe der Zweigrohrleitungen und der vier leichten Kegelventile eine dauernde Gasbewegung im Sinne der Pfeile zustande. Zwischen dem Glasrohr und den Magnetspulen liegt der wasserdurchflossene enge Messing-Kühlmantel KK, der bei der Wilkeschen Pumpe fehlte und eine wesentliche Verbesserung bedeutet. Er verhindert einerseits, daß der Kolben sich heiß läuft und festklemmt oder thermische Zersetzungen der Borane hervorruft, andererseits, daß die Magnetspulen zu warm werden. Der Kühler ermöglicht tagelangen Dauerbetrieb der Pumpe. Fig. 2, II a zeigt ein Kegelventil in größerem Maßstab. Diese Ventile arbeiten einwandfrei bei Gasdrücken (Luft) oberhalb 10 mm. Für kleinere Drücke werden sie durch Plattenventile (II b) ersetzt, bei denen ein dünnes Deckgläschen auf dem ebengeschliffenen Ende eines Glasrohres spielt. Die Plattenventile lassen sich bis zu Drücken von  $\frac{1}{4}$  mm Luft oder  $1\frac{1}{2}$  mm Wasserstoff störungslos verwenden. Der von uns benutzte Pumpenkolben (II c) bestand aus einem Weicheisenstab E, an dessen Enden Hartgummi-Schuhe H von 1 mm größerem Halbmesser angeschraubt waren. Dadurch wurde ein Zerkratzen der Glaswandung durch das Eisen vermieden; Störungen chemischer Art veranlaßte der Hartgummi in unserem Falle nicht. Nötigenfalls ließe er sich durch einen anderen Stoff (Glas, Bakelit o. dgl.) ersetzen; Wilke benutzte einen vergoldeten Eisenkolben. Der elektrische Antrieb der Pumpe wird durch Skizze III veranschaulicht: Die auf dem Widerstand R kreisende, von einem kleinen Motor bewegte Kontakt-Kurbel schiebt

<sup>9)</sup> E. Wilke, „Über das Verhalten der Kohlensäure als Säure in wäßrigen und salzhaltigen Lösungen“, Habilitationsschrift Heidelberg 1915, S. 8 u. 9; E. Wilke u. H. Kuhn, Ztschr. physikal. Chem. **118**, 314 [1924]. Die Pumpe ist in der von uns beschriebenen Form von L. Hormuth Nachfr. (Inh. W. Vetter), Heidelberg, zu beziehen.

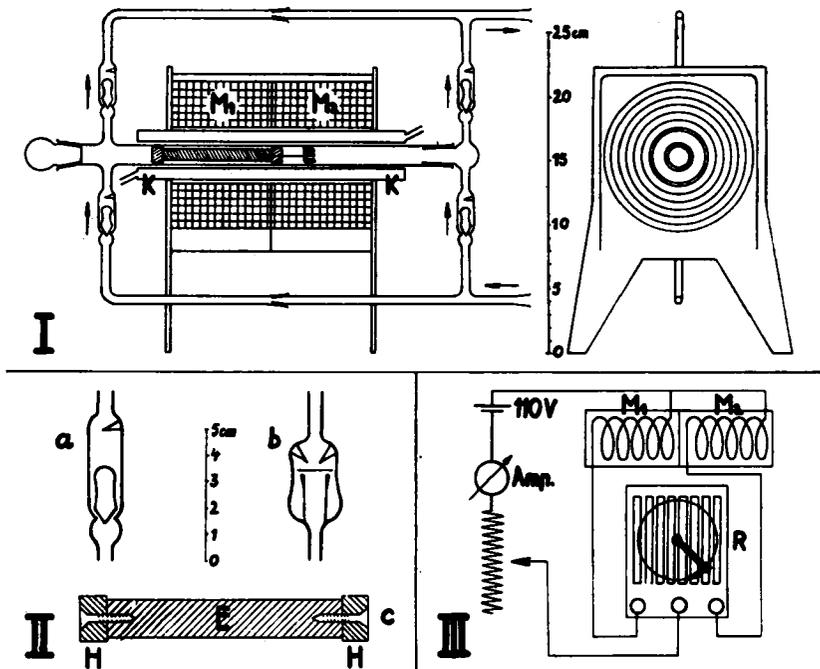


Fig. 2. Gas-Umlaufpumpe nach Wilke, verbesserte Form.

abwechselnd Strom in die Magnetspulen  $M_1$  und  $M_2$ , so daß der Kolben hin und her fliegt. Die Umwälzleistung beträgt im Mittel etwa 2—3 ccm Gas je Hub; sie hängt stark von den Widerständen im Strömungskreis ab. Die Hubzahl läßt sich durch Regelung der Drehungsgeschwindigkeit des Motors zwischen 20 und 250 je Min. verändern; bei unseren Versuchen betrug sie meist etwa 150.

#### Vorversuche.

Wir besprechen zunächst einige erste, mit kleinen  $B_2H_6$ -Drucken unternommene Versuche, um dabei einen Einblick in das Verhalten des  $B_2H_6$  beim Erhitzen und in unsere, auch bei den späteren Versuchen befolgte Arbeitsweise zu geben.

Apparatur entsprechend Figur 1. Kolben K (Volum: 4500 ccm) eingeschaltet. Ventile 2, 3, 4, 5 während des Versuches offen, 1, 7 und 6 geschlossen. Gasströmungsgeschwindigkeit je Min.: etwa 300 ccm bei 15 mm Druck entsprechend 6 ccm Gas von Atmosphärendruck (so im folgenden immer angegeben).

Etwa 100 ccm  $B_2H_6$ <sup>10)</sup> wurden vor Beginn des Versuches in  $U_2$  mit flüssiger Luft kondensiert. Nachdem das Reaktionsrohr R auf die gewünschte Temperatur (Aluminiumofen) und die Vorlage  $U_1$  zum Herauskondensieren der bei der Reaktion auftretenden weniger flüchtigen Borane ( $B_4H_{10}$ ,  $B_6H_6$ , usw.) auf  $-130^\circ$  gebracht waren, setzten wir die Gaspumpe P in Gang und

<sup>10)</sup> Alle Volumangaben beziehen sich, wenn nichts anderes gesagt ist, auf Gas von  $0^\circ$ , 760 mm (auch bei den nichtflüchtigen Stoffen).

ließen  $U_2$  auf Zimmertemperatur kommen, so daß das  $B_2H_6$  vergaste (Druck: 15 mm). Die Verfolgung des Druckes am Manometer M ließ das Fortschreiten der Zersetzung erkennen, soweit diese mit einer Änderung des Volums der nicht in  $U_1$  niedergeschlagenen Reaktionsgase verknüpft war.

