

501. Egon Wiberg: Über den heutigen Stand des Borwasserstoff-Strukturproblems.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]
(Eingegangen am 28. Oktober 1936.)

Inhaltsübersicht.

- A. Reaktionsverlauf der Borwasserstoffbildung.
- B. Konstitution der Borwasserstoffe.
 - I. Literaturübersicht.
 - II. Konstitution der einfacheren Borwasserstoffe.
 - 1. Ableitung von Strukturformeln für B_2H_6 und B_4H_{10} .
 - 2. Beweise für die Struktur von B_2H_6 und B_4H_{10} .
 - a) Chemische Beweise.
 - α) Säurenatur von B_2H_6 und B_4H_{10} .
 - β) Ungesättigter Charakter von B_2H_6 und B_4H_{10} .
 - b) Physikalische Beweise.
 - α) Parachor.
 - β) Magnetismus.
 - γ) Dipolmoment.
 - δ) Ultraviolettabsorption.
 - III. Konstitution der höheren Borwasserstoffe.
- C. Zusammenfassung.

A) Reaktionsverlauf der Borwasserstoffbildung.

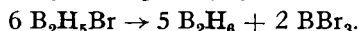
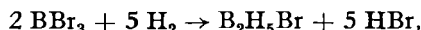
Borwasserstoffe lassen sich bis jetzt auf zwei Wegen darstellen. Der eine besteht in der Reaktion von Wasserstoff mit Borhalogenid in der Entladungsröhre^{18) 19) 39)} und führt zur Bildung von B_2H_6 :



Der andere bedient sich der Einwirkung verdünnter Säuren auf Metallboride^{1) 6) 13) 21) 28) 46)} und ergibt in der Hauptsache B_4H_{10} :

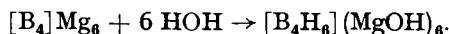


Über den Reaktionsmechanismus der ersteren Methode ist bis heute nur wenig bekannt. Als Zwischenstufe entsteht ein halogeniertes B_2H_6 des Typus B_2H_5X ^{18) 19) 39) 45)}, das sich unter Bildung von B_2H_6 und Borhalogenid disproportioniert^{5) 6)}:



Verbindungen des Typus BH_2X und BHX_2 treten bei der Reaktion nicht auf¹⁸⁾.

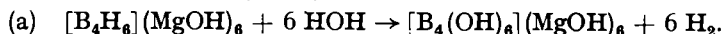
Besser aufgeklärt ist — am Beispiel des Magnesiumborids — der Reaktionsverlauf der Boridzersetzung. Das Magnesiumborid, das die Zusammensetzung Mg_3B_2 besitzt³²⁾ und in dessen Gitter, wie unten näher begründet werden soll, vorgebildete B_4 -Komplexe angenommen werden müssen, erfährt zunächst eine Hydrolyse zu einem basischen Magnesiumsalz:



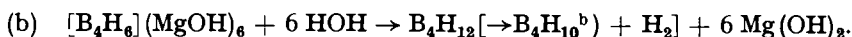
Dieses Salz kann als farblose, sehr wasserzersetzliche, Jod und Permanganat reduzierende Substanz aus der Reaktionslösung isoliert werden³⁷⁾ und entspricht nach Bildungsweise und Zusammensetzung der von R. Schwarz⁴⁾

⁴⁾ R. Schwarz u. E. Konrad, B. 55, 3242 [1922].

bei der analogen Silanbildung aus Magnesiumsilicid und verdünnten Säuren als Zwischenprodukt abgefaßten Verbindung $[\text{SiH}_2](\text{MgOH})_2$: $[\text{Si}]\text{Mg}_2 + 2 \text{HOH} \rightarrow [\text{SiH}_2](\text{MgOH})_2$. Es reagiert in zweierlei Richtung weiter^{31) 33) 36)}. Der weitaus größte Teil setzt sich mit Wasser unter Wasserstoff-Entwicklung und Ersatz von an B gebundenem H durch OH zu einem — ebenfalls isolierbaren³⁷⁾ — weißen, vollkommen wasserunlöslichen, Jod und Permanganat nicht mehr reduzierenden Hydroxyderivat um:

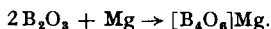


Ein kleinerer Teil unterliegt weiterer Hydrolyse unter Bildung von Borwasserstoff und dessen Hydrolyseprodukten:



Daß die basischen Magnesiumsalze die oben angegebenen Molekülgrößen besitzen, geht aus Molekulargewichtsbestimmungen hervor: Man kann der Verbindung $[\text{B}_4(\text{OH})_6](\text{MgOH})_6$ durch Behandeln mit konzentrierter Ammoniak-Lösung die zugrundeliegende Säure $\text{B}_4(\text{OH})_6\text{H}_6$ als Ammoniumsalz entziehen. Dieses Salz enthält nach der Gefrierpunktserniedrigung der wäßrigen Lösung vier Boratome je Molekül³⁸⁾.

Durch gelinde Einwirkung von Wasser auf Magnesiumborid entstehen somit Verbindungen der Molekülgröße B_4H_{10} und $\text{B}_4(\text{OH})_6\text{H}_6$. Daraus kann man schließen, daß — wie oben angenommen — im Magnesiumborid bereits B_4 -Komplexe vorgebildet sind. Hierfür spricht auch die Tatsache, daß die erste Stufe der Magnesiumborid-Bildung aus Magnesium und Boroxyd^{1) 6)} in einer Vereinigung zweier B_2O_3 -Moleküle zu einem B_4O_6 -Komplex besteht³⁴⁾:



Dem Erhitzungsprodukt läßt sich nämlich durch Ausziehen mit Wasser ein Magnesiumborid $[\text{B}_4\text{O}_6]\text{Mg}$ entziehen, welches — ebenso wie das aus der Lösung durch Zugabe von Kaliumhydroxyd auskrystallisierbare beständige Kaliumsalz $[\text{B}_4\text{O}_6]\text{K}_2$ — vier Boratome je Molekül enthält.

Die Bildung der bei der Borid-Zersetzung durch Säuren neben B_4H_{10} in sehr geringen Mengen als Nebenprodukt auftretenden höheren Borwasserstoffe⁶⁾ — B_5H_9 , B_6H_{10} und $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ — dürfte auf eine Art Crackprozeß (Spaltung des B_4H_{10} durch naszierenden Wasserstoff in kleinere Bruchstücke: $\text{B}_4^{\text{H}} \rightarrow \text{B}_1 + \text{B}_3$ bzw. $\text{B}_2 + \text{B}_2$ und Vereinigung dieser zu größeren Molekülen: $\text{B}_1 + \text{B}_4$ oder $\text{B}_2 + \text{B}_3 \rightarrow \text{B}_5$; $\text{B}_5 + \text{B}_5 \rightarrow \text{B}_{10}$; $\text{B}_3 + \text{B}_3 \rightarrow \text{B}_6$) zurückzuführen sein.

Ähnliche Prozesse spielen sich wohl auch bei der thermischen Zersetzung von B_4H_{10} ^{2) 3) 6) 7)} und von B_2H_6 ^{3) 6) 22) 40)}, der zur Zeit besten Darstellungsmethode²²⁾ für die übrigen Borwasserstoffe, ab.

B) Konstitution der Borwasserstoffe.

1) Literaturübersicht.

Die elektronentheoretische Formulierung der Borwasserstoffe bietet große Schwierigkeiten. Mit den gewöhnlichen Valenzvorstellungen kommt man hier nicht aus. Dies geht schon daraus hervor, daß z. B. beim einfachsten Borwasserstoff, dem B_2H_6 , mit $2 \times 3 + 6 = 12$ Elektronen ebenso viele Bindungen gedeutet werden müssen wie beim C_2H_6 , bei dem zwei Elektronen mehr, $2 \times 4 + 6 = 14$, zur Verfügung stehen. So kommt es, daß allen bisher aufgestellten Borwasserstoffformeln neue Hypothesen zugrunde liegen.

b) Eine Verbindung B_4H_{12} ist aus räumlichen Gründen nicht existenzfähig, da sie für zwei Boratome eine Überschreitung der maximalen Koordinationszahl 4 verlangt (vergl. S. 2822).

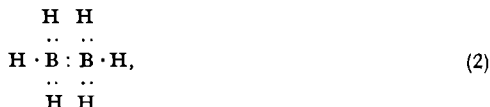
Man kann die zahlreichen Vorschläge zur Deutung der Borwasserstoffe in zwei große Gruppen gliedern. Bei der einen wird darauf verzichtet, allen an der Molekülbildung beteiligten Atomen abgeschlossene Außenelektronenschalen zuzuordnen (A); in der zweiten werden allen Atomen Edelgasschalen zugewiesen (B). Im folgenden seien die verschiedenen Anschauungen am Beispiel des B_2H_6 besprochen. Der Übersichtlichkeit halber werden dabei die von den Autoren oft recht verschieden und umständlich wiedergegebenen Modellbilder in eine einheitliche Schreibweise übertragen.

