

Man isoliert in der üblichen Weise die B_5H_9 - B_5H_{11} -Fraktion durch fraktionierte Kondensation (Vorlagen: I -110° (B_5H_9 , B_5H_{11}), II -160° , III -185°) und zerstört darin das B_5H_{11} durch 8-stdg. Erhitzen auf 120° . 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° , 4 Stdn. Dauer. Bei 300° (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 lenken¹⁸⁾. Es entsteht in praktisch brauchbaren Mengen B_5H_{11} neben B_4H_{10} bei 180° und $1/5$ Atmosphäre Druck, B_5H_9 bei 250° 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.¹⁾: 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 wird²⁾, 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

¹⁸⁾ vergl. hierzu die folgende Abhandlung.

¹⁾ XXII. Mitteil.: voranstehend.

²⁾ A. Stock u. W. Sütterlin, B. 67, 408 [1934].

die Zersetzung eines Gemisches von 1% B_2H_6 mit 99% H_2 in der 7 mm langen Funkenstrecke eines Induktionsapparates. Dagegen ergab die „dunkle elektrische Entladung“ in einem Berthelotschen „Ozonisator“ ein einheitliches, festes, nichtflüchtiges, gelbes Hydrid $(BH)_x$. Die Reaktion verlief etwas verschieden, wenn reines B_2H_6 oder wenn Gemische mit H_2 oder Ar verwendet wurden.

Unsere Apparatur entsprach im wesentlichen der bei den thermischen Versuchen benutzten³⁾. Sie enthielt (Figur 1) mehr Ventile, zumeist Doppelventile (Schwimmerventil und poröses Ventil nebeneinander), damit sich auch bei erheblichen, durch die

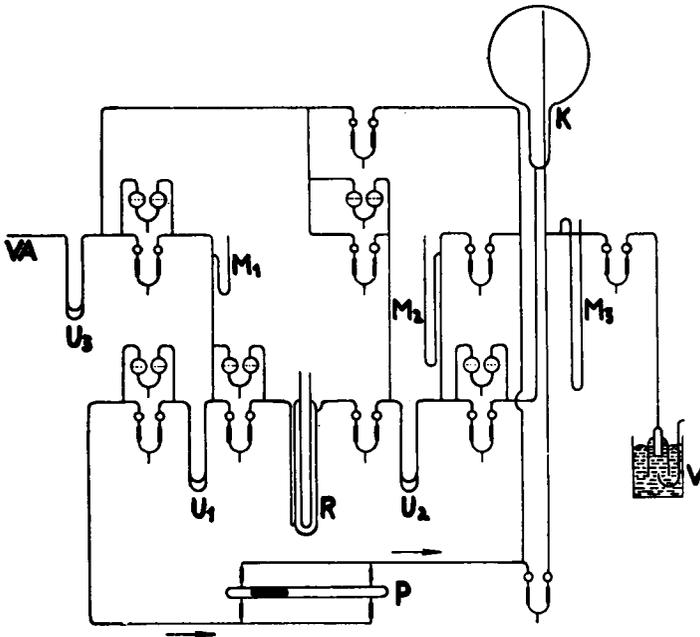


Fig. 1. Apparat zur Behandlung des BH_{26} mit der dunklen elektrischen Entladung.

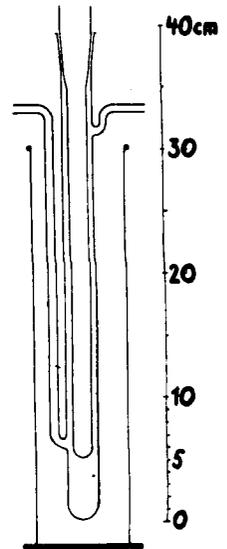


Fig. 2. Reaktionsgefäß der Apparat.