Bei  $120^\circ$  erfolgte auch nach vielstündiger Versuchsdauer keine nennenswerte Zersetzung des  $B_2H_6$ . Das einzelne  $B_2H_6$ -Teilchen wird ja bei dieser Versuchsanordnung immer nur kurze Zeit der erhöhten Temperatur ausgesetzt. Bei  $190^\circ$ , wesentlich schneller bei  $250^\circ$ , ging ein großer Teil des  $B_2H_6$  in ein Gemisch von  $B_5H_9$  und  $B_5H_{11}$  über, während im heißen Rohr R ein dünner, bräunlicher Beschlag entstand.  $B_4H_{10}$  trat nicht in nachweisbarer Menge auf.

Tafel 1 stellt die Ergebnisse von 3 quantitativ durchgeführten Versuchen zusammen:

Tafel 1. Erhitzen von  $B_2H_6$  bei 15 mm Druck; Strömungsgeschwindigkeit 6 ccm/Min. U-Rohr  $U_1$ :  $-130^\circ$ .

Versuch.....	1	2	3
$B_2H_6$ angew., ccm .....	102.1	104.6	103.5
Temperatur .....	$190^\circ$	$250^\circ$	$250^\circ$
Versuchsdauer, Stdn.....	7	$2\frac{1}{2}$	10
$B_2H_6$ zersetzt, ccm .....	5.4	46.3	77.4
%.....	5.3	44.1	74.9
$H_2$ entstanden, ccm .....	7.2	52.7	83.4
Beschlag in R, B-Gehalt in ccm .....	1.6	12.1	15.4
Kondensat in $U_1$ , ccm .....	1.8	16.0	27.8
$B_5H_9$ , ccm .....	0.1	5.4	6.8
$B_5H_{11}$ , ccm .....	1.7	10.6	21.0
Vom zersetzten $B_2H_6$ übergegangen			
in $B_5H_9$ , % .....	4.6	29.2	22.0
$B_5H_{11}$ , % .....	78.7	57.2	67.8
Beschlag, % .....	14.8	13.1	10.0

Die Zahlen zeigen, daß verhältnismäßig mehr  $B_5H_{11}$  entstand, wenn die Temperatur niedrig war (Versuch 1) und wenn dem  $B_2H_6$  bereits viel  $H_2$  beigemischt war (Vergleich von 3 mit 2). Im letzteren Falle sank der in den festen Beschlag übergehende Anteil. Wie unsere sämtlichen Versuche bewiesen und wie auch Schlesinger und Burg feststellten, handelt es sich bei der Umwandlung der Borhydride ineinander um Gleichgewichtsreaktionen, die von Temperatur, Druck und Wasserstoffkonzentration stark beeinflußt werden.

Als Beispiel sei Versuch 2 beschrieben: 104.6 ccm  $B_2H_6$  wurden bei einem Druck von 15 mm und einer Strömungsgeschwindigkeit von 6 ccm/Min. (umgerechnet auf Atmosphärendruck) durch das  $250^\circ$  warme Reaktionsrohr geschickt. Der Druck nahm während des Versuches nur wenig zu, weil für jedes verschwindende Molekül  $B_2H_6$  etwa ein Molekül  $H_2$  entstand und die anderen Reaktionsprodukte durch Kondensation in  $U_1$  ausschieden. Nach  $2\frac{1}{2}$  Stdn. brachen wir den Versuch ab und pumpten den entstandenen Wasserstoff durch das mit flüssiger Luft gekühlte U-Rohr  $U_3$  hindurch ab. Es waren 52.7 ccm, die sich beim Funken und beim Verpuffen mit  $O_2$  als rein erwiesen.

Das Kondensat in  $U_3$  unterwarfen wir fraktionierter Kondensation, indem wir  $U_3$  in einem mit flüssiger Luft ausgeschwenkten Vakuumzylinder

sich langsam erwärmen ließen und 3 auf  $-130^{\circ}$  (I),  $-160^{\circ}$  (II) und  $-185^{\circ}$  (III) abgekühlte U-Rohre vorlegten. In III fand sich unverändertes, reines  $B_2H_6$ , 58.3 ccm; II blieb leer. Es hatten sich also 46.3 ccm = 44.1%  $B_2H_6$  zersetzt. Vorlage I enthielt 16.0 ccm (als Gas nach dem Verdampfen) eines Kondensats, das bei  $0^{\circ}$  63.8 mm Tension, d. h. ungefähr diejenige des  $B_5H_9$  (65 mm) hatte. Es war ein Gemisch von  $\frac{1}{3}$   $B_5H_9$  und  $\frac{2}{3}$   $B_6H_{11}$ . Als daraus in einem  $-55^{\circ}$ -Bad, in dem die Substanz flüssig war, unter ständigem Schütteln Teile von je 1—2 ccm abdestilliert wurden, änderte sich die  $0^{\circ}$ -Tension des Rückstandes folgendermaßen:

Rückstand, ccm ..	14.5	13.0	11.5	10	9	7	6	5	4	2.5
$0^{\circ}$ -Tension, mm ..	61.5	58.0	56.5	55.0	54.0	53.0	53.0	53.0	53.0	53.0

Der letzte Rest (2.5 ccm) zeigte nachstehende Tensionen bei verschiedenen Temperaturen, verglichen mit denen des reinen  $B_6H_{11}$ <sup>11)</sup>:

Temperatur, $^{\circ}C$ ..	-45.7	-36.9	-26.3	-15.8	-10.3	-7.6	0	+8.6
Tension der Substanz, mm .....	2.5	6.0	11.5	22.0	31.0	36.5	53.0	81.5
Tension des $B_6H_{11}$ , mm .....	1.7	5.8	11.5	22.0	30.7	36.0	53.4	78.0

Es handelte sich also bei dieser letzten Fraktion um fast reines  $B_6H_{11}$ . Ganz rein war es aber doch noch nicht. Der Schmelzpunkt lag bei  $-127.0^{\circ}$  (reines  $B_6H_{11}$ :  $-123.3^{\circ}$ ). Die Schmelzpunktsbestimmung ist beim  $B_6H_{11}$ , das oft durch das ähnlich flüchtige  $B_5H_9$  ( $0^{\circ}$ -Tension: 65 mm) verunreinigt ist, eine empfindlichere Reinheitsprobe als die Tensionsmessung.