(A). Eine Reihe von Autoren sucht das Borwasserstoff-Strukturproblem durch die Annahme von Singlettbindungen im B_2H_6 -Molekül zu lösen. Der erste derartige Vorschlag stammt von J. D. M. Smith⁸⁰⁾ (1927) und von S. Sugden⁸¹⁾ (1927), die unabhängig voneinander die Formel



diskutierten. In ihr kommen zwar den beiden Boratomen Achterschalen zu, dagegen weisen vier der sechs Wasserstoffatome nur je ein Elektron, also keine Heliumschale, auf. Zur gleichen Lösung gelangte einige Jahre später M. Dunkel¹⁰¹⁾ (1930).

Die Formel steht insofern mit dem chemischen Verhalten von B_2H_6 nicht in Einklang, als sie vier lockerer gebundene Wasserstoffatome verlangt, während das Experiment nur zwei derartige Atome ergibt. Dem trägt eine Singlettformel von N. V. Sidgwick⁸⁶⁾ (1927) Rechnung:



nach der nur zwei Wasserstoffatome durch Singlettbindungen mit den Boratomen verknüpft sind und die Boratome dafür nur Siebener-Elektronenschalen aufweisen. Die Formel wurde später von L. Pauling¹⁰⁸⁾ (1931) und von R. S. Mulliken^{110) 111) 113) 116)} (1931/32/33/35) auf breiterer theoretischer Grundlage wieder aufgegriffen und soll auf S. 2834 näher diskutiert werden.

Eine weitere Singlettformel, bei der den Boratomen Elektronensextette zugewiesen werden, stammt von S. Sugden¹⁰⁰⁾ (1929):



In ihr weisen alle Wasserstoffatome Heliumschalen auf, was durch — wenig einleuchtende — Annahme einer Singlettbindung zwischen den beiden Boratomen und eines aus zwei Bor- und zwei Wasserstoffatomen bestehenden Vierer-Rings erreicht wird.

Bor-Elektronensextette liegen auch der Formel von A. F. Core⁸⁴⁾ (1927) zugrunde:



nach der die Verknüpfung der beiden Boratome durch Vermittlung zweier Wasserstoffatome erfolgt. Sie erinnert an eine 1921 von W. Dilthey⁸⁰⁾ ohne Berücksichtigung der Elektronen aufgestellte Formel:



geht aber insofern über diese Formel hinaus, als die Elektronen der beiden mittleren Wasserstoffatome der Anziehung beider Borkerne unterliegen sollen.

H. Henstock⁶⁶⁾ (1923) weist nur einem der beiden Boratome ein Elektronen-sextett zu:



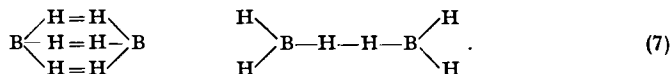
Da hierbei das eine Boratom zwei, das andere vier Wasserstoff-Elektronen aufnimmt, bindet jenes zwei, dieses vier Wasserstoffatome: BH_2-BH_4 . Ein Boratom wäre darnach koordinativ fünfwertig, wofür es sonst kein Beispiel gibt.

Eine von J. Böeseken^{66) 67) 74)} (1923) und von W. A. Wahl⁷⁵⁾ (1925) befürwortete Formulierung legt die gleiche Elektronenverteilung zugrunde, nimmt aber elektrovalente Bindung eines der sechs Wasserstoffatome an:

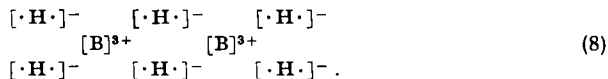


Nach dieser Formel wäre B_2H_6 als Säure einbasisch, während es in Wirklichkeit zwei-basisch ist.

Ganz abwegig und willkürlich sind zwei Formeln von F. H. Loring^{57) 68)} (1920) und J. Tutin¹¹⁵⁾ (1934), nach denen die Verknüpfung der beiden Boratome durch mehrwertigen Wasserstoff erfolgen soll:

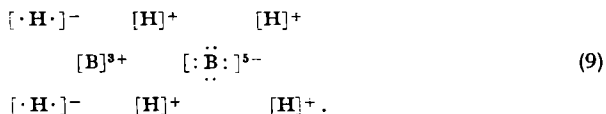


(B). Die Formulierungen der zweiten Gruppe suchen allen am Aufbau des Moleküls beteiligten Atomen abgeschlossene Edelgasschalen zuzuweisen. A. E. v. Arkel und J. H. de Boer⁷⁸⁾ (1924) erreichen dies durch Annahme eines heteropolaren Aufbaus von B_2H_6 . Sie nehmen an, daß bei der Bildung des Moleküls eine Abgabe der sechs Bor-Außenelektronen an die sechs Wasserstoffatome erfolgt, wodurch alle Atome die Elektronenkonfiguration des Heliums erlangen:



Die Formel stellt das heteropolare Gegenstück zur homöopolaren Formulierung (4) von Core dar.

Nach M. Ulmann⁷⁹⁾ (1927) treten auch „negative Borsysteme“ auf: Eines der beiden Boratome gibt zwei Elektronen an zwei Wasserstoffatome, das dritte an das andere Boratom ab, welches außerdem von den übrigen vier Wasserstoffatomen noch vier Elektronen unter Aufbau einer Neonschale empfängt:



Hier liegt das heteropolare Gegenstück zur Henstockschen Formulierung (5) vor.

Wie A. Stock⁸²⁾ (1927) und E. Müller⁸³⁾ (1927) gezeigt haben, wird diese Annahme eines salzartigen Aufbaus der Borwasserstoffe deren Eigenschaften in keiner Weise gerecht.

Eine andere Gruppe von Autoren sucht durch Heranziehung zweier K-Elektronen des Bors die für eine normale Formulierung des B_2H_6 fehlenden zwei Elektronen zu beschaffen. Der erste derartige Vorschlag stammt von E. D. Eastman⁶¹⁾ (1922) und — unabhängig hiervon — von R. Robinson⁶⁴⁾ (1922). Beide Autoren nehmen an, daß ein Boratom das K-Elektronenpaar (im folgenden durch \times bezeichnet) beisteuert, während das zweite K-Elektronenpaar (ξ) beim anderen Boratom verbleibt:



T. M. Lowry⁶⁵⁾ ⁶⁹⁾ ⁷¹⁾ (1922/23) pflichtete dieser Vorstellung bei; R. H. Fowler⁷⁰⁾ (1923) enthielt sich einer Stellungnahme.

Nach E. Müller⁷⁶⁾ ⁸⁰⁾ (1925) soll das zweite K-Elektronenpaar beiden Boratomen gemeinschaftlich angehören:



so daß jedes Bor seine abgeschlossene K-Schale besitzt.

J. Stark⁸⁴⁾ (1928) schlägt eine Formulierung vor, nach der je ein K-Elektron zur Bindung je eines Wasserstoffatoms dient:



W. Madelung⁸⁸⁾ (1929) nimmt an, daß durch ein K-Elektronenpaar die Bindung eines Wasserstoffatoms bewirkt wird:



W. Hellriegel⁹⁰⁾ (1929) sieht die Mitwirkung der K-Elektronen in einer nicht näher erläuterten „elektrostatisch-elektromagnetischen“ Bor-Bindung (\sim):



und kehrt damit zu einer schon 1921 von A. Benrath⁵⁸⁾ ⁶²⁾ benutzten Schreibweise zurück:



bei welcher der Punkt eine von den übrigen verschiedene Valenz darstellt.

Daß eine Valenzbetätigung von K-Elektronen schon aus energetischen Gründen abzulehnen ist, geht — worauf E. Wiberg⁹⁵⁾ (1929) hingewiesen hat — aus Berechnungen von R. H. Fowler über die zur Umwandlung von K- in L-Elektronen aufzuwendende Arbeit hervor.

G. N. Lewis¹¹²⁾ (1933) nimmt für das B_2H_6 eine Äthanstruktur an:



und umgeht die Schwierigkeit, daß in Wirklichkeit nur 12 statt 14 Bindungselektronen vorhanden sind, durch die Annahme, daß in einem gegebenen Zeitabschnitt jede Außen-elektronenbahn durchschnittlich nur $\frac{6}{7}$ der Zeit besetzt ist.

Eine ganz andere Lösung des Borwasserstoff-Strukturproblems, auf die im Kapitel II ausführlicher eingegangen wird, wurde 1928 vom Verfasser vorgeschlagen⁸⁶⁾ und in den folgenden Jahren ergänzt^{85) 86) 97) 102) 104) 105) 117) 118)} und durch neues experimentelles Material belegt und gestützt^{14) 15) 17) 25)}. Darnach besitzt B_2H_6 eine äthylenähnliche Elektronenkonfiguration mit einer Doppelbindung zwischen den beiden Boratomen:



Vier der sechs Wasserstoffatome des B_2H_6 werden durch die vier freien Elektronenpaare, also durch normale Kovalenzen, die beiden restlichen Protonen ionogen — jedoch innerhalb der Elektronenhülle des B_2H_4 -Anions — gebunden:



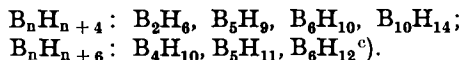
In der Folgezeit wurde diese — in der Coreschen Formel (4) schon leicht ange-deutete — Lösung noch von mehreren anderen Seiten empfohlen, nachdem zuvor bereits W. Hückel^{59) 80)} (1921), M. L. Huggins⁶³⁾ (1922) und namentlich J. A. Christiansen⁷⁹⁾ (1927) auf eine mögliche Äthylen-Ähnlichkeit des B_2H_6 hingewiesen hatten, ohne eine einleuchtende Aussage über die Verteilung der zwölf Elektronen auf die acht Atome des Diborans machen zu können. So stellten M. v. Stackelberg⁸⁷⁾ (1928) und F. Ephraim⁹²⁾ 1928) eine der Formulierung (16) ganz entsprechende und nur in der Sonderstellung der beiden Wasserstoffatome etwas abweichende Formel auf. G. Glockler⁹¹⁾ (1928) sprach sich für dieselbe Elektronenkonfiguration aus, ohne Vorschläge über die Bindung der Wasserstoffatome zu machen. F. Faltis¹⁰³⁾ (1930) legte sie der Ableitung seiner Borwasserstoff-Formeln zugrunde. A. F. Richter^{106) 107)} (1931) behandelte sie als Spezialfall einer „extramolekularen Konjugation“. G. Herzberg¹⁰⁹⁾ (1931) betonte im Rahmen theoretischer Betrachtungen die Analogie zwischen B_2H_6 und C_2H_4 , ohne näher auf die Bindung der Wasserstoffatome einzugehen.