Anwendung der nichtkondensierbaren Gase (H_2 , Ar) bedingten Druckunterschieden die Apparateile rasch verbinden heißen⁴⁾, 3 Manometer (M_1 , M_2 , M_3) und ein poröses Ventil V, welches gestattete, H_2 und Ar in die Vakuumapparatur hineinzulassen⁵⁾. P ist die Gas-Umlaufpumpe, K ein Kolben von 4500 ccm Inhalt. Bei VA schloß sich wieder die allgemeine Hochvakuum-Apparatur an. Das Reaktionsgefäß R war hier ein „Berthelot-Ozonisator“ (Figur 2), dessen Innenrohr in einem Schliff saß, um die bei den Versuchen entstehenden Beschläge zugänglich zu machen. Innenrohr und Außenzylinder enthielten angesäuertes Wasser. Benutzt wurde Wechselstrom von 50 Perioden, 110 Volt, 1 Ampere, der mit einem kleinen Umformer auf 15000 Volt gebracht wurde. Das Gas strömte von oben ein. Die Strömungsgeschwindigkeit war hier ungefähr 150 ccm/Min. (auf Atmosphärendruck umgerechnet). Bezüglich Arbeitsweise, Untersuchung der Reaktionsprodukte usw. sei auf die voranstehende Mitteilung verwiesen.

³⁾ vergl. die voranstehende Mitteilung.

⁴⁾ A. Stock, B. 58, 2056 [1925].

⁵⁾ A. Stock, Ztschr. Elektrochem. 23, 34 [1917], Fig. 9, IV.

Die Tafel gibt einen Überblick über die Versuchsergebnisse (alle Volume, auch bei den nicht gasförmigen Stoffen, beziehen sich wieder auf Gas von 0°, 760 mm):

Versuch	1	2	3	4	5	6	7
B ₂ H ₆ angew., ccm	152.0	101.1	101.0	141.5	101.3	147.1	151.0
Beigemengt, ccm	nichts	3000 H ₂	5000 H ₂	5000 H ₂	4000 Ar	2500 Ar	4200 Ar
Anfangsdruck, mm ..	22	465	770	760	615	375	560
Versuchsdauer, Stdn. .	26	22	10	20	14	17	21
B ₂ H ₆ zersetzt, ccm ..	151.6	81.9	38.0	90.5	97.3	146.7	151.0
% ..	99.6	80.5	37.6	64.2	96.2	99.6	100
Flüchtige Hydride	11.1 B ₅ H ₉ +	—	—	—	—	—	—
entstanden, ccm ...	B ₅ H ₁₁	—	—	—	—	—	—
H ₂ entstanden, ccm ..	273.9	—	—	—	198	296	310
Vom zersetzten B ₂ H ₆ übergegangen in (BH) _x , %	85	100	100	100	100	100	100
in flüchtige Hydride, %	15	—	—	—	—	—	—

Versuch mit unverdünntem B₂H₆ (1).

Bei dem in der Tafel angegebenen Anfangsdruck von 22 mm, der sich bei vollständiger Vergasung des angewendeten B₂H₆ ergab, vollzog sich die elektrische Entladung mit Störungen. Als wir durch Abkühlen des U-Rohres U₂ auf —145° einen Teil des B₂H₆ verflüssigten (der in dem Maße, wie durch die Reaktion B₂H₆ verschwand, allmählich wieder verdampfte), so daß der Druck auf 11 mm sank, erfolgte eine regelmäßige, das ganze Reaktionsrohr erfüllende, rötlichblaue Glimmentladung. Im U-Rohr U₁, das sich in einem —125°-Bad befand, kondensierten sich die bei der Reaktion gebildeten Borhydride, die sich später als ein Gemisch von B₅H₉ und B₅H₁₁ erwiesen. In R hatte sich auf der ganzen Länge ein grünlichgelber, dünner, glasklarer Beschlag gebildet. Seine Zusammensetzung ergab sich aus der Versuchsbilanz zu 248 ccm B und 251 ccm H₂, d. h. 1 B:1 H. Bei einem anderen Versuch, bei dem mit höherem B₂H₆-Druck (30 mm) gearbeitet wurde, war der Beschlag H-reicher, etwa der Formel BH_{1,2} entsprechend; das (BH)_x enthielt noch Beimengungen von H-reicheren Hydriden. Von den dünnen, an der Luft schnell Wasser anziehenden Beschlägen ließ sich nur ein kleiner Teil zur weiteren Untersuchung unverändert aus dem Gefäß entfernen.

Versuche mit H₂-Zusatz (2.3.4).