Die quantitative Bestimmung von  $B_5H_9$  und  $B_6H_{11}$  nebeneinander nahmen wir meist durch Hydrolyse (48-stdg. Erhitzen mit Wasser im Einschlußrohr auf  $100^{\circ}$ ), Messen des dabei gebildeten  $H_2$  und Titrieren der entstandenen Borsäure vor;  $B_5H_9$  liefert das 12-fache,  $B_6H_{11}$  das 13-fache Volum Wasserstoff<sup>12)</sup>. Eine quantitative Trennung der beiden Hydride durch fraktionierte Destillation oder Kondensation ist eben wegen der ähnlichen Flüchtigkeit nicht möglich. Dagegen läßt sich der  $B_5H_9$ -Gehalt des Gemisches mit ziemlicher Sicherheit dadurch ermitteln, daß man es lange Zeit bei Zimmertemperatur stehen läßt<sup>13)</sup> oder mehrere Stdn. im Einschlußrohr auf  $120^{\circ}$  erhitzt (wie bei dem vorliegenden Versuch verfahren wurde), wobei das  $B_6H_{11}$  zerstört, das  $B_5H_9$  nicht verändert wird. Wir kommen auf die Reaktion noch zurück.

An der Wandung des Reaktionsrohres R hatte sich ein dünner, brauner, festhaftender Beschlag gebildet, der durch Wasser und Salzsäure nicht angegriffen wurde. Er löste sich bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure mit gelbbrauner Farbe. Erst nach Versetzen mit 1 ccm Perhydrol wurde die Lösung farblos und die Oxydation zu Borsäure vollständig. Nach Alkalischemachen und Kochen zur Zerstörung des überschüssigen  $H_2O_2$ , nach

<sup>11)</sup> A. B. Burg u. H. J. Schlesinger, Journ. Amer. chem. Soc. 55, 4013 [1933]. Diese Werte wurden von uns an reinem  $B_6H_{11}$  bestätigt (s. weiter unten). Früher hatten wir die Tensionen an den kleinen, uns damals nur zur Verfügung stehenden, nicht völlig vom  $B_5H_9$  zu trennenden Substanzmengen bei den höheren Temperaturen um einige mm größer gefunden.

<sup>12)</sup> Dieses Analysenverfahren ist bequemer und nicht weniger genau als die von Burg u. Schlesinger benutzte Spaltung in die Elemente durch Erhitzen.

<sup>13)</sup> vergl. A. Stock u. W. Siecke, B. 57, 563 [1924].

Wiederansäuern mit Salpetersäure, nochmaligem Aufkochen zum Austreiben der Kohlensäure und nach Neutralisieren mit Jodid-Jodat titrierten wir die Borsäure in der üblichen Weise mit Barytlauge unter Zusetzen von Mannit.

Von der Oxydation mit Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd machten wir auch sonst Gebrauch, wenn das Bor in Borhydriden, „Unterborsäuren“ u. dgl. bestimmt werden sollte, welche sich mit Wasser, Alkali und Säure nicht vollständig bis zur Borsäure hydrolysieren ließen. Die wäßrige Lösung (möglichst kleines Volum, etwa 10 ccm) wird mit  $\frac{1}{10}$  ccm konz. Salpetersäure und 1 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd 10 Min. am Rückflußkühler gekocht, mit festem Ätzkali schwach alkalisch gemacht, nochmals 10 Min. gekocht, mit verd. Salpetersäure eben angesäuert usw. Wie Kontrollanalysen zeigten, leidet die Genauigkeit der Mannitborsäure-Titration durch den Perhydrolyzusatz nicht. Eine bei Gegenwart von viel Nitrat beim Zugeben der Barytlösung auftretende Gelbgrünfärbung erschwert die Erkennung des Umschlagpunktes etwas, ohne das Analysenergebnis zu beeinträchtigen.

Erhitzen des Gemisches von  $B_5H_9$  und  $B_5H_{11}$ : Das wiedervereinigte Kondensat aus Vorlage I, 16.0 ccm, wurde im Einschlußrohr 12 Stdn. auf  $120^\circ$  erhitzt, indem das eine Ende des Rohres auf Zimmertemperatur blieb. Hier setzten sich bald lange Nadeln von  $B_{10}H_{14}$  ab. Im heißen Rohrteil bildete sich ein gelber Beschlag. Die Untersuchung der flüchtigen Reaktionsprodukte ergab 27.4 ccm  $H_2$ , 0.8 ccm  $B_2H_6$  und 5.4 ccm praktisch reines  $B_5H_9$ .  $B_2H_6$  und  $B_5H_9$  sind durch fraktionierte Kondensation ( $-160^\circ$ -Bad, durch welches von allen Boranen nur  $B_2H_6$  hindurchgeht) leicht quantitativ zu trennen.

Tensionen der  $B_5H_9$ -Fraktion:

°C .....	—53.0	—45.4	—30.7	—14.2	0	+5.7	+11.4
Gemessen, mm .....	1.8	3.7	10.8	30.0	66.0	87.5	114
Tens. d. reinen $B_5H_9$ <sup>14)</sup> , mm .....	2.0	3.4	10.5	30.5	65.0	84.5	112

Schmp.:  $-48.2^\circ$  ( $B_5H_9$ :  $-46.6^\circ$ ). Bei der Hydrolyse (48 Stdn. im Einschlußrohr bei  $100^\circ$ ) entwickelten sich 64.84 ccm  $H_2$  (ber. für 5.4 ccm  $B_5H_9$ , 64.8 ccm); die wäßrige Lösung enthielt 27.0 ccm B als Borsäure (ber. 27.0 ccm).

Die  $B_{10}H_{14}$ -Krystalle wogen 4.3 mg entsprechend 0.79 ccm  $B_{10}H_{14}$ ; sie schmolzen bei  $99.5^\circ$  wie reines  $B_{10}H_{14}$ .