II) Konstitution der einfacheren Borwasserstoffe.

1) Ableitung von Strukturformeln für B_2H_6 und B_4H_{10} .

Die Formeln der Borwasserstoffe (B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} , B_6H_{10} , B_6H_{12} , $B_{10}H_{14}$) erscheinen auf den ersten Blick recht merkwürdig und willkürlich, besonders wenn man sie mit den einfachen, leicht zu deutenden Formeln der Kohlenwasserstoffe vergleicht. Bei näherer Betrachtung ergeben sich aber auch hier Gesetzmäßigkeiten. Alle bisher bekannten Borwasserstoffe lassen

sich in zwei Gruppen von übereinstimmender allgemeiner Zusammensetzung gliedern:



Diese Gruppierung ist nicht nur eine formale; sie prägt sich auch in den Eigenschaften der Borwasserstoffe deutlich aus^{7) 11) 14)}:

Die Glieder der ersten Gruppe, die man zweckmäßig unter dem Namen Borane (Diboran, Pentaboran, Hexaboran, Dekaboran) zusammenfaßt, sind ziemlich haltbar, haben verhältnismäßig hohe Schmelzpunkte und bilden mit Ammoniak beständige Ammoniumsalze; diejenigen der zweiten — Hydroborane (Hydro-tetaboran, Hydro-pentaboran, Hydro-hexaboran) — zersetzen sich weit schneller, schmelzen erheblich niedriger, ihre Ammoniak-Verbindungen zerfallen schon bei Zimmertemperatur unter Wasserstoff-Entwicklung.

Die zunächst auffallende Tatsache, daß das einfachste Boran ein Di- und nicht ein Monoboran und das einfachste Hydroboran ein Tetra- und nicht ein Mono-, Di- oder Triboran ist, erklärt sich zwanglos aus der Koordinationszahl des Bors. Die maximale Koordinationszahl des Bors beträgt 4. Einem Monoboran der Reihe $B_n H_{n+4}$ käme aber die Formel BH_5 , einem Hydro-di- und -triboran der Gruppe $B_n H_{n+6}$ die Formel $B_2 H_8$ und $B_3 H_9$ zu, was in allen Fällen einer Überschreitung der maximalen Koordinationszahl 4 des Bors entspräche (BH_5 , $BH_4 \cdot BH_4$, $BH_4 \cdot BH_2 \cdot BH_3$). Erst ab $n = 2$ in der Reihe $B_n H_{n+4}$ und $n = 4$ in der Reihe $B_n H_{n+6}$ ist eine Formulierung mit koordinativ vierwertigem Bor möglich ($BH_3 \cdot BH_3$, $BH_3 \cdot BH_2 \cdot BH_2 \cdot BH_3$); $B_2 H_8$ und $B_4 H_{10}$ müssen daher die Anfangsglieder der beiden Reihen sein.

Experimentell gesicherte Strukturformeln lassen sich bis heute nur für diese beiden einfachsten Borwasserstoffe aufstellen. Bei den höheren Borwasserstoffen genügt das zur Zeit vorliegende experimentelle Material noch nicht, um eindeutige Aussagen zu ermöglichen. Auf sie soll daher am Schluß der Arbeit nur kurz eingegangen werden.

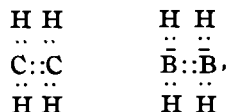
Die Konstitutionsformel des Diborans folgt am einfachsten aus einem Vergleich der Bor- mit der Kohlenstoff- und Stickstoffchemie. Das Boratom hat drei, das Kohlenstoffatom vier und das Stickstoffatom fünf Außenelektronen. Entsprechend diesen verschiedenen Elektronenzahlen sind die von den neutralen Atomen des Bors, Kohlenstoffs und Stickstoffs abgeleiteten Verbindungen formelmäßig nicht miteinander vergleichbar. Eine Vergleichsmöglichkeit ergibt sich erst dann, wenn man dem Kohlenstoff das negativ geladene Bor- und positiv geladene Stickstoffatom gegenüberstellt,

^{c)} Die Formel $B_6 H_{12}$ konnte wegen der großen Zersetzlichkeit des Borwasserstoffs bisher noch nicht sicher nachgewiesen werden. Da die Verbindung nach der Analyse auf ein B zwei H enthält und ihre große Zersetzlichkeit und ihr niedriger Schmelzpunkt die Zugehörigkeit zur Reihe $B_n H_{n+6}$ beweisen⁷⁾, muß die Zahl n der Boratome — gemäß der Beziehung $2n = n + 6$ — sechs je Molekül betragen. Die Molekulargewichtsbestimmung⁷⁾ ergab wegen des während der Messung bereits eintretenden Zerfalls der Verbindung unter Wasserstoff-Abspaltung und wegen der vorhandenen Beimengung von $B_5 H_9$ einen zu niedrigen Wert (im günstigsten Fall 65.2 statt 77.0) und führte dazu, der Substanz — unter Vorbehalt — die Formel $B_5 H_{10}$ zuzuweisen.

die beide wie der Kohlenstoff vier Außenelektronen aufweisen. In der Tat sind ja \bar{B} und \bar{N} wie C vierwertig. Dem Kohlenstoff-fluorid CF_4 entspricht beispielsweise das negativ geladene Fluorboronium $\bar{B}F_4$, dem Methan CH_4 das positiv geladene Ammonium NH_4^+ , der Kohlensäure H_2CO_3 das Borsäure-Anion $H_2\bar{B}O_3$ und Salpetersäure-Kation (Nitracidium-Ion) $H_2NO_3^+$.

B_2H_6 kann demnach nicht mit dem Äthan, C_2H_6 , verglichen werden, da letzterem nach dem eben Gesagten in der Borchemie nur ein zweifach negativ geladenes B_2H_6 , in der Stickstoffchemie ein zweifach positiv geladenes N_2H_6 entspricht; Ionen, die ja in Form etwa des Diboran-kaliums $[B_2H_6]K_2$ und Hydraziniumsulfats $[N_2H_6]SO_4$ in der Tat bekannt sind.

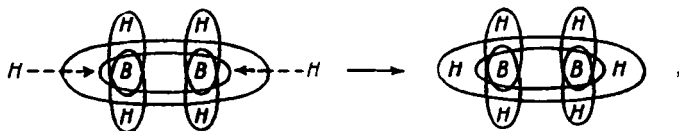
Das neutrale B_2H_6 -Molekül kann nur die Elektronenkonfiguration des Äthylens besitzen. Dem Äthylen C_2H_4 der Kohlenstoffchemie entspricht ja das $B_2H_4^{--}$ -Ion der Borchemie:



durch dessen zweifache negative Ladung dann die Bindung der beiden restlichen Protonen des B_2H_6 erfolgen kann:



Die beiden Protonen können sich dabei als elektronenlose Kerne nicht außerhalb der Elektronenhülle des zugehörigen B_2H_4 -Anions anordnen, da hier eine die Anziehung kompensierende Abstoßung fehlt, sondern müssen in diese Elektronenhülle hineingezogen werden, bis die abstoßende Kraft der positiven Borkerne wirksam wird. Die einleuchtendste Annahme ist eine Anordnung innerhalb des Bindungsbereiches eines der beiden Doppelbindungs-Elektronenpaare^{86) 117)}:



Abbild. 1.

da hierbei jedem der acht beteiligten Atome eine abgeschlossene Edelgaschale zukommt.

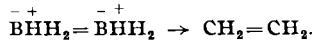
Eine Bindung dieser Art ist naturgemäß nur bei Protonen möglich. Daher kann bei Substitutionsreaktionen die B—B-Bindung nur so lange erhalten bleiben, als noch mindestens je ein Wasserstoffatom mit beiden Boratomen verbunden ist: B_2H_5Cl , $B_2H_4(OH)_2$, $B_2H_3(CH_3)_3$, $B_2H_2(CH_3)_4$. Weiterer Ersatz der Wasserstoffatome durch Substituenten muß zur Spaltung des Moleküls führen: BCl_3 , $B(OH)_3$, $B(CH_3)_3$.