Der Wasserstoff entstammte der Bombe und war durch Überleiten über 500° heißen Platinasbest und Kühlen mit flüssiger Luft von O₂ und H₂O befreit. Vor Einschalten des Stromes wurden B₂H₆ und H₂ durch mehrstündiges Laufen der Gaspumpe gemischt. Bei Versuch 2 und 3 ging die elektrische Entladung von Anfang an ohne Störung vonstatten, bei 4, wo die B₂H₆-Konzentration größer war, erst nachdem sich ein Teil des B₂H₆ zersetzt hatte. Wie aus der Zusammenstellung ersichtlich, blieb bei diesen Versuchen, in Gegenwart des großen H₂-Überschusses, die Umwandlung des B₂H₆ auch bei langer Dauer unvollständig. Außer dem unzersetzten B₂H₆ ließen sich keine flüchtigen Borhydride nachweisen. Auch hier überzog das feste Hydrid die gesamte Wandung des Reaktionsrohres als dünne, durchsichtige, festhaftende, gelbe Schicht und ließ sich nur zum kleinen Teil unzersetzt gewinnen.

Versuche mit Ar-Zusatz (5.6.7).

Wir verwendeten ein als mindestens 99¹/₂-proz. bezeichnetes Argon, das uns die Linde-Gesellschaft in Höllriegelskreuth dankenswerterweise zur Verfügung stellte. Wir befreiten es durch Überleiten über heißes Kupfer von Spuren O₂ und trockneten es bei —100°. Es wurde durch mehrstündiges Umpumpen gründlich mit dem B₂H₆ gemischt. Die Reaktion verlief hier vollständig glatt. Die elektrische Entladung vollzog sich ganz regelmäßig. Bei genügend langer Versuchsdauer (21 Stdn., Versuch 7) ging das B₂H₆ quantitativ in das feste Hydrid über. Dieses setzte sich größtenteils gleich oben an der Eintrittsstelle des Gases in das Reaktionsrohr als dickerer, undurchsichtiger, gelber Beschlag an, der in trockner CO₂-Atmosphäre gut entfernt werden konnte. Nach Beendigung des Versuches pumpten wir das H₂-Ar-Gemisch ab und bestimmten den H₂-Gehalt in verschiedenen Proben durch Verpuffen mit O₂. Beispielsweise fanden wir bei Versuch 7 (Gesamtgasvolum: 4600 ccm):

Probe	1	2	3	4	Mittel von 1—4
Volum, ccm	22.19	29.10	25.95	22.90	
H ₂ -Gehalt, ccm	1.45	2.00	1.80	1.52	
H ₂ im Gesamtgas, ccm ...	301	316	319	305	310

Das Volum des entstandenen H₂ war das Doppelte des verschwundenen B₂H₆ (151 ccm), wie es die Gleichung B₂H₆ = 2BH + 2H₂ verlangte.

Analyse des (BH)_x.

Das feste Borhydrid ist, wie schon erwähnt, sehr hygroskopisch. Es wurde aus den Reaktionsrohren unter trockenem CO₂ entfernt und im verschlossenen Gefäß über Phosphorpentoxyd aufgehoben. Einmal entzündete sich eine Probe, als sie an die Luft gebracht wurde, ohne besonderen Anlaß mit Knall und grüner Flamme.

Zur quantitativen Analyse zersetzten wir das Hydrid (etwa je 30 mg) im Vakuum in einem Quarzrohr, das im Laufe mehrerer Stdn. bis gegen 1000° erhitzt wurde. Eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage nahm die kondensierbaren Reaktionsprodukte auf. Der gleichzeitig entstehende Wasserstoff wurde dauernd abgepumpt, so daß der Druck immer unter 1 mm blieb. Bei 100° begann eine schwache, sich bei höheren Temperaturen allmählich steigernde H₂-Entwicklung; die Substanz färbte sich dunkelgelb. Bei 350° war sie gelbbraun, bei 800° braunschwarz und gab weiterhin kein Gas mehr ab.

