

**500. Alfred Stock, Egon Wiberg und Walther Mathing: Borwasserstoffe, XXV. Mitteil.<sup>1)</sup>: Der Parachor des Diborans B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.**

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

(Eingegangen am 28. Oktober 1936.)

Zur weiteren Klärung der Valenzverhältnisse des Bors und zur Beurteilung der vielen Theorien über die Struktur der Borane haben wir die Oberflächenspannung und den Parachor des B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> bestimmt. Den verschiedenen Theorien entsprechen erheblich voneinander abweichende Parachor-Werte.

Der Parachor (P) berechnet sich<sup>2)</sup> nach

$$P = \frac{M}{d_{fl} - d_g} \cdot \gamma^{1/4};$$

M = Molekulargewicht,  $d_{fl}$  = Dichte der Flüssigkeit (g/ccm),  $d_g$  = Dichte des darüberstehenden Dampfes (g/ccm),  $\gamma$  = Oberflächenspannung (dyn/cm).  $d_g$  des B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ließ sich für die verschiedenen Temperaturen aus den bekannten Dampfdrücken und der allgemeinen Gasgleichung berechnen.  $d_{fl}$  und  $\gamma$  bestimmten wir experimentell.

**Allgemeines über die Ausführung der Versuche.**

Die benutzten, 12 cm langen Capillaren wurden unter dem Mikroskop auf Kreisrundheit geprüft, ihr Durchmesser mikroskopisch festgestellt. Nur ganz fehlerfreie Stücke fanden Verwendung. Die Reinigung erfolgte durch 24-stdg. Behandlung mit Salpetersäure-Chromsäure, Durchsaugen von Wasser und Trocknen bei 120°.

Zur Bestimmung des Flüssigkeitsstandes in den Capillaren diene das früher beschriebene Fueßsche Präzisionskathetometer<sup>3)</sup> mit Quarzmaßstab und  $\frac{1}{100}$  mm Ablesegenauigkeit.

Die dauernd gerührten Kühlbäder (Alkohol-Äther in Dewar-Bechern mit silberfreien Beobachtungstreifen) hatten 2 l Inhalt, so daß sich die Temperaturen leicht konstant halten ließen.

Das B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> stellten wir aus BBr<sub>3</sub> und H<sup>4)</sup> dar und reinigten es durch fraktionierte Kondensation; Reinheitsprüfung durch Dampfdruckmessung. Die Temperaturen wurden durchweg mit Dampfdruckthermometern bestimmt.

Das zu den Vergleichsbestimmungen dienende C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> gewannen wir aus Alkohol und Phosphorsäure bei 210°<sup>5)</sup>. Nach einmaliger fraktionierter Kondensation (Ausgangsbad —125°; 1. Vorlage —145°; 2. Vorlage (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) —185°) war es völlig rein, wie die Dampfdruckmessungen bewiesen.

Die Handhabung der Gase erfolgte in der Hochvakuum-Apparatur unter Ausschluß von Luft, Feuchtigkeit und Fett.

<sup>1)</sup> XXIV. Mitteil.: Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **228**, 178 [1936]. Die heutige Mitteilung bildet meinen letzten experimentellen Beitrag zu diesem von uns vor 25 Jahren erschlossenen Arbeitsgebiet. Eine Quecksilber-Überempfindlichkeit, die ich mir bei unseren Untersuchungen zugezogen habe, zwingt mich leider zu vorzeitigem Abbrechen der chemischen Laboratoriumstätigkeit. Stock.

<sup>2)</sup> vergl. S. Sugden: „The Parachor and Valency“, London 1930. Auch die im folgenden benutzten Parachor-Werte der Atome und Bindungsarten sind diesem Buche entnommen.

<sup>3)</sup> A. Stock, H. Ramser u. G. Eyber, Ztschr. physikal. Chem. (A) **163**, 84 [1933].

<sup>4)</sup> A. Stock u. W. Sütterlin, B. **67**, 407 [1934].

<sup>5)</sup> L. Orthner u. L. Reichel: „Organisch-chemisches Praktikum“, Berlin 1929, S. 18.

Bestimmung der Dichte des flüssigen  $B_2H_6$ .

Das verwendete Pyknometer bestand aus einer Kugel von 1.6 cm Durchmesser mit einer 9 cm langen Präzisions-Capillare (KPG von Schott-Jena), die auf ihrer ganzen Länge 0.0806 cm Radius (0.02044 ccm/cm) hatte und in der Mitte eine Marke trug. Inhalt bis zur Marke bei 20° (durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt): 1.4451 ccm. Für die tiefen Versuchstemperaturen  $t$  berechnete sich der Inhalt nach  $v_t = v_{20} \left( 1 - \frac{20-t}{40000} \right)$

für	—80°	—85°	—90°	—95°	—100°	—105°	—110°
zu	1.4415	1.4413	1.4411	1.4409	1.4408	1.4406	1.4404 ccm.