Die so abgeleitete Formel (16) des Diborans kann in etwas gedrängterer, aber doch noch exakter Form wohl am besten als



geschrieben werden. Sie bringt zum Ausdruck, daß die beiden Boratome durch eine Doppelbindung miteinander verknüpft sind und daß das Molekül zwei ionogen — jedoch nicht in zweiter Sphäre — gebundene Wasserstoffatome enthält.

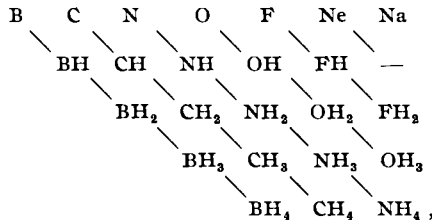
Man erkennt aus der Formel den nahen Zusammenhang zwischen Diboran und Äthylen. Gelänge es, die beiden locker gebundenen Protonen in die Borkerne überzuführen, so gingen letztere in Kohlenstoffkerne über, d. h. aus Diboran entstünde Äthylen:



Diboran und Äthylen sind also gewissermaßen Isomere, deren Moleküle sich in der Stellung zweier Protonen (beim Diboran in der Elektronenhülle, beim Äthylen im Atomkern) voneinander unterscheiden. Es ist interessant, daß diese verschiedenartige Anordnung der Protonen von nur geringem Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen und ihrer Derivate ist:

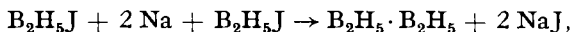
		Diboran	Äthylen
	Schmp.	107° abs.	104° abs.
	Sdp.	180° ..	171° ..
Monobrom-Derivat:	Sdp.	283° ..	289° ..
Dimethyl-Derivat:	Schmp.	123° ..	126° ..
	Sdp.	271° ..	267° ..
Trimethyl-Derivat:	Schmp.	150° ..	140° ..
	Sdp.	319° ..	311° ..
Tetramethyl-Derivat:	Sdp.	342° ..	345° ..

Die Analogie zwischen Äthylen und Diboran kann auch aus dem Grimmschen Hydridverschiebungssatz hergeleitet werden. Erweitert man diesen Satz auf das Bor:



so folgt, daß die BH₃-Gruppe wie das CH₂-Radikal einem Sauerstoffatom vergleichbar ist. Wie letzteres können BH₃ und CH₂ unter normalen Bedingungen nicht „atomar“, sondern nur in verdoppelter Form mit einer Doppelbindung im Molekül (O=O, CH₂=CH₂, BH₃=BH₃) existieren.

Die Strukturformel des B₄H₁₀ ergibt sich zwangsläufig aus der des B₂H₆, da B₄H₁₀ nach einer der Würtzschen Synthese der Kohlenstoffchemie entsprechenden Methode aus Diboran darstellbar ist¹⁰):

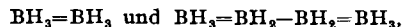


d. h. zweimal die Konstitution des Diborans in sich vereinigt. Sie lautet in der beim Diboran gewählten Schreibweise (17):



B_2H_6 und B_4H_{10} sind nach dieser Ableitung mehrbasische ungesättigte Säuren, und das Ziel der in den letzten Jahren ausgeführten Untersuchungen an Borwasserstoffen war dementsprechend der Nachweis der sauren und ungesättigten Natur von B_2H_6 und B_4H_{10} . Dieser Nachweis ist eindeutig geglückt. Sowohl auf chemischem wie auf physikalischem Wege konnten die obigen Strukturformeln (17) und (18), wie im folgenden näher auseinandergesetzt werden soll, experimentell bestätigt und erhärtet werden.

Erwähnt sei noch an dieser Stelle, daß in den Formeln (17) und (18) die ersten (1914) überhaupt für B_2H_6 und B_4H_{10} aufgestellten Formeln von M. W. Travers und R. C. Ray^{56) 72) 114)} wiederkehren:

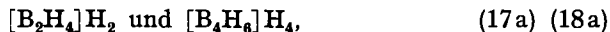


allerdings nunmehr elektronentheoretisch begründet und verfeinert.

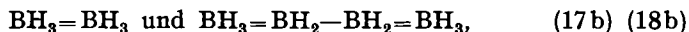
2) Beweise für die Struktur von B_2H_6 und B_4H_{10} .

a) Chemische Beweise.

Der übersichtlicheren Darstellung halber werden im folgenden an Stelle der — exakteren — Formeln (17) und (18) je zwei vereinfachte Schreibweisen gebraucht werden; und zwar die Formulierungen



wenn nur der saure Charakter, und die Formulierungen

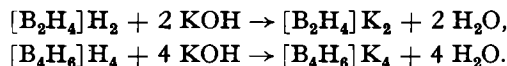


wenn nur die ungesättigte Natur der beiden Verbindungen zum Ausdruck gebracht werden soll.

α) Säurenatur von B_2H_6 und B_4H_{10} .

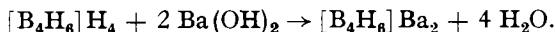
Ionogen gebundene Wasserstoffatome.

Zum Nachweis der Säurenatur und Basizität von B_2H_6 und B_4H_{10} ist die Salzbildung mit wäßrigen Alkalien wenig geeignet, da die Borwasserstoffe und ihre Derivate durchweg wasserempfindlich sind und Sekundärreaktionen daher schwer auszuschließen sind. Ein Arbeiten unter möglichstem Wasserausschluß ist zwecklos, da bei der Salzbildung selbst Wasser entsteht:

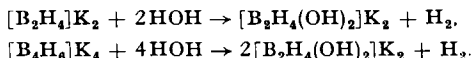


Immerhin gelingt es, wenn man rasch genug arbeitet, wenigstens beim B_4H_{10} , welches zum Unterschied vom außerordentlich wasserempfindlichen Diboran verhältnismäßig wasserbeständig ist, die obige Reaktionsgleichung experimentell zu beweisen: Bringt man überschüssiges B_4H_{10} mit einer gegebenen Menge einer wäßrigen Kalium- oder Natriumhydroxyd-Lösung zusammen, so treten — praktisch ohne Wasserstoff-Entwicklung, also ohne sekundäre Zersetzung — vier Mol. KOH bzw. NaOH je Mol. B_4H_{10} in Reaktion⁴⁾. Bei

Verwendung von Barytlauge werden entsprechend zwei Mol. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ je Mol. B_4H_{10} verbraucht⁴⁾:

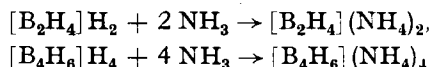


Beim Diboran erfolgt anschließend an die Salzbildung gleich eine Zersetzung des Primärprodukts durch Wasser unter Wasserstoff-Entwicklung zu „Hypoborat“; das gleiche Hypoborat entsteht im Falle des B_4H_{10} , wenn man der Reaktion mit KOH etwas mehr Zeit läßt:



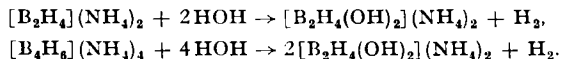
Näheres über die Hypoboratbildung s. S. 2831.

Weit besser geeignet für den Nachweis der Säurenatur von B_2H_6 und B_4H_{10} ist die Base Ammoniak, da hier die Salzbildung ohne Wasser-Austritt erfolgt. In diesem Falle gelingt es denn auch leicht, die Basizität der beiden Verbindungen quantitativ zu ermitteln: B_2H_6 nimmt maximal zwei Mol. Ammoniak je Mol. auf^{6) 8)}, erweist sich also der abgeleiteten Formel $[\text{B}_2\text{H}_4]\text{H}_2$ entsprechend als zweibasische Säure, B_4H_{10} reagiert der Formel $[\text{B}_4\text{H}_6]\text{H}_4$ gemäß als vierbasische Säure mit maximal vier Mol. NH_3 ^{6) 14)}:



(vergl. die ganz entsprechende Salzbildung der Borfluorwasserstoffsäure: $[\text{BF}_4]\text{H} + \text{NH}_3 \rightarrow [\text{BF}_4]\text{NH}_4$). Bei Einwirkung unzureichender Mengen Ammoniak entstehen saure Ammoniumsalze¹⁴⁾).

Auch die Ammoniumsalze werden durch Wasser unter Wasserstoff-Entwicklung zersetzt. Da ihre wäßrigen Lösungen die Eigenschaften von Hypoborat-Lösungen aufweisen^{6) 8)}, führt wohl die Reaktion wie bei den Alkalisalzen (vergl. oben) zur Bildung von Hypoborat:

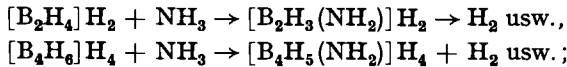


Daß die aus Borwasserstoff und Ammoniak entstehenden Verbindungen wirklich Ammoniumsalze und nicht etwa einfache Ammoniakate ($\text{B}_2\text{H}_6 \cdot 2 \text{NH}_3$, $\text{B}_4\text{H}_{10} \cdot 4 \text{NH}_3$) sind, geht zunächst schon rein äußerlich aus ihren Eigenschaften hervor: Es sind nichtflüchtige, weiße, wasserlösliche, recht beständige, feste Verbindungen, während beispielsweise die als wahres Ammoniakat aufzufassende Ammoniak-Verbindung des Bornmethyls¹⁾, $\text{B}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{NH}_3$, eine leichtflüchtige, benzol- und ätherlösliche, bei 56° schmelzende und 110° siedende, leicht in die Komponenten zerfallende Substanz darstellt. Bewiesen wird die Salznatur der Boran-Ammoniak-Verbindungen durch das Verhalten ihrer Lösungen in flüssigem Ammoniak (Wasser kann wegen seiner zersetzenden Wirkung nicht als Lösungsmittel verwendet werden) gegenüber dem elektrischen Strom. Die Lösungen leiten den Strom und werden hierbei durch ihn zersetzt^{14) 15) 17)}, während das erwähnte $\text{B}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{NH}_3$ in flüssigem Ammoniak als Nichtleiter auftritt¹⁷⁾.