Bei allen Analysen fand sich in der Vorlage eine kleine Menge (als Gas 0.4—0.5 ccm) Kondensat, das sich auffallenderweise als praktisch reines B₆H₁₀ erwies. Eine Probe (0.66 ccm) zeigte folgende Tensionen:

°C	—47.0	—36.3	—21.8	—14.8	—11.5	—4.8	0	+4.2	+7.3	+11.9	+15.3
mm	2.0	2.5	3.0	4.0	4.2	6.0	7.5	9.0	10.0	13.0	15.0

Für B₆H₁₀ fanden wir früher⁶⁾ die 0°-Tension 7.2 mm; bei anderen Temperaturen wurde die Tension noch nicht bestimmt. Wir hydrolysierten die Substanz durch mehrtägiges Erhitzen im Einschlußrohr auf 100°. Es entwickelten sich dabei 9.1 ccm H₂ (ber. für B₆H₁₀ 9.3 ccm); die Lösung enthielt 3.93 ccm B (ber. 3.96 ccm).

⁶⁾ A. Stock u. E. Kuss, B. 56, 802 [1923].

Im folgenden sind die mit Hydrid-Präparaten der drei verschiedenen Darstellungsverfahren erhaltenen Analysenzahlen zusammengestellt. Der nach dem Glühen bleibende dunkelbraune Rückstand, dessen Gewicht sich aus der Gewichtszunahme des Quarzrohres ergab, wurde als B in Rechnung gestellt. Die Bor-Titration nach Lösen in Salpetersäure ergab, wie bei dieser Art der Hydrid-Analyse immer, etwas kleinere (etwa um 1 mg) B-Werte, weil das Quarzrohr oberflächlich mit dem B reagierte:

Analyse	1	2	3	4
Präparat von Versuch	1	1	2	6
Dargestellt aus	B ₂ H ₆ allein		B ₂ H ₆ + H ₂	B ₂ H ₆ + Ar
Substanzmenge, mg	29.9	28.7	30.0	32.2
entsprechend ccm BH	55.9	53.6	56.0	60.1
Entstanden H ₂ , ccm	25.8	24.75	24.6	27.9
B ₆ H ₁₀ , ccm	0.40	0.42	0.55	0.40
im B ₆ H ₁₀ ccm B	2.4	2.5	3.3	2.4
ccm H ₂	2.0	2.1	2.75	2.0
B im Rückstand, ccm	54.4	52.3	53.0	57.8
Insgesamt gef. ccm H	55.6	53.6	54.7	59.8
ccm B	56.8	54.8	56.3	60.2
Formel	BH _{0.98}	BH _{0.98}	BH _{0.97}	BH _{0.99}

Diese Analysenbefunde bewiesen eindeutig, daß das Hydrid (BH)_x vorlag. Dieses war bei allen drei Darstellungsverfahren als einziges nicht-flüchtiges Reaktionsprodukt, bei der Darstellung aus B₂H₆ + Ar ganz quantitativ entstanden. Beim letzten Verfahren bildete es sich in größter Reinheit, soweit sich aus den kleinen analytischen Unterschieden Schlüsse ziehen lassen. Für die praktische Darstellung des (BH)_x empfiehlt sich die Anwendung des B₂H₆-Ar-Gemisches auch deshalb, weil man das Hydrid dabei in dicker Schicht bekommt, mit der man mehr anfangen kann als mit den dünnen Beschlägen der anderen Versuche.

Die Eigenschaften des (BH)_x.

Auch in ihren Eigenschaften stimmten die nach den 3 Verfahren gewonnenen Präparate überein. Die mit Ar dargestellten sahen ein wenig heller aus als die anderen. Ihre Farbe entsprach etwa dem Chromgelb.

Unter dem Mikroskop erwies sich (BH)_x als optisch inaktiv; kristallinische Beschaffenheit war, auch bei röntgenoptischer Untersuchung, nicht zu erkennen.

Daß (BH)_x sich gelegentlich bei Berührung mit Luft unter Knall und mit grüner Flamme entzündet, wurde schon erwähnt. Beim Aufbewahren im Einschlußrohr oder im Exsiccator über Phosphorpentoxyd haben wir keine Veränderung bemerkt.