An die Capillare schloß sich oben ein kleines Gasvorratsgefäß an, weiter ein picein-gedichteter Schliff und das Quecksilber-Schwimmerventil, das zur Vakuum-Apparatur führte; Inhalt von der Marke bis zum Ventil: 17.0 ccm.

In den Apparat wurden 515.93 ccm (gasförmig, 0°, 760 mm; Volummessung bei 670 mm und 23.4°)  $B_2H_6$  gegeben. Diese Gasmenge entspricht 0.6374 g  $B_2H_6$ , wenn man als ccm-Gewicht den aus dem Molekulargewicht des  $B_2H_6$  berechneten Wert, 1.2354 mg, zugrunde legt. Experimentell hatten wir früher<sup>6)</sup> (129 ccm  $B_2H_6$ -Gas; Messung bei 17° und 406 mm) einen etwas höheren Wert, 1.250 mg, gefunden. Doch wurde jene Bestimmung ohne die bei genauesten Gasdichtebestimmungen erforderlichen Vorsichtsmaßregeln ausgeführt; auch kann das damals noch aus  $B_4H_{10}$  dargestellte  $B_2H_6$  höhere Borane enthalten haben. Es erscheint deshalb nicht angebracht, hier jenen höheren Dichtewert zu benutzen. Falls, was wahrscheinlich ist, die wirkliche Dichte des  $B_2H_6$ -Gases die theoretische etwas übersteigt, würden sich die Zahlen für die Flüssigkeitsdichte entsprechend vergrößern, für den Parachor verkleinern. Die Änderungen dürften sich höchstens auf 1% belaufen. Aus äußeren Gründen war es uns jetzt nicht möglich, eine genaue Bestimmung der Gasdichte vorzunehmen.

Versuchsergebnisse: A Temperatur in °C; B Volum des flüssigen  $B_2H_6$  in ccm; C Dampfdruck des  $B_2H_6$  bei der Temperatur A in mm; D Gewicht des  $B_2H_6$ -Dampfes in g; E Gewicht des flüssigen  $B_2H_6$  in g; F Dichte des flüssigen  $B_2H_6$  bei der Temperatur A; G dieselbe, berechnet nach der empirischen, für das Temperaturgebiet von —110° bis —90° geltenden Formel  $0.4371 + 1.0115 \cdot 10^{-3} (180.6 - T)$ .

	A	B	C	D	E	F	G
1.	—110.0	1.3870	260	0.0067	0.6307	0.4547	0.4547
2.	—109.5	1.3884	267	0.0069	0.6305	0.4541	0.4542
3.	—107.8	1.3916	298	0.0077	0.6297	0.4525	0.4525
4.	—105.6	1.3959	340	0.0088	0.6286	0.4503	0.4503
5.	—102.7	1.4013	416	0.0107	0.6267	0.4472	0.4473
6.	—100.9	1.4038	472	0.0122	0.6252	0.4454	0.4455
7.	— 98.1	1.4079	557	0.0144	0.6230	0.4425	0.4427
8.	— 96.7	1.4092	599	0.0154	0.6220	0.4414	0.4412
9.	— 94.5	1.4114	674	0.0174	0.6200	0.4393	0.4390
10.	— 92.6	1.4135	755	0.0195	0.6179	0.4371	0.4371

<sup>6)</sup> A. Stock u. E. Kuss, B. 56, 798 [1923].

Bestimmung der Oberflächenspannung und des Parachors.

Die Oberflächenspannung  $\gamma$  wurde nach H. Mills und P. L. Robinson<sup>7)</sup> aus der Differenz der Steighöhen der Flüssigkeit in Capillaren verschiedener Weite bestimmt:

$$\gamma = \frac{r \cdot r' \cdot g}{6(r-r')} \cdot (d_{fl} - d_g) \cdot [3(h' - h) - (r - r')];$$

$\gamma$  die Oberflächenspannung in dyn/cm,  $r$  und  $r'$  die Radien zweier in die Flüssigkeit tauchender Capillaren in cm,  $g$  der Umrechnungsfaktor von Gramm in dyn (980.6),  $d_{fl}$  die Dichte der Flüssigkeit in g/ccm,  $d_g$  die Dichte des darüberstehenden Dampfes in g/ccm,  $h$  und  $h'$  die Steighöhen der Flüssigkeit in den beiden Capillaren (nur die Differenzen  $h-h'$  kommen in Betracht und sind zu messen).