Die Elektrolyse führt auf dem Wege über eine Entladung der NH_4^+ - und $\text{B}_2\text{H}_6^{--}$ ($\text{B}_4\text{H}_6^{----}$)-Ionen sowie anschließende Sekundärreaktionen zu

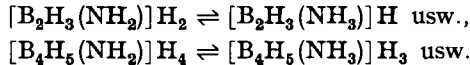
¹⁾ A. Stock u. F. Zeidler, B. 54, 531 [1921].

einem schrittweisen Ersatz der Wasserstoffatome des Anions durch NH_2 ¹⁴⁾ ¹⁵⁾ ¹⁷⁾:



nebenher läuft noch eine auf eine Zersetzung des Ammoniaks hinauskommende Reaktion¹⁶⁾ ¹⁷⁾. Der Vorgang der Aminierung erinnert an andere der Borwasserstoffchemie geläufige, ebenfalls unter Wasserstoff-Abspaltung verlaufende Substitutionen wie den Ersatz von H durch OH vermittelt Wassers oder den Ersatz von H durch Cl vermittelt Chlorwasserstoffs (vergl. S. 2831 ff.).

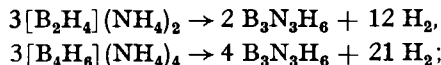
Die weißen, festen, nichtflüchtigen, von Wasser unter Bildung von Bor-säure, Ammoniak und Wasserstoff hydrolytisch zersetzten amino-substituierten Borwasserstoffe sind weniger sauer als die Borane selbst, da bei ihnen — vergl. die analogen Verhältnisse beim Glykokoll — die Möglichkeit zu innerer Salzbildung besteht¹⁷⁾:



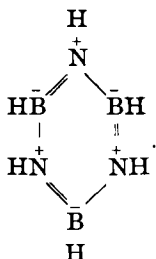
Daher nimmt die Leitfähigkeit der Lösungen von B_2H_6 und B_4H_{10} in flüssigem Ammoniak mit fortschreitender Elektrolyse ab, und die Lösungen hinterlassen beim Abdestillieren des Ammoniaks nicht mehr wie bei den Boranen Ammoniumsalze, sondern die freien Säuren.

Die Bildung von Ammoniumsalzen aus B_2H_6 (B_4H_{10}) und Ammoniak ist nicht nur ein Nachweis der Sonderstellung zweier (vierer) Wasserstoffatome an sich; sie beweist vielmehr zugleich, daß diese Wasserstoffatome — den abgeleiteten Strukturformeln entsprechend — nicht durch normale Kovalenzen mit dem Bor verknüpft sind: Die Fähigkeit zur Abgabe von Protonen an Ammoniak, d. h. zur Ammoniumsalz-Bildung, nimmt bei den Wasserstoff-Verbindungen der Elemente der ersten Reihe des Periodischen Systems vom Fluorwasserstoff zum Methan hin, also mit abnehmender Kernladungszahl des Zentralatoms, rasch ab. Fluorwasserstoff bildet in praktisch quantitativer Reaktion Ammoniumfluorid ($\text{HF} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{F}^-$); beim Wasser führt die entsprechende Umsetzung nur zu einem Gleichgewicht ($\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$); Ammoniak reagiert praktisch überhaupt nicht mehr unter Salzbildung, wie schon die geringe Eigenleitfähigkeit des flüssigen Ammoniaks zeigt (man kennt hier nur die Umkehrung der Salzbildung: $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{NH}_3$); und Methan verhält sich gegenüber Ammoniak vollkommen indifferent. Bei den im Periodischen System noch weiter links einzuordnenden Borwasserstoffen ist daher eine Abgabe normal kovalent an Bor gebundener Wasserstoffatome an Ammoniak ganz ausgeschlossen (wie dies ja in der Tat auch bei den kovalent gebundenen vier und sechs Wasserstoffatomen des B_2H_6 und B_4H_{10} experimentell beobachtet wird).

Bemerkenswert ist noch die thermische Zersetzung der Ammoniumsalze von B_2H_6 und B_4H_{10} . Sie führt unter anderem zur Bildung einer interessanten leichtflüchtigen, sehr beständigen — auch in Form von Methylderivaten darstellbaren⁴⁴⁾ — Substanz der Zusammensetzung $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ ⁹⁾ ¹⁴⁾:



einer Verbindung, der aller Wahrscheinlichkeit nach die Struktur eines Benzols zuzuweisen ist⁹⁾ ¹⁶⁾:

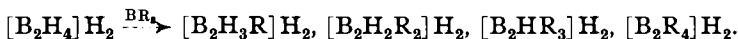


Die erste Stufe der $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ -Bildung besteht wahrscheinlich in einer Spaltung des Diboran-Ammoniumsalses — für die thermische Zersetzung des B_4H_{10} -Salzes gilt entsprechendes — zu $\text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3$: $\text{B}_2\text{H}_6 \cdot 2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3$. In Form des Methylderivates $\text{B}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{NH}_3$ ist diese Verbindung ja wohlbekannt ^{d)}. $\text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3$ spaltet bei der hohen Temperatur unter Bildung von $\text{BH}_2 \cdot \text{NH}_2$ Wasserstoff ab. $\text{BH}_2 \cdot \text{NH}_2$ kann gleichfalls als Methylderivat abgefangen werden ⁴⁴⁾, wenn man von Tetramethyl-diboran statt von Diboran ausgeht: $\text{B}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{BH}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_3 \rightarrow 2\text{B}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_2$. Weitere Wasserstoff-Abspaltung führt zu einer acetylenähnlichen Verbindung $\text{BH} \cdot \text{NH}$, die sich — vergl. die Polymerisation des Acetylens zu Benzol: $3\text{CH} \cdot \text{CH} \rightarrow (\text{CH} \cdot \text{CH})_3$ — zu $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ polymerisiert: $3\text{BH} \cdot \text{NH} \rightarrow (\text{BH} \cdot \text{NH})_3$.

Kovalent gebundene Wasserstoffatome.

Die unterschiedliche Bindung der Wasserstoffatome im B_2H_6 - und B_4H_{10} -Molekül kann auch von der Seite der „nichtsauren“, d. h. kovalent mit Bor verknüpften Wasserstoffatome her nachgewiesen werden.

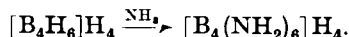
Durch Einwirkung von Bor-alkyl (Bor-methyl, Bor-äthyl, Bor-*n*-propyl) auf Diboran gelingt es beispielsweise, die nicht ionogen gebundenen Wasserstoffatome durch Alkylgruppen zu ersetzen ⁴²⁾ ⁴³⁾. Je nach der Menge des angewandten Bor-alkyls entsteht dabei das mono-, di-, tri- oder tetra-substituierte Produkt:



Wie groß man aber auch den Überschuß an Bor-alkyl wählt, es gelingt in Übereinstimmung mit der Formel $[\text{B}_2\text{H}_4]\text{H}_2$ nie, mehr als vier Wasserstoffatome des Diborans durch Alkylgruppen zu ersetzen. Daß die sauren Wasserstoffatome bei der Umsetzung unangegriffen bleiben, geht aus der Tatsache hervor, daß die Fähigkeit des Diborans zur Salzbildung mit Ammoniak bei der Alkylierung nicht verloren geht ⁴⁴⁾:

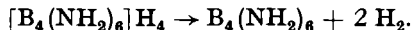


Die Einwirkung von Boralkyl auf B_4H_{10} ist bisher noch nicht untersucht worden. Hier läßt sich aber die Zahl der kovalent gebundenen Wasserstoffatome aus einer anderen Substitutionsreaktion, dem schon erwähnten Ersatz von H durch NH_2 , entnehmen: Es ist in Übereinstimmung mit der Formel $[\text{B}_4\text{H}_6]\text{H}_4$ nicht möglich, bei der Elektrolyse einer Lösung von Hydro-tetra-boran in flüssigem Ammoniak mehr als sechs Aminogruppen in das Molekül einzuführen ¹⁴⁾ ¹⁷⁾:



Treibt man durch entsprechende Erhöhung der Spannung die Elektrolyse nach Ersatz des sechsten Wasserstoffatoms noch weiter (das Aminoderivat

leitet als Säure — wenn auch nur schwach (innere Salzbildung!) — den Strom), so setzt nunmehr ein ganz anderer Vorgang ein; die restlichen vier Wasserstoffatome werden — unter gleichzeitiger Bildung von $B_4(NH_2)_6$, einer festen, farblosen, nichtflüchtigen, in flüssigem Ammoniak löslichen Substanz — als Wasserstoff an der Kathode entwickelt¹⁷⁾:

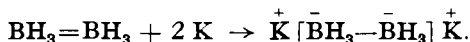


Die entsprechende Elektrolyse des Diborans wurde nicht in dieser Weise bis zu Ende durchgeführt, sondern zeitlicher Gründe halber (die Leitfähigkeit der Lösungen nimmt — wie bereits erwähnt und begründet — mit fortschreitender Elektrolyse ab) nach Ersatz von maximal $2\frac{1}{2} H$ durch NH_2 , entsprechend einem hälftigen Gemisch von $[B_2H_2(NH_2)_2]H_2$ und $[B_2H(NH_2)_3]H_2$, abgebrochen¹⁸⁾.