Der gelbe Beschlag löste sich in Wasser unter Wasserstoffentwicklung mit gelber Farbe. Beim Zugeben von Salpetersäure färbte sich die Lösung rot; beim Kochen mit Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd wurde sie farblos und enthielt nun 43.65 ccm B als Borsäure. Mit diesem Analysenergebnis steht folgende Versuchsbilanz für die Zersetzung des  $B_5H_{11}$  (16.0—5.4 ccm = 10.6 ccm<sup>15)</sup> in Einklang:

		ccm B	ccm H
Angew.	10.6 ccm $B_5H_{11}$ .....	53.0	116.6
Gefund.	0.8 ccm $B_2H_6$ .....	1.6	4.8
	0.8 ccm $B_{10}H_{14}$ .....	8.0	11.2
	27.4 ccm $H_2$ .....	—	54.8
	zusammen .....	9.6	70.8
	Im Rest (Beschlag) ...	43.4 ccm B	45.8 ccm H

<sup>14)</sup> A. Stock u. E. Kuss, B. 56, 801 [1923].

<sup>15)</sup> Eine gewisse Unsicherheit kommt dadurch in die Berechnung, daß ein Teil des isolierten  $B_5H_9$  vom Zerfall des  $B_5H_{11}$  herrühren konnte.

Der gelbe Beschlag enthielt also 1 B auf 1 H; er bestand aus dem in der folgenden Mitteilung beschriebenen nichtflüchtigen Borhydrid (BH)<sub>x</sub>.

Unter diesen Versuchsbedingungen ging B<sub>5</sub>H<sub>11</sub> beim Erhitzen größtenteils, zu mehr als 80%, in festes Hydrid über (weitere Versuche unten). Später werden unter anderen Verhältnissen, mit strömendem B<sub>5</sub>H<sub>11</sub> ausgeführte Versuche beschrieben, bei denen die Zersetzung wesentlich anders verlief.

Für die Gewinnung von B<sub>5</sub>H<sub>9</sub> macht eine Verunreinigung durch B<sub>5</sub>H<sub>11</sub> wenig aus, weil dieses durch Erhitzen ohne Verlust an B<sub>5</sub>H<sub>9</sub>, sogar unter Bildung von etwas zusätzlichem B<sub>5</sub>H<sub>9</sub>, zerstört werden kann. Bei der Darstellung von reinem B<sub>5</sub>H<sub>11</sub> muß dagegen eine Beimengung von B<sub>5</sub>H<sub>9</sub> von vornherein vermieden werden, denn sie läßt sich (es kommt nur Fraktionieren in Betracht) nicht mehr ganz entfernen.

#### Darstellung von B<sub>5</sub>H<sub>11</sub>.

An einem brauchbaren Verfahren zur Darstellung von reinem B<sub>5</sub>H<sub>11</sub> fehlte es bisher. Wir hatten seinerzeit kleine Mengen dieses Hydrids beim wochenlangen Stehen von B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> bekommen. Burg und Schlesinger (a. a. O., S. 4011) gewannen es ebenso oder, in weniger reiner Form — mit B<sub>5</sub>H<sub>9</sub> verunreinigt — und in kleiner Ausbeute, indem sie B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> mehrmals durch ein 115° warmes Rohr leiteten, wobei auch B<sub>4</sub>H<sub>10</sub> und ein Hexaboran, wohl B<sub>6</sub>H<sub>10</sub>, entstanden.

Mit unserer Strömungsapparatur kamen wir zum Ziel, als wir die Zersetzung des B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> bei etwas höheren Drucken,  $\frac{1}{5}$  bis  $\frac{3}{5}$  Atmosphären, vornahmen. Dabei bildete sich in der Hauptsache B<sub>5</sub>H<sub>11</sub> neben beträchtlichen Mengen von B<sub>4</sub>H<sub>10</sub> und Spuren fester Hydride, jedoch, was wesentlich war, kein B<sub>5</sub>H<sub>9</sub>. B<sub>4</sub>H<sub>10</sub> und B<sub>5</sub>H<sub>11</sub> lassen sich durch fraktionierte Kondensation leicht voneinander trennen; in einer Vorlage von —110° kondensiert sich nur schon praktisch reines B<sub>5</sub>H<sub>11</sub>.

Tafel 2. Darstellung von B<sub>5</sub>H<sub>11</sub> und B<sub>4</sub>H<sub>10</sub>.

Erhitzen von B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> bei  $\frac{1}{5}$  Atmosphäre Druck; Strömungsgeschwindigkeit 50 cm/Min. U-Rohr U<sub>1</sub>: —115°.

Versuch.....	1	2	3
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> angew., ccm .....	103.0	70.7 <sup>16)</sup>	222.5
Temperatur .....	180°	180°	180°
Anfangsdruck, mm.....	140	145 <sup>16)</sup>	130 <sup>17)</sup>
Versuchsdauer, Std. ....	7	7	21
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> zersetzt, ccm .....	32.3	21.5	124.7
% .....	31.3	30.4	56.0
H <sub>2</sub> entstanden, ccm .....	24.5	nicht bestimmt	96.9
Beschlag, B-Gehalt in ccm .....	1.1	1.5	9.0
Kondensat in U <sub>1</sub> , ccm .....	13.4	8.7	50.9
B <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , ccm .....	3.0	2.1	14.1
B <sub>5</sub> H <sub>11</sub> , ccm .....	10.4	6.6	36.8
Vom zersetzten B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> übergegangen			
in B <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , % .....	18.5	19.5	22.6
B <sub>5</sub> H <sub>11</sub> , % .....	80.5	76.7	73.8
Beschlag, % .....	1.8	3.5	3.6

<sup>16)</sup> Bei Versuch 2 gaben wir zu dem B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 40.0 ccm H<sub>2</sub> hinzu, um zu prüfen, ob sich dadurch die B<sub>5</sub>H<sub>11</sub>-Ausbeute erhöhte. Wie die Zahlen zeigen, hatte der H-Zusatz keine merkliche Wirkung. <sup>17)</sup> Das Innenvolum der Apparatur war vergrößert worden.

Als zweckmäßigste Zersetzungstemperatur ergab sich 180°. Bei Steigerung der Temperatur trat  $B_5H_9$  in zunehmenden Mengen auf. Bei 150° war der Zerfall des  $B_2H_6$  noch ganz gering und lieferte nur etwas  $B_4H_{10}$ . Die Apparatur war die oben beschriebene; doch war ihr Innenvolum durch Ausschalten des Kolbens K (Schließen der Ventile 4 und 5, Öffnen von 6) auf etwa 500 ccm verkleinert worden. U-Rohr  $U_1$  wurde auf  $-115^\circ$  gehalten; bei tieferer Temperatur hätte sich  $B_2H_6$ , weil es hier unter höherem Druck stand als bei den früheren Versuchen, darin kondensiert.