Wir benutzten drei 12 cm lange Capillaren (1, 2, 3) mit den Radien  $r_1 = 0.06225$ ,  $r_2 = 0.05000$ ,  $r_3 = 0.01752$  cm. Das flüssige  $B_2H_6$ , in das sie eintauchten, befand sich auf dem Boden eines 2 cm weiten, 25 cm langen Glasrohres, das mit einem Schliff an der Vakuum-Apparatur saß. In dieses Rohr ragte ein als Halter für die Capillaren dienendes, 8 mm weites, durch das obere Schliffstück geführtes Rohr hinein. Die oberen Enden der drei Capillaren waren daran angeschmolzen, so daß diese in senkrechter Stellung unverrückbar feststanden. Das innere Rohr trug oben ein Loch, durch welches das zu verflüssigende Gas ungehindert zuströmen konnte.

Wir bestimmten zunächst zur Erprobung der Apparatur die Oberflächenspannung und den bereits bekannten Parachor des Äthylens, das in seinen physikalischen Konstanten, Flüchtigkeit usw., große Ähnlichkeit mit  $B_2H_6$  hat. Dann kam das  $B_2H_6$  zur Untersuchung. Schließlich wiederholten wir bei unveränderter Apparatur die Bestimmung mit Äthylen, um uns zu überzeugen, daß die Oberfläche der Capillaren bei der Berührung mit dem  $B_2H_6$  unverändert geblieben war.  $B_2H_6$  zersetzt sich schon bei Zimmertemperatur, wenn auch sehr langsam. Immerhin hätte dieser Umstand bei der großen Empfindlichkeit der Oberflächenspannung gegenüber Verunreinigungen der Oberfläche stören können.

Der Parachor des Äthylens.

Tafel 1.

Messung	1	2	3	4	5
A	—107.0	—106.4	—99.3	—96.3	—91.9
B, a	2.6017	2.5730	2.4152	2.3529	2.2875
b	2.3397	2.3177	2.1825	2.1054	2.0735
C	629	652	979	1148	1433
D	0.0017	0.0018	0.0025	0.0029	0.0036
E	0.5740	0.5732	0.5634	0.5589	0.5521
F	0.5723	0.5714	0.5609	0.5560	0.5485
G, a	17.70	17.47	16.09	15.54	14.90
b	17.62	17.43	16.11	15.40	14.96
H, a	100.5	100.3	100.1	100.1	100.4
b	100.4	100.2	100.1	99.9	100.5

Mittel von H: 100.25.

Es bedeuten:

A die Temperatur in °C,

B, a die Differenz der Steighöhen in den Capillaren 1 und 3 ( $h_3-h_1$ ) in cm,

B, b die Differenz der Steighöhen in den Capillaren 2 und 3 ( $h_3-h_2$ ) in cm,

<sup>7)</sup> Journ. chem. Soc. London 1927, 1823.

- C den Dampfdruck des  $C_2H_4$  bei der Temperatur A in mm, berechnet nach  $\log p = -\frac{834.13}{T} + 1.75 \log T - 0.0083753 T + 5.32340$  (A. Stock, F. Henning u. E. Kuss, B. **54**, 1119 [1921]),
- D die Dampfdichte ( $d_g$ ) des  $C_2H_4$  bei der Temperatur A in g/ccm (berechnet nach  $p \cdot M/R \cdot T$ ),
- E die Dichte ( $d_l$ ) des flüssigen  $C_2H_4$  bei der Temperatur A in g/ccm nach O. Maass u. C. H. Wright, Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 1098 [1921]),
- F die Differenz von Flüssigkeits- und Dampfdichte,
- G, a die Oberflächenspannung  $\gamma$  des  $C_2H_4$  bei der Temperatur A in dyn/cm, berechnet mit B, a,
- G, b dieselbe, berechnet mit B, b,
- H, a den Parachor des  $C_2H_4$ , berechnet mit G, a,
- H, b den Parachor des  $C_2H_4$ , berechnet mit G, b.

Der für den Parachor von uns gefundene Mittelwert (100.25) stimmt noch etwas besser mit der berechneten Zahl (101.2) überein als der bisher im Schrifttum angeführte (99.5)<sup>8)</sup>. Die Brauchbarkeit der Apparatur war somit erwiesen.

#### Der Parachor des $B_2H_6$ .

Die Messungen erfolgten mit der unveränderten Apparatur, nachdem im Vakuum das  $C_2H_4$  heraus- und  $B_2H_6$  hineindestilliert war. Die Buchstabenbezeichnungen entsprechen Tafel 1.