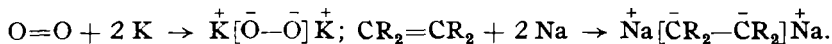
β) Ungesättigter Charakter von B_2H_6 und B_4H_{10} .

Anlagerung von Alkalimetallen.

Schüttelt man Diboran mit Natrium- oder Kaliumamalgam, so werden je Molekül zwei Atome Alkalimetall addiert^{6) 8) 20) 24)}:

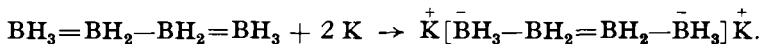


Die Reaktion entspricht in Übereinstimmung mit dem erweiterten Grimmischen Hydridverschiebungssatz (vergl. S. 2824) ganz der Umsetzung von Sauerstoff oder Äthylen — in Form seiner Derivate⁶⁾ — mit Alkalimetall:



An die Stelle der beiden einwertigen Alkalimetall-Atome kann auch ein zweiwertiges Calciumatom treten²⁴⁾.

B_4H_{10} nimmt — im Überschuß angewandt — wie die Derivate des Butadiens⁶⁾ gleichfalls zwei Atome Alkalimetall auf^{6) 14) 21) 24)}, wahrscheinlich in 1-4-Stellung der konjugierten Doppelbindung:



Bei Überschuß an Alkalimetall entstehen offenbar alkalimetall-reichere Verbindungen¹⁴⁾.

Daß es sich bei diesen Reaktionen wirklich um eine Anlagerung von Alkalimetall-Atomen und nicht etwa um eine Aufspaltung des Moleküls handelt (wie man sie bei Annahme einfacher Bindungen zwischen den Boratomen erwarten müßte: $BH_3 - BH_3 + 2 K \rightarrow 2[BH_3]K$), geht aus der später (S. 2835) zu besprechenden Molekulargewichtsbestimmung hervor. Auch zeigt schon die erhebliche Rückbildung von B_2H_6 und B_4H_{10} bei der Behandlung von $Me_2[B_2H_6]$ und $Me_2[B_4H_{10}]$ mit Halogenwasserstoff^{6) 14) 20) 24)}, daß die Borwasserstoffe bei der Reaktion mit Alkalimetall keine tiefer greifenden Veränderungen erfahren.

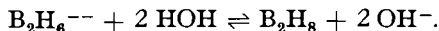
Die Eigenschaften der — festen, weißen, geruchlosen, leicht wasserlöslichen, nichtflüchtigen, an trockner Luft unverändert haltbaren — Alkalimetall-Verbindungen stehen mit den obigen Strukturformeln in Einklang, wie am Beispiel des eingehender untersuchten Diborankaliums gezeigt sei:

⁶⁾ W. Schlenk u. E. Bergmann, A. 463, 2, 98 [1928].

$K_2[B_2H_6]$ enthält keine ionogen gebundenen Wasserstoffatome mehr (durch die beiden Außenelektronen der Kaliumatome wird die Doppelbindung des Diboranmoleküls aufgerichtet: $B::B + 2\cdot \rightarrow :B:B:$, so daß nunmehr wie im analog gebauten Äthan — vergl. S. 2823 — alle sechs Wasserstoffatome kovalent gebunden werden können); daher ist die Verbindung nicht mehr wie das ursprüngliche Diboran imstande, mit Ammoniak ein Ammoniumsalz zu bilden²⁰⁾.

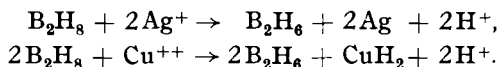
Die große Beständigkeit des Salzes im Vergleich zum Diboran — $K_2[B_2H_6]$ kann durch Erhitzen auf gegen 400° unzersetzt sublimiert werden²⁰⁾ — erklärt sich ebenfalls aus dem äthanartigen, stabilen Aufbau des $[B_2H_6]^{--}$ -Anions; sie beweist zugleich, daß die kovalente B-H- und B-B-Bindung beständig ist, die Instabilität der Borwasserstoffe also auf die besondere Bindung der ionogenen Wasserstoffatome zurückzuführen ist.

Als Salz einer starken Base und schwachen Säure (Borwasserstoff) unterliegt Diborankalium in wäßriger Lösung der Hydrolyse:

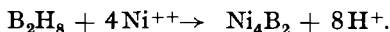


Daraus erklärt sich die alkalische Reaktion der Lösung^{6) 20)}. Die bei der Hydrolyse auftretende Wasserstoff-Entwicklung^{6) 8) 20)} ist auf den Zerfall des gleichzeitig gebildeten Borwasserstoffs B_2H_8 zurückzuführen, der — vergl. S. 2822 — wegen Überschreitung der Koordinationszahl 4 des Bors existenzunfähig ist und nach $B_2H_8 \rightarrow B_2H_6 + 2 H$ unter Bildung von Diboran zerfällt ($K_2[B_2H_6]$ beginnt an freier Luft nach Borwasserstoff zu riechen), welches dann (vergl. S. 2831) in der wäßrigen Lösung weitere Zersetzung erleidet. Da sich das Hydrolysegleichgewicht nur in dem Maße nach rechts verschiebt, als das B_2H_8 durch diesen Zerfall aus dem Gleichgewicht verschwindet, schreitet die Hydrolyse der wäßrigen Lösung verhältnismäßig langsam fort^{6) 20)}. Durch Vergrößerung und Verkleinerung der Hydroxylionen-Konzentration läßt sich die Gleichgewichtslage natürlich willkürlich beeinflussen; daher hängt die Geschwindigkeit der Zersetzung von $K_2[B_2H_6]$ in wäßriger Lösung in hohem Maße vom p_H der Lösung ab^{6) 20)}, indem steigende Basizität (Acidität) die Wasserstoff-Entwicklung verlangsamt (beschleunigt).

Die starken reduzierenden Eigenschaften⁶⁾ (Reduktion von Permanganat, Bildung von Metallen aus Metallsalz-Lösungen, Fällung von Kupferhydrid mit Kupfersalz) dürften auf das unbeständige B_2H_8 zurückzuführen sein:



Die Bildung von Nickelborid, Ni_2B , mit Nickelsalz^{6) 8)} wird am einfachsten als doppelte Umsetzung aufgefaßt:



Sie ist insofern bemerkenswert, als sie eine Umkehrung der Reaktion darstellt, die von Borid und Säure zu Borwasserstoff führt. Erwähnt sei in diesem

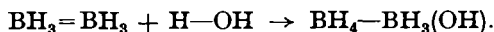
Zusammenhang, daß im Einklang mit der obigen Gleichung Nickelborid bei der Behandlung mit Säuren keinen Borwasserstoff liefert¹³⁾.

Erwähnenswert ist noch die thermische Zersetzung der Alkalimetall-Borane: Erwärmt man $K_2[B_4H_{10}]$ auf 170° , so spaltet es je Mol. ein Mol. Wasserstoff ab und geht in $K_2[B_4H_8]$ über^{21) 24)}. Die Natriumverbindung verhält sich ganz entsprechend²⁴⁾. Die so entstehenden Verbindungen $Me_2[B_4H_8]$ können als Anlagerungsprodukte von Alkalimetall an den — bis jetzt noch nicht aufgefundenen — Borwasserstoff B_4H_8 der beständigeren Reihe B_nH_{n+4} betrachtet werden. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß auch das Ammoniumsalz des B_4H_{10} (S. 2826) das Bestreben zeigt, in ein Derivat dieses Borwasserstoffs B_4H_8 überzugehen, indem es schon bei Zimmertemperatur rasch ein Mol. Wasserstoff je Mol. Salz verliert¹⁴⁾. Bei höherem Erhitzen (450°) spalten die Verbindungen $Me_2[B_4H_8]$ weiteren Wasserstoff ab, wobei über die beständige Zwischenstufe $Me_2[B_4H_6]$ hinweg als Endprodukt $Me_2[B_4H_4]$ zu entstehen scheint^{21) 24)}. Die gleiche Verbindung $Me_2[B_4H_4]$ entsteht — unter gleichzeitiger Abspaltung zweier Atome Alkalimetall je Mol. $Me_2[B_4H_4]$ — beim Erhitzen von $Me_2[B_2H_6]$ auf 450° ^{20) 24)}. Wahrscheinlich tritt als Zwischenstufe die Alkalimetall-Verbindung des B_4H_{10} auf, die dann wie oben Wasserstoff abgibt: $2Me_2[B_2H_6] \xrightarrow{-H_2} Me_4[B_4H_{10}] \rightarrow 2Me + Me_2[B_4H_{10}] \xrightarrow{-3H_2} Me_2[B_4H_4]$.

Reaktion mit Wasser und Halogenwasserstoff.