Bei 7-stdg. Versuchsdauer zersetzten sich also etwa 30%, bei 20-stdg. fast doppelt soviel  $B_2H_6$ . Vom zersetzten  $B_2H_6$  ging etwa  $\frac{1}{5}$  in  $B_4H_{10}$ , etwa  $\frac{3}{4}$  in  $B_5H_{11}$  über. Weil der Rest  $B_2H_6$  fast vollständig und ganz rein wiedergewonnen wird, hat man hier ein recht befriedigendes Verfahren für die Darstellung des  $B_5H_{11}$ , bei dem  $B_4H_{10}$  in nennenswerter Menge als Nebenprodukt anfällt.

Über den Verlauf der Versuche sei noch einiges gesagt. Wir nehmen als Beispiel Versuch 1. Im Reaktionsrohr R setzte sich ein hauchdünner, gelblicher Beschlag ab, dessen Analyse nach Oxydation mit Wasserstoffperoxyd vorgenommen wurde. Das alle flüchtigen Reaktionsprodukte mit Ausnahme des  $H_2$  enthaltende Kondensat wurde mit folgenden Vorlagen fraktioniert kondensiert: I  $-110^\circ$ , II  $-160^\circ$ , III  $-185^\circ$ . In III fand sich unzersetzt reines  $B_2H_6$ , 70.7 ccm. In II waren 3.1 ccm  $B_4H_{10}$ , dem wenige Hundertstel  $B_5H_{11}$  beigemischt waren, wie die Tensionsmessung und Hydrolyse zeigten:

Tension bei .....	$-56.6^\circ$	$-50.0^\circ$	$-39.0^\circ$	$-32.3^\circ$
gefunden, mm .....	16	26	$47\frac{1}{2}$	70
reines $B_4H_{10}$ , mm.....	18.0	28.0	56.0	83.0

Bei 48-stdg. Erhitzen mit  $H_2O$  im Einschlußrohr auf 100° entstanden 34.28 ccm  $H_2$ ; die Lösung enthielt 12.50 ccm B. Für ein Gemisch von 97%  $B_4H_{10}$  und 3%  $B_5H_{11}$  (entsprechend 0.1 ccm) berechneten sich 34.3 ccm  $H_2$  und 12.5 ccm B.

Vorlage I enthielt 10.3 ccm praktisch reines  $B_5H_{11}$ . Schmelzpunkte von 3 Fraktionen:  $-122.8^\circ$ ,  $-123.3^\circ$ ,  $-123.1^\circ$  (reines  $B_5H_{11}$ :  $-123.3^\circ$ ); 0°-Tension 53 mm wie bei reinem  $B_5H_{11}$ . 4.89 ccm ergaben nach der Hydrolyse, die bei Zimmertemperatur in 4 Tagen quantitativ wurde, 63.56 ccm  $H_2$  (ber. 63.6 ccm) und 24.48 ccm B (ber. 24.45 ccm).

Bilanz dieses Versuches:

	ccm B	ccm H
Zersetzt 32.3 ccm $B_2H_6$ .....	64.6	193.8
Gefund. 24.5 ccm $H_2$ .....	—	49.0
3.0 ccm $B_4H_{10}$ .....	12.0	30.0
10.4 ccm $B_5H_{11}$ .....	52.0	114.4
Fester Beschlag .....	1.1	nicht bestimmt
zusammen .....	65.0	193.4

Das bei der Zersetzung des  $B_2H_6$  gebildete  $B_5H_{11}$  läßt sich also praktisch ohne Verlust in reiner Form gewinnen.

Nimmt man die Erhitzung des  $B_2H_6$  bei noch höherem Druck, etwa  $\frac{3}{5}$  Atmosphären, vor, so verschiebt sich das Mengenverhältnis der Reaktionsprodukte etwas zugunsten des  $B_4H_{10}$ , was erwünscht sein kann, wenn man auch das Tetraboran haben will.

Tafel 3. Darstellung von  $B_5H_{11}$  und  $B_4H_{10}$  bei höherem Druck.  
Erhitzen von  $B_2H_6$  bei  $\frac{2}{3}$  Atmosphären Druck; Strömungsgeschwindigkeit 90 ccm/Min.  
U-Rohr  $U_1$ :  $-100^\circ$ .

Versuch.....	1	2	3	4
$B_2H_6$ angew., ccm .....	340.6	351.2	414.1	345.0
Temperatur .....	$180^\circ$	$180^\circ$	$180^\circ$	$180^\circ$
Anfangsdruck, mm.....	440	430	450	430
Versuchsdauer, Stdn. ....	6	5	7	6
$B_2H_6$ zersetzt, ccm .....	103.0	82.1	88.1	82.0
% .....	30.2	23.4	21.3	23.8
$H_2$ entstanden, ccm .....	72.0	61.2	67.8	63.7
Beschlag, B-Gehalt in ccm .....	6.0	3.0	5.4	1.6
Kondensat in $U_1$ , ccm.....	43.0	34.8	37.2	35.7
$B_4H_{10}$ , ccm .....	14.9	12.8	15.7	16.2
$B_5H_{11}$ , ccm .....	28.1	22.0	21.5	19.5
Vom zersetzten $B_2H_6$ übergegangen				
in $B_4H_{10}$ , % .....	28.9	31.2	35.6	39.5
$B_5H_{11}$ , % .....	68.2	67.0	61.0	59.5
Beschlag, % .....	2.9	1.8	3.4	1.0

Die Ergebnisse dieser Versuche stimmen im ganzen überein. Die Abweichungen dürften hauptsächlich durch Verschiedenheiten in der nur annähernd zu regelnden (von der wechselnden Netzspannung abhängigen) Gas-Umlaufgeschwindigkeit zu erklären sein.

Wir haben mit dem von uns dargestellten  $B_5H_{11}$  Schmelzpunkt und Tensionen möglichst genau bestimmt. Aus einem Vorrat von 65 ccm  $B_5H_{11}$  wurden 12 ccm unter allen Vorsichtsmaßregeln herausfraktioniert und in 2 Teile (I und II) zerlegt, die zur Bestimmung der Konstanten dienen.

Schmp. I. (0.03 ccm flüssig)  $-123.3^\circ$ ; II. (ebenfalls 0.03 ccm fl.)  $-123.3^\circ$ .