(BH)_x ist ohne Zersetzung weder zu verdampfen noch in Lösung zu bringen (unlöslich in CS₂, CCl₄, CHCl₃, Benzol usw.). Eine Molekulargewichtsbestimmung war daher unmöglich. Von Methanol und Alkohol wird es unter Zersetzung und H₂-Entwicklung gelöst. An feuchter Luft zieht es schnell Wasser an, indem es naß wird und sich aufbläht. Die Einwirkung von Wasser geht unter Entwicklung von nach Boranen riechendem H₂ vor sich; sie führt nicht zu vollständiger Hydrolyse bis zur Borsäure. Während ein Teil des (BH)_x in Lösung geht, bilden sich farblose, optisch inaktive Krystallnadelchen,

Eine charakteristische Reaktion zeigte $(BH)_x$ mit Salpetersäure. Versetzt man das Hydrid oder die wäßrige Lösung mit 2-n. Salpetersäure und erwärmt, so entstand unter Stickoxydentwicklung eine dauerhafte braunrote Färbung. Beim Eindampfen der Lösung erhielten wir rotbraune Krystalle, in die farblose Teile eingebettet waren. Letztere, offenbar Borsäure, ließen sich durch Abdampfen mit Methanol verflüchtigen. Die dabei bleibende, jetzt einheitlich rotbraune krystallinische Substanz explodierte bei schwachem Erwärmen oder beim Berühren mit einem heißen Glasstab mit lautem Knall unter Stickoxydentwicklung und Entfärbung. Die wäßrige Lösung der roten Substanz entfärbte sich auf Zusatz von überschüssigem Alkali und wurde gelb. Mit Diphenylamin und Schwefelsäure zeigte sie Blaufärbung. Wahrscheinlich entsteht aus dem $(BH)_x$ eine Nitro-Verbindung. Mit anderen Oxydationsmitteln, wie H_2O_2 oder Cl , erhält man keine Rotfärbung. Ähnliche Reaktionen beobachteten wir früher beim Behandeln der Erhitzungsrückstände von $K_2(B_2H_6)$ und von $K_2(B_2H_4(OH)_2)$ mit Salpetersäure⁷⁾.

Von konz. Salpetersäure wird $(BH)_x$ unter Knall, Feuererscheinung und Stickoxydentwicklung zersetzt.

Dem hier beschriebenen $(BH)_x$ ähnliche nichtflüchtige, feste, gelbe Hydride, deren Zusammensetzung sich der Bruttoformel BH mehr oder weniger näherte, haben wir vielfach bei thermischen Zersetzungen von B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_{11} (hier in verhältnismäßig großer Ausbeute; vergl. die voranstehende Mitteilung) usw. gefunden. Doch erfolgte ihre Bildung niemals so einheitlich und vollständig, wie sie sich mit der dunklen elektrischen Entladung beim B_2H_6 (besonders in Mischung mit Ar) erreichen läßt. Offenbar kommt dem Radikal BH , das hier augenscheinlich quantitativ aus B_2H_6 entsteht, um sich sofort zu dem nichtflüchtigen $(BH)_x$ zu polymerisieren, bei den proteusartigen Verwandlungen, deren das B_2H_6 fähig ist, eine wichtige Rolle zu, neben der zweiten Grundreaktion $2B_2H_6 = B_4H_{10} + H_2$. Der naszierende Wasserstoff beteiligt sich an den mannigfaltigen Reaktionen, die zu den verschiedensten Gleichgewichten und Hydriden führen und der Phantasie weiten Spielraum lassen: $B_4H_{10} + BH \rightarrow B_5H_{11}$, $B_5H_{11} \rightarrow B_5H_9 + H_2$, $B_5H_9 + BH \rightarrow B_6H_{10}$, $B_4H_{10} \rightarrow 2B_2H_5$, $B_2H_5 + H \rightarrow B_2H_6$, $B_4H_{10} \rightarrow BH_3 + B_3H_7$, $2BH_3 \rightarrow B_2H_6$, $2B_3H_7 \rightarrow B_6H_{10} + 2H_2$, $2B_5H_9 \rightarrow B_{10}H_{14} + 2H_2$ usw.

Das $(BH)_x$ reiht sich in Eigenschaften und im Verhalten den ähnlichen wasserstoffarmen, nichtflüchtigen Hydriden der dem Bor nahestehenden Elemente an, dem Cupren $(CH)_x$, den Polysilenen $(SiH_2)_x$, den Polygermenen $(GeH_2)_x$.

⁷⁾ A. Stock, W. Sütterlin u. F. Kurzen, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **225**, 230 [1935]; A. Stock u. E. Kuss, B. **47**, 824 [1914].