Der ungesättigte Charakter der Borwasserstoffe deutet auch zwanglos ihre unter Wasserstoff-Entwicklung und Ersatz von H durch OH erfolgende Zersetzung durch Wasser^{1) 2)}.

Lagert sich an die Doppelbindung z. B. des Diborans Wasser an, so kann die entstehende Verbindung nicht existenzfähig sein, da beide Boratome die Koordinationszahl 5 aufweisen:

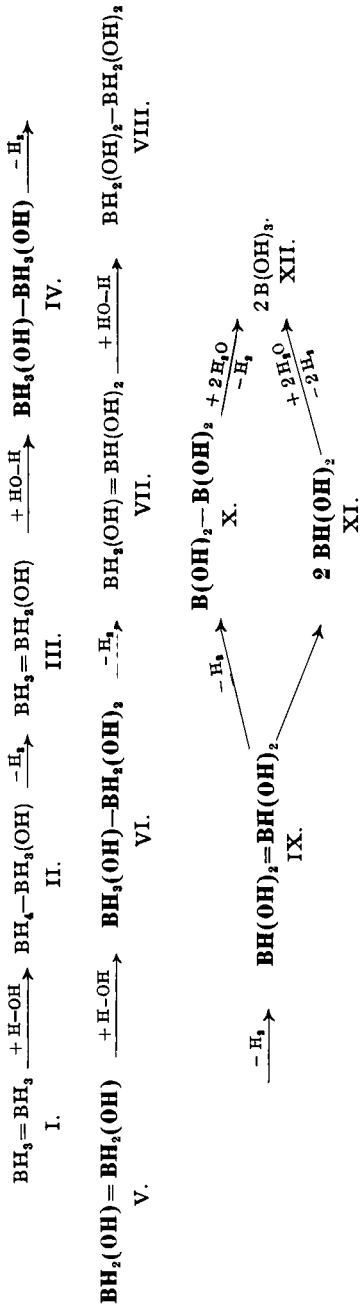


Sie stabilisiert sich daher durch Abspaltung von Wasserstoff:



Insgesamt hat damit unter Wasserstoff-Entwicklung Substitution eines H des Diborans durch OH stattgefunden. An die rückgebildete Doppelbindung lagert sich von neuem Wasser an und so fort, bis als Endprodukt Borsäure entsteht: $B_2H_6 + 6HOH \rightarrow 2B(OH)_3 + 6H_2$. Entsprechendes gilt für das aus zwei Diboranmolekülen aufgebaute Hydro-tetraboran B_4H_{10} .

Bis zum Ersatz des letzten (vierten) kovalent gebundenen Diboran-Wasserstoffatoms kann die Einwirkung von Wasser nach obigem Schema erfolgen; von hier ab muß — vergl. die analogen Verhältnisse bei der Elektrolyse von B_4H_{10} in flüssigem Ammoniak — ein anderer Reaktionsverlauf angenommen werden. Legt man alle bisher vorliegenden experimentellen Ergebnisse zugrunde, so ergibt sich folgendes Gesamtschema der Zersetzung durch Wasser; alle bis heute isolierten oder in Lösung nachgewiesenen Zwischenstufen sind hierin durch **fetteren Druck** hervorgehoben:



Die Verbindung $\text{BH}_3(\text{OH})-\text{BH}_3(\text{OH})$ (IV), die wie B_2H_6 eine zweibasische Säure („Hypoborsäure“) ist und wegen Überschreitung der Koordinationszahl 4 des Bors in freier Form nicht existieren kann, läßt sich in stark alkalischer Lösung als — weißes, nichtflüchtiges, festes, leicht wasserlösliches, bei Ausschluß von Feuchtigkeit unbegrenzt haltbares — Kaliumsalz („Hypoborat“) $\text{K}[\text{BH}_2(\text{OH})-\text{BH}_3(\text{OH})\text{K}]$ abfangen⁴⁰⁾. Das Salz, für dessen hier angenommene Molekulargröße das Ergebnis magnetischer Messungen (vergl. S. 2835) spricht, ist ein Dihydroxo-Derivat des auf S. 2829 beschriebenen Diborankaliums $\text{K}[\text{BH}_3-\text{BH}_3]\text{K}$ und besitzt daher ganz entsprechende und wie dort zu deutende Eigenschaften: Hitzebeständigkeit, alkalische Reaktion der wäßrigen Lösung (Fällung von Hydroxyden aus Magnesium-, Calcium-, Barium-, Zink-, Aluminium- und Mangansalzlösungen), allmähliche Zersetzung der Lösung unter Wasserstoff-Entwicklung, Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit vom pH (große Beständigkeit der Verbindung in alkalischer Lösung, augenblickliche Zersetzung in saurem Medium), reduzierende Eigenschaften (Bildung der freien Elemente aus Silber-, Quecksilber-, Arsen-, Antimon- und Wismutsalz-, von Kupferhydrid aus Kupfersulfat-Lösung), Nickelboridbildung mit Nickelsalz. Die Verbindung kann auch als Zwischenprodukt bei der Hydrolyse von $\text{K}_2[\text{B}_2\text{H}_6]$ gefaßt werden⁴⁰⁾, da hierbei — wie früher (vergl. S. 2830) auseinandergesetzt — Diboran in Freiheit gesetzt wird, das dann mit Wasser in oben beschriebener Weise reagiert. Außer mit Kalium bildet die Hypoborsäure auch mit Natrium, Magnesium und Barium Hypoborate⁴⁾.

Das um zwei Wasserstoffatome je Molekül ärmere Dihydroxo-diboran $\text{BH}_2(\text{OH}) = \text{BH}_2(\text{OH})$ (V) kann wie die vorhergehende Zwischenstufe als — farbloses, wohlkristallisiertes, leicht wasserlösliches, an trockener reiner Luft beständiges — Kaliumsalz, $\text{K}[\text{BH}(\text{OH})_2 = \text{BH}(\text{OH})_2]\text{K}$, isoliert werden⁴⁵⁾. Es entspricht in seinem Aufbau dem Ammoniumsalz des Diborans, $\text{NH}_4[\text{BH}_2 = \text{BH}_2]\text{NH}_4$ (vergl. S. 2826), und schließt sich chemisch wie dieses dem Diborankalium und Kaliumhypoborat an: alkalische und reduzierende Eigenschaften der wäßrigen Lösung, allmähliche Selbstzersetzung der letzteren unter Wasserstoff-Entwicklung beim Stehen. Seine Molekulargröße folgt aus Messungen der Äqui-

valentleitfähigkeit in wäßriger Lösung. Man gewinnt das Salz am einfachsten durch Behandeln von Magnesiumborid mit verd. Kalilauge³⁶⁾. Auch beim Ausziehen von Magnesiumborid mit Wasser läßt sich die — durch hydrolytische Zersetzung des primär in Freiheit gesetzten Borwasserstoffs gebildete — Zwischenstufe des Dihydroxo-diborans in der wäßrigen Lösung als Magnesiumsalz nachweisen^{31) 33)}.

In der gleichen wäßrigen Lösung findet sich auch das Magnesiumsalz einer um ein Wassermolekül reicheren Verbindung: $H_6B_2O_2 \cdot H_2O$ ³¹⁾. Hier dürfte es sich um das Salz des im obigen Schema nächsten Hydrolysenproduktes, $BH_3(OH)-BH_2(OH)_2$ (VI), handeln.

Beim Ansäuern des Dihydroxo-diboran-kaliums werden augenblicklich zwei Mol. Wasserstoff je Mol. $K[BH(OH)=BH(OH)]K$ in Freiheit gesetzt³⁵⁾. Das entspricht wohl einem Ersatz der beiden letzten noch vorhandenen kovalent gebundenen Wasserstoffatome durch OH: $[B_2H_2(OH)_2]H_2 \xrightarrow[-2H_2]{+2HOH}$ $[B_2(OH)_4]H_2$ (IX).

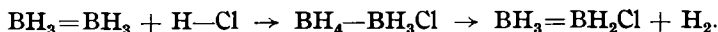
Auch diese so nachweisbare Zwischenstufe ist leicht oxydierbar und wandelt sich, wie aus einer Bestimmung des Jodverbrauchs bei der Oxydation hervorgeht³⁵⁾, zunächst in die verhältnismäßig beständige Oxydationsstufe eines Boroxyds B_2O_3 , wahrscheinlich eine Verbindung $B_2(OH)_4$, um: $[B_2(OH)_4]H_2 \xrightarrow[-2HJ]{+J_2}$ $B_2(OH)_4$ (X). Dieses $B_2(OH)_4$ kann auch durch Erhitzen von Dihydroxo-diboran ($H_6B_2O_2 \rightarrow B_2O_3 + 3H_2$) und Auflösen des dabei verbleibenden Rückstandes in Wasser ($B_2O_3 + 2H_2O \rightarrow B_2(OH)_4$) gewonnen werden und enthält nach der Gefrierpunktserniedrigung der wäßrigen Lösung in Übereinstimmung mit der hier angemommenen Formel zwei Boratome je Molekül³¹⁾. Weiterhin entsteht es bei der Hydrolyse von B_2Cl_4 ^{f)} sowie in Form seines Kaliumsalzes, $[B_2(OH)_2O_2]K_2$, wahrscheinlich bei der Hydrolyse von $[B_2H_6]K_2$ in alkalischer Lösung, da hier nach Entwicklung von sechs Mol. Wasserstoff je Mol. Diborankalium die Gasentwicklung praktisch zu Ende kommt²⁰⁾: $[B_2H_6]K_2 + 4H_2O \rightarrow [B_2(OH)_2O_2]K_2 + 6H_2$. Mit Magnesiumhydroxyd bildet $B_2(OH)_4$ in wäßriger Lösung ein Magnesiumsalz der Zusammensetzung $[B_2(OH)_3O]_2Mg$ ²¹⁾. Bei weiterer Oxydation geht es in Borsäure (XII) über^{f) 20) 31) 33) 35)}.