Tensionen (mm; \* Präparat II):

$-53.2^\circ$   $-50.8^\circ$   $-46.5^\circ$   $-41.8^\circ$   $-35.3^\circ$   $-28.5^\circ$   $-23.1^\circ$   $-19.6^\circ$   $-13.8^\circ$   
1.2\*    2.3        3.0        4.0\*    6.7        10.3\*    14.7        17.5\*    25.0

$-10.6^\circ$   $-6.7^\circ$          $-4.4^\circ$          $0^\circ$          $+7.1^\circ$   $+10.7^\circ$   $+14.8^\circ$   $+17.8^\circ$   
29.2\*    37.4    42.7; 42.7\*    53.4; 53.4\*    76.0    88.3\*    110        124

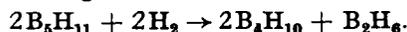
Die Zahlen beweisen die Einheitlichkeit des Präparats. Sie stimmen auch mit den von Burg und Schlesinger gefundenen überein.

Es macht also heute keine Schwierigkeiten mehr, reines  $B_5H_{11}$  in verhältnismäßig größeren Mengen zu bekommen.

#### Darstellung von $B_4H_{10}$ .

Die letzterwähnte Möglichkeit erlaubt jetzt, auch  $B_4H_{10}$  statt aus Magnesiumborid aus  $B_2H_6$  in brauchbaren Mengen und in großer Reinheit darzustellen.

Wie Burg und Schlesinger (a. a. O., S. 4015) fanden, reagiert ein Gemisch von  $B_5H_{11}$  und  $H_2$  bei kurzem Erwärmen (10 Min.) auf  $100^\circ$  hauptsächlich nach der Gleichung:



Bei langem Erhitzen zerfällt das  $B_4H_{10}$  fast ganz unter Entstehung von  $B_2H_6$ , etwas  $B_3H_9$  und festen Hydriden.

Wir wiederholten die Versuche mit demselben Ergebnis. Einer sei beschrieben:

23.8 ccm  $B_5H_{11}$  und 400 ccm  $H_2$  wurden in einem zugeschmolzenen 450 ccm-Kolben (Anfangsdruck: 750 mm) 10 Min. auf  $100^\circ$  erhitzt. In dem schnell wieder abgekühlten Kolben fanden sich bei der üblichen Untersuchung der Reaktionsprodukte außer dem  $H_2$  vor:

3.3 ccm  $B_5H_{11}$ ; d. h. 20.5 ccm = 86%  $B_5H_{11}$  hatten sich zersetzt;  
 13.7 ccm  $B_2H_6$ , entsprechend 27% des verschwundenen  $B_5H_{11}$ ;  
 17.2 ccm  $B_4H_{10}$ , „ 67% „ „ „ „ „ ;  
 0.9 ccm  $B_5H_9$ , „ 4% „ „ „ „ „ .

Versuchsbilanz:

		ccm B	ccm H
Angew.	23.8 ccm $B_5H_{11}$ .....	119.0	261.8
Gefund.	13.7 ccm $B_2H_6$ .....	27.4	82.2
	17.2 ccm $B_4H_{10}$ .....	68.8	172.0
	3.3 ccm $B_5H_{11}$ .....	16.5	36.3
	0.9 ccm $B_5H_9$ .....	4.5	8.1
	zusammen .....	117.2	298.6

Es waren also etwa  $18\frac{1}{2}$  ccm  $H_2$  aufgenommen worden, d. h., obiger Gleichung entsprechend, ungefähr ebensoviel  $H_2$ , wie  $B_5H_{11}$  verschwunden war ( $20\frac{1}{2}$  ccm).

Die Scheidung des  $B_4H_{10}$  vom flüchtigeren  $B_2H_6$  einerseits und von den weniger flüchtigen Pentaboranen andererseits macht keine besonderen Schwierigkeiten (wiederholte fraktionierte Kondensation mit den Vorlagen: I  $-110^\circ$  ( $B_5H_{11}$ ,  $B_5H_9$ ), II  $-160^\circ$  ( $B_4H_{10}$ ), III  $-185^\circ$  ( $B_2H_6$ )).

$\frac{2}{3}$  des zersetzten  $B_5H_{11}$  gehen in  $B_4H_{10}$  über. Das daneben anfallende  $B_2H_6$  und das unveränderte  $B_5H_{11}$  lassen sich weiter verwenden. Da auch schon bei der Darstellung des  $B_5H_{11}$  aus  $B_2H_6$  erhebliche Mengen  $B_4H_{10}$  entstehen, ist dieses Verfahren der  $B_4H_{10}$ -Gewinnung durchaus vorteilhaft und der Zersetzung von Magnesiumborid mit Säure überlegen, zumal es die mit der Befreiung des  $B_4H_{10}$  von den Silanen verknüpften Umständlichkeiten vermeidet.

Bei längerem Erwärmen oder bei wochenlangem Stehen des  $B_5H_{11}$  bei gewöhnlicher Temperatur ist festes, nichtflüchtiges, gelbes Hydrid das Hauptreaktionsprodukt, wie ein unter den „Vorversuchen“ beschriebener Versuch und auch die folgenden beiden Versuchsbilanzen zeigen.

Art der Zersetzung	Versuch 1			Versuch 2		
	3 Wochen bei Zimmertemp.			6 Stdn. bei $120^\circ$		
Angew.	$B_5H_{11}$ .....	ccm =	ccm B ccm H	ccm =	ccm B ccm H	ccm H
	19.0	95.0	209.0	23.9	119.5	262.9
Gefund.	$B_2H_6$ .....	7.0	14.0	10.8	21.6	64.8
	$B_4H_{10}$ .....	4.4	17.6	—	—	—
	$B_5H_9$ .....	—	—	2.3	11.5	20.7
	$B_5H_{11}$ .....	1.9	9.5	—	—	—
	$B_{10}H_{14}$ .....	0.92	9.2	2.22	22.2	31.1
	$H_2$ .....	17.0	—	38.6	—	77.2
	zusammen ...		50.3	153.7	55.3	193.8
	Im Rest .....		44.7	55.3	64.2	69.1

Die Zusammensetzung des nichtflüchtigen Hydrids entspricht bei 1 der Bruttoformel  $BH_{1.24}$ , bei 2  $BH_{1.08}$ .