Tafel 2.

Messung	1	2	3	4	5	6	7
A	—119.0	—118.6	—117.2	—116.0	—112.3	—111.8	—108.3
B, a	3.1103	3.1323	3.0773	3.0753	3.0087	3.0080	2.9421
B, b	2.8113	2.8328	2.8058	2.7907	2.7057	2.7325	2.6585
C	134	140	159	176	227	234	289
D	0.0004	0.0004	0.0005	0.0005	0.0006	0.0006	0.0008
E	0.4638	0.4634	0.4620	0.4601	0.4570	0.4565	0.4530
F	0.4634	0.4630	0.4615	0.4603	0.4564	0.4559	0.4522
G, a	17.15	17.25	16.90	16.84	16.33	16.31	15.82
G, b	17.16	17.28	17.06	16.92	16.26	16.41	15.83
H, a	121.6	121.9	121.6	121.8	122.0	122.0	122.1
H, b	121.6	121.9	121.9	122.0	121.8	122.2	122.1

  

Messung	8	9	10	11	12	13
A	—108.1	—105.9	—102.8	—94.8	—94.5	—92.1
B, a	2.9157	2.8997	2.7963	2.6405	2.6255	2.5878
B, b	2.6317	2.6075	2.5278	2.3975	2.3832	2.3508
C	293	335	413	662	674	780
D	0.0008	0.0009	0.0011	0.0016	0.0017	0.0019
E	0.4528	0.4505	0.4473	0.4395	0.4393	0.4366
F	0.4520	0.4496	0.4462	0.4379	0.4376	0.4347
G, a	15.67	15.51	14.84	13.74	13.66	13.37
G, b	15.67	15.44	14.85	13.82	13.73	13.45
H, a	121.9	122.2	121.8	121.8	121.6	121.8
H, b	121.9	122.1	121.8	121.9	121.8	122.0

Das Mittel aller 26 Parachor-Bestimmungen ist 121.9, bei der geringen Streuung der Einzelwerte von 121.6 bis 122.2.

<sup>8)</sup> S. Sugden, Journ. chem. Soc. London **125**, 1177 [1924].

Wiederholung der Bestimmung des Parachors des  $C_2H_4$ .

Sie erfolgte wieder mit der unveränderten, inzwischen nicht gereinigten Apparatur.

Tafel 3.

Messung	1	2	3	4	5
A	—100.8	—100.5	—97.9	—97.1	—96.1
B, a	2.3898	2.3875	2.3683	2.3387	2.3518
B, b	2.1700	2.1725	2.1610	2.1158	2.1207
C	902	917	1055	1101	1160
D	0.0024	0.0024	0.0027	0.0028	0.0029
E	0.5654	0.5649	0.5612	0.5600	0.5585
F	0.5630	0.5625	0.5585	0.5572	0.5556
G, a	15.98	15.95	15.71	15.48	15.52
G, b	16.07	16.08	15.88	15.87	15.86
H, a	99.6	99.6	99.9	99.8	100.1
H, b	99.7	99.8	100.2	99.8	100.1

Mittel von H: 99.9.

Dieser Parachorwert weicht nur unwesentlich von dem vorher erhaltenen (100.25) ab, ein Beweis, daß die Capillaren praktisch unverändert geblieben waren und daß die für die Oberflächenspannung des  $B_2H_6$  gefundenen Zahlen Vertrauen verdienen.

## Ergebnis.

Der von uns gefundene Parachor des  $B_2H_6$  (121.9) stimmt aufs beste mit dem Wert überein, den die dem  $B_2H_6$  von E. Wiberg zugeschriebene Struktur  $(B-H_2:B-H_2)H^+_2$  verlangt. Nach dieser Formel setzt sich der Parachor zusammen aus den Einzelparachoren für 2 B-Atome ( $2 \times 16.4$ ), 4 H-Atome ( $4 \times 17.1$ ), eine Doppelbindung (23.2) und 2 Elektrovalenzen ( $-2 \times 1.6$ ) und berechnet sich zu 121.2. Ist die Gasdichte des  $B_2H_6$  in Wirklichkeit etwas höher als die unseren Berechnungen zu Grunde gelegte theoretische (s. oben), so würden der Parachor noch etwas kleiner und die Übereinstimmung noch besser. Bei Benutzung des von uns experimentell gefundenen ccm-Gewichtes 1.250 mg erhält man statt 121.9 den Parachorwert 120.8.

Das Ergebnis ist eine weitere Stütze für die Wibergsche Auffassung. Einen Überblick über den heutigen Stand des Problems der Boranstruktur gibt die nachstehende Abhandlung.