Verwendet man zur Reaktion mit Diboran nicht Wasser, sondern methyl-substituiertes Wasser, Methylalkohol, so läßt sich als Zwischenstufe der Einwirkung eine — in reversibler Reaktion nach $6BH(OR)_2 \rightleftharpoons B_2H_6 + 4B(OR)_3$ leicht wieder zerfallende — Verbindung $BH(OCH_3)_2$ isolieren⁴¹⁾. Vielleicht spielt die zugrundeliegende Säure $BH(OH)_2$ (XI) ebenfalls eine Rolle als Zwischenprodukt bei der Zersetzung von Diboran durch Wasser.

Für die Isolierung der einzelnen vorstehend beschriebenen Zwischenstufen scheint die Einhaltung bestimmter p_{H^+} -Werte von großer Wichtigkeit zu sein. So ist z. B. die Verbindung $B_2(OH)_4$ in Anwesenheit eines Überschusses an Alkali oder Säure sehr beständig, während sie in annähernd neutraler Lösung durch Luft — auch in der Kälte — leicht oxydiert wird³³⁾.

Über den Reaktionsverlauf der entsprechenden Zersetzung von B_4H_{10} durch Wasser ist bis heute nur wenig Sicheres bekannt. Offenbar führt die Einwirkung zu einer Spaltung des Moleküls in zwei Diboran-Derivate, da aus alkalischer Lösung das gleiche Hypoborat $K[BH_3(OH)-BH_3(OH)]K$ wie beim Diboran isoliert werden kann⁴⁾.

Die unter Wasserstoff-Entwicklung und Ersatz von H durch Halogen erfolgende Reaktion von B_2H_6 und B_4H_{10} mit Halogenwasserstoff^{8) 10) 14)} kann in gleicher Weise wie die Umsetzung mit Wasser als Anlagerung an die Doppelbindung und anschließende Wasserstoff-Abspaltung wegen Überschreitung der Koordinationszahl 4 des Bors gedeutet werden:



Die — in der Kohlenwasserstoffchemie naturgemäß unbekannt — Substitutionsreaktion verliert bei dieser Betrachtungsweise an Merkwürdigkeit.

f) A. Stock, A. Brandt u. H. Fischer, B. 58, 643 [1925].

Die entsprechende Anlagerung von Halogenwasserstoff an ungesättigte Kohlenwasserstoffe führt nicht zur Abspaltung von Wasserstoff und damit zu einem Substitutionsvorgang, weil hier die Anlagerung keine Überschreitung der maximalen Koordinationszahl 4 bedingt: $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}-\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$. Eine Substitution von Wasserstoffatomen gesättigter Kohlenwasserstoffe andererseits ist nicht durchführbar, da die Abwesenheit einer Doppelbindung die notwendige Vorstufe der Substitution, die Anlagerung von Halogenwasserstoff, ausschließt.

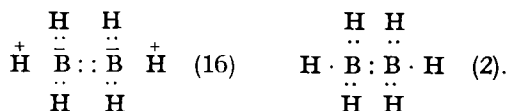
Verwendet man bei der Umsetzung mit Borwasserstoff einen Überschuß an Halogenwasserstoff, so kann weitere Anlagerung von Halogenwasserstoff an die rückgebildete Doppelbindung des Mono-Substitutionsproduktes und damit neue Substitution erfolgen. Als Endprodukt entsteht Borhalogenid ^{6) 10) 14)}.

Die Unbeständigkeit der Substitutionsprodukte nimmt mit steigendem Halogengehalt zu. Schon die Isolierung der Monohalogen-diborane — in reinem Zustand sind bisher bekannt: $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ⁴⁵⁾, $\text{B}_2\text{H}_5\text{Br}$ ^{6) 39)} und $\text{B}_2\text{H}_5\text{J}$ ¹⁰⁾ — bereitet große Schwierigkeiten. Sie disproportionieren sich leicht unter Bildung von Diboran und Borhalogenid^{5) 6) 39)}: $6\text{B}_2\text{H}_5\text{X} \rightleftharpoons 5\text{B}_2\text{H}_6 + 2\text{BX}_3$; umgekehrt entstehen sie auch wieder aus letzteren^{18) 39)}, da es sich bei der Disproportionierung um ein — ganz zugunsten der rechten Seite liegendes¹⁸⁾ — Gleichgewicht handelt. Auch andere Substitutionsprodukte des Diborans zeigen diese Neigung zur Disproportionierung, so die Methyl-⁴²⁾ und Hydroxyl⁸⁾-Derivate.

Halogenverbindungen des Typus $\text{B}_2\text{H}_4\text{X}_2$, $\text{B}_2\text{H}_3\text{X}_3$ usw. sind zwar noch nachweisbar, aber wegen ihrer großen Unbeständigkeit nicht mehr zu isolieren⁵⁾. Durch Salzbildung mit Ammoniak oder Anlagerung von Alkalimetall, d. h. Beseitigung der ionogenen Wasserstoffbindung, wird ihre Stabilität (vergl. hierzu S. 2830) erhöht. So ist beispielsweise die Verbindung $\text{B}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ in Form ihres — durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf $[\text{B}_2\text{H}_4](\text{NH}_4)_2$ darstellbaren⁸⁾ — Ammoniumsalzes $[\text{B}_2\text{H}_4\text{Cl}_2](\text{NH}_4)_2$ und die Verbindung $\text{B}_2\text{H}_2\text{Br}_4$ in Form ihres — durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Diborankalium gewinnbaren²⁰⁾ — Kalium-Additionsproduktes $[\text{B}_2\text{H}_2\text{Br}_4]\text{K}_2$ recht beständig. Entsprechendes gilt auch von anderen Substitutionsprodukten des Diborans: die Stabilität der Methyl-diborane wird durch Ammoniumsalz-Bildung gesteigert⁴⁴⁾, die in freier Form nicht isolierbaren Hydroxylderivate des Diborans sind — vergl. S. 2832 — in Form von Alkalisalzen darstellbar^{4) 20) 35)}.

b) Physikalische Beweise.

Die im vorstehenden Kapitel a) zusammengestellten chemischen Beweise sprechen eindeutig für den sauren und ungesättigten Charakter von B_2H_6 und B_4H_{10} . Sie genügen aber noch nicht, um beispielsweise zwischen der hier abgeleiteten Formel des Diborans (16) und der von Sidgwick-Pauling-Mulliken vertretenen Formulierung (2) — für die Konstitution des B_4H_{10} gilt ganz Entsprechendes — zu entscheiden:



Denn auch letztere nimmt eine losere Bindung zweier Wasserstoffatome (Singlett-Bindung) und einen ungesättigten Charakter („halbauferichtete“ Doppelbindung) des Diborans an. Die erwünschte Entscheidung konnte nur auf physikalischem Wege erreicht werden. Bestimmt wurden bisher der Parachor (α), der Magnetismus (β) und das elektrische Dipolmoment (γ) von Diboran. In allen drei Fällen sprach das Ergebnis für Formel (16) und gegen Formel (2). Auch die Messung der Ultraviolett-Absorption (δ), die eine Analogie zwischen Diboran und Äthylen und nicht Diboran und Äthan ergab, lieferte eine Stütze für Formel (16).

α) Parachor.

Nach Formulierung (16) baut sich Diboran aus einem Anion $[\text{BH}_2 = \text{BH}_2]^{--}$ und zwei Protonen H^+ auf. Der Parachor für das Anion $[\text{BH}_2 = \text{BH}_2]^{--}$ errechnet sich als Summe der Einzelparachore für zwei Bor- und vier Wasserstoffatome sowie eine Doppelbindung zu $2 \times 16.4 + 4 \times 17.1 + 23.2 = 124.4$. Die elektronenlosen Protonen haben praktisch kein Volumen, so daß für sie kein Parachorwert einzusetzen ist. Bei ihrer Einordnung in die Elektronenhülle des B_2H_4 -Anions bedingen sie infolge ihrer positiven Ladung eine Volumen-Verminderung des letzteren, entsprechend einer Parachor-Verminderung um 1.6 Einheiten je Elektrovalenz. Der berechnete Parachor für Formel (16) des Diborans beträgt damit $124.4 - 2 \times 1.6 = 121.2$.

Für Formulierung (2) errechnet sich der Parachor als Summe der Einzelparachore zweier Boratome (16.4), vierer Wasserstoffatome mit Heliumschale (17.1), zweier Wasserstoffatome mit Einelektronenschale (<17.1) und zwei semipolare Singlett-Bindungen (-12.4) zu $2 \times 16.4 + 4 \times 17.1 + 2 \times <17.1 - 2 \times 12.4 = <110.6$.

Das Experiment²⁵⁾ ergibt den