Versuche, die Zersetzung des  $B_5H_{11}$ - $H_2$ -Gemisches in unserer Strömungsapparatur vorzunehmen, führten zu keinem brauchbaren Ergebnis, schon aus dem Grunde, weil  $B_4H_{10}$  flüchtiger ist als  $B_5H_{11}$  und sich deshalb nicht durch Abkühlung aus dem kreisenden Gasgemisch niederschlagen läßt. Bei einem Strömungsversuch mit 27.5 ccm  $B_5H_{11}$  (250°, 38 mm Anfangsdruck, 12 ccm/Min. Strömungsgeschwindigkeit, Hg-Katalysator (s. nächsten Abschnitt),  $\frac{1}{2}$  Stde. Versuchsdauer), das vollständig zerfiel, erhielten wir neben 48.0 ccm  $H_2$ , 3.0 ccm  $B_2H_6$ , 0.4 ccm  $B_4H_{10}$  und 7.5 ccm  $B_5H_9$  auch 0.5 ccm  $B_6H_{10}$ . Außerdem entstanden verhältnismäßig viel  $B_{10}H_{14}$  (5.5 ccm) und  $(BH)_x$  (35 ccm BH). Hier überwogen die festen Hydride die leichtflüchtigen bei weitem.

Schließlich sei noch ein Versuch erwähnt, bei dem wir strömendes  $B_4H_{10}$  erhitzen. Wir machten ihn, weil wir vermuteten (vergl. den oben erwähnten Versuch über die Zersetzung des  $B_2H_6$  bei 150°), daß es das beim Erwärmen von  $B_2H_6$  zuerst entstehende  $B_4H_{10}$  ( $2B_2H_6 \rightarrow B_4H_{10} + H_2$ ) ist, welches dann in komplizierterer Reaktion  $B_5H_{11}$  liefert. Das Ergebnis sprach für die Richtigkeit dieser Reaktionsdeutung. Versuchsdaten: 43.4 ccm  $B_4H_{10}$ , Anfangsdruck  $2\frac{1}{2}$  mm, Strömungsgeschwindigkeit 1 ccm/Min., das Reaktionsrohr auf 180°, Versuchsdauer 4 Stdn. (Enddruck 61 mm), U-Rohr  $U_1$  auf  $-80^\circ$ , wobei das  $B_4H_{10}$  sich bis zur Tension 2.5 mm verflüssigte. Bald nach Beginn des Versuches schied sich dicht hinter der Erhitzungszone ein nichtflüchtiger, gelber, öligler Beschlag ab, dessen Menge langsam zunahm. Die Beschlagbildung im heißen Teil blieb äußerst gering. Die Untersuchung der Reaktionsprodukte ergab:

2.1 ccm unverändertes $B_4H_{10}$ ;	d. h. 41.3 ccm = 95 % hatten sich zersetzt;
46.4 ccm $H_2$ ;	
33.5 ccm B im Nichtflüchtigen,	entspr. 21.4 % des zersetzten $B_4H_{10}$ ;
0.6 ccm $B_2H_6$ ,	entsprechend 0.7 % des zersetzten $B_4H_{10}$ ;
3.4 ccm $B_5H_9$ ,	„ 10.2 % „ „ „ ;
17.7 ccm $B_5H_{11}$ ,	„ 53.5 % „ „ „ ;
3.9 ccm $B_6H_{10}$ ,	„ 14.2 % „ „ „ .

$B_5H_{11}$  war also das Hauptprodukt, wodurch die obige Annahme gestützt wird. Auffallend ist die große Menge  $B_6H_{10}$  und vor allem die Tatsache, daß kaum  $B_2H_6$  gebildet wurde. Bei der üblichen Darstellung des  $B_2H_6$  durch mehrstdg. Erhitzen von  $B_4H_{10}$  im Einschlußrohr auf 100° beträgt die Ausbeute etwa 40%. Wir haben hier einen weiteren schlagenden Beweis dafür, wie sich auf dem Borangebot die Reaktionen durch passende Wahl der Versuchsbedingungen lenken lassen.

#### Darstellung von $B_5H_9$ .

$B_5H_9$ , ein recht beständiges Hydrid, wurde von uns zuerst in geringer Menge aus dem aus Magnesiumborid und Säure entstehenden Gasgemisch isoliert. Später erhielten wir es aus  $B_4H_{10}$  mit kleiner Ausbeute beim Erhitzen im Einschlußrohr auf 100° oder mit etwas besserer Ausbeute beim schnellen Durchleiten durch ein 300° warmes Rohr. Schlesinger und Burg (a. a. O., S. 4331) bekamen 9 ccm  $B_5H_9$ , als sie 105 ccm  $B_2H_6$  mit 15 ccm HCl in einem 500 ccm-Kolben unter Ausschluß von Quecksilber 48 Stdn. auf 120° erwärmten. Später (Burg und Schlesinger, a. a. O., S. 4019) fanden sie, daß  $B_5H_9$  auch beim Erhitzen von  $B_2H_6$  mit  $BCl_3$  oder mit etwas  $B_4H_{10}$ , sowie

beim Erhitzen von  $B_5H_{11}$  mit  $BCl_3$  und einem großen Überschuß von  $H_2$  entsteht. Die Ausbeute entsprach günstigenfalls einem Drittel des zersetzten Hydrids.

Unsere Strömungsapparatur bewährte sich auch bei der Darstellung des  $B_5H_9$  aus  $B_2H_6$ . Bei einer längeren Reihe unter verschiedenen Bedingungen vorgenommener Versuche ergaben sich 250—300° als günstigste Zersetzungstemperatur und 120 mm als geeigneter Anfangsdruck. Die Reaktion ließ sich durch Quecksilberdampf erheblich beschleunigen. Das Quecksilber wirkte bei dieser hohen Temperatur kräftig positiv katalytisch, während Schlesinger und Burg es bei ihren Versuchen ausdrücklich ausgeschlossen hatten. Um das durch die erhitzte Zone streichende Gas dauernd mit Quecksilberdampf zu beladen, ersetzten wir unter Beibehaltung der übrigen Apparatur (Fig. 1) das einfache Reaktionsrohr R durch die in Fig. 3 dargestellte Vorrichtung.

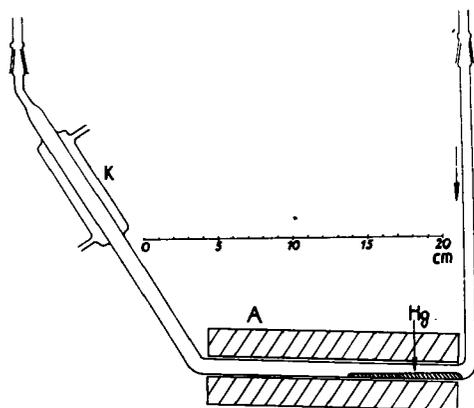


Fig. 3. Reaktionsrohr mit Hg-Katalysator.

In dem im Aluminiumofen A liegenden erhitzten, schwach geneigten Rohrteil (10 mm weit) befand sich etwas Quecksilber, dessen Dampf sich dem von rechts zuströmenden Gas beimischte und im Kühler K wieder kondensierte, so daß die zurückrollenden Metallkügelchen die heiße Quecksilberoberfläche, auf der sich bei der Reaktion feste Beschläge ausschieden, dauernd bewegten und erneuerten.

Tafel 4. Darstellung von  $B_5H_9$ .

Erhitzen von  $B_2H_6$  bei  $\frac{1}{6}$  Atmosphäre Druck; Strömungsgeschwindigkeit 50 ccm/Min. Hg-Katalysator. U-Rohr  $U_1$ :  $-115^\circ$ .

Versuch .....	1	2
$B_2H_6$ angew., ccm .....	107.0	105.2
Temperatur .....	250°	300°
Anfangsdruck, mm .....	120	120
Versuchsdauer, Stdn. ....	4	2
$B_2H_6$ zersetzt, ccm .....	102.3	98.0
% .....	95.6	93.0
$H_2$ entstanden, ccm .....	130.0	145.7
Beschlag, B-Gehalt in ccm .....	35.0	52.4
Kondensat in $U_1$ , ccm .....	33.5	27.9
$B_4H_{10}$ , ccm .....	0.1	0.2
$B_5H_9$ , ccm .....	22.9	21.4
$B_5H_{11}$ , ccm .....	10.6	3.9
$B_5H_{10}$ , ccm .....	—	1.6
Vom zersetzten $B_2H_6$ übergegangen		
in $B_4H_{10}$ , % .....	0.2	0.3
$B_5H_9$ , % .....	55.9	54.4
$B_5H_{11}$ , % .....	26.0	10.0
$B_5H_{10}$ , % .....	—	5.0
Beschlag, % .....	17.1	26.7

Man isoliert in der üblichen Weise die  $B_5H_9$ - $B_5H_{11}$ -Fraktion durch fraktionierte Kondensation (Vorlagen: I  $-110^\circ$  ( $B_5H_9$ ,  $B_5H_{11}$ ), II  $-160^\circ$ , III  $-185^\circ$ ) und zerstört darin das  $B_5H_{11}$  durch 8-stdg. Erhitzen auf  $120^\circ$ . Über 50% des angewendeten  $B_2H_6$  gingen in  $B_5H_9$  über. Für die praktische Darstellung des  $B_5H_9$  empfehlen sich die Versuchsbedingungen des Versuches 1:  $250^\circ$ , 4 Stdn. Dauer. Bei  $300^\circ$  (2) war zwar die sofortige  $B_5H_9$ -Ausbeute nicht geringer; doch entstand weniger  $B_5H_{11}$  und mehr Nichtflüchtiges. Dies ist unvorteilhaft, weil sich beim Erhitzen der beiden Pentaborane aus dem  $B_5H_{11}$  noch  $B_5H_9$  nachbildet und die Ausbeute vergrößert. Über 120 mm Anfangsdruck nennenswert hinauszugehen, ist nicht empfehlenswert; das Verhältnis  $B_5H_9$ : $B_5H_{11}$  verschiebt sich dann zuungunsten des  $B_5H_9$ . Bei einem Druck von 500 mm verlief die Zersetzung zu Anfang so heftig, daß die festen Produkte weit in die Apparatur eindringen und das Spiel der Pumpenventile störten. Bei den Versuchen der Tafel 4 bildete sich ein brauner Beschlag nur an der heißen Glaswand und auf dem Quecksilber.

Zusammenfassung: Es wird eine Strömungsapparatur für die Zersetzung des heute verhältnismäßig leicht zugänglichen  $B_2H_6$  beschrieben. Der thermische Zerfall des  $B_2H_6$  läßt sich durch passende Wahl der Versuchsbedingungen ganz verschieden lenken<sup>18)</sup>. Es entsteht in praktisch brauchbaren Mengen  $B_5H_{11}$  neben  $B_4H_{10}$  bei  $180^\circ$  und  $1/5$  Atmosphäre Druck,  $B_5H_9$  bei  $250^\circ$  und 120 mm Druck mit Quecksilber als Katalysator. Vom  $B_5H_{11}$  kommt man durch Erwärmen mit  $H_2$  nach Schlesinger und Burg zum  $B_4H_{10}$ . Nur für die Darstellung größerer Mengen  $B_6H_{10}$  bleibt man noch auf die Zersetzung von Magnesiumborid mit Säure angewiesen.

Der I.-G. Farbenindustrie A.-G. danken wir bestens für die Unterstützung unserer Untersuchungen.

---

### 268. Alfred Stock und Walter Mathing: Borwasserstoffe, XXIII. Mitteil.<sup>1)</sup>: Die Überführung des Diborans $B_2H_6$ in das feste Borhydrid $(BH)_x$ .

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

(Eingegangen am 19. Mai 1936.)

Während, wie in der voranstehenden XXII. Mitteilung gezeigt wurde, beim Erwärmen von strömendem  $B_2H_6$  hauptsächlich flüchtige Borwasserstoffe entstehen, führte die Einwirkung elektrischer Energie vorwiegend zu nichtflüchtigem, festem Hydrid.

Wurde das strömende  $B_2H_6$  bei 10 bis 15 mm Druck einer Wechselstromentladung hoher Spannung und Stromdichte ausgesetzt, wie sie bei der Darstellung des  $B_2H_6$  aus  $BBr_3$  und  $H_2$  benutzt wird<sup>2)</sup>, so ging das Diboran schnell und quantitativ in ein festes, braunes Produkt von der ungefähren Zusammensetzung  $B_6H_2$  über, das ersichtlich uneinheitlich war und wohl freies Bor enthielt. Flüchtige Hydride traten dabei nicht auf. Ähnlich verlief

<sup>18)</sup> vergl. hierzu die folgende Abhandlung.

<sup>1)</sup> XXII. Mitteil.: voranstehend.

<sup>2)</sup> A. Stock u. W. Sütterlin, B. 67, 408 [1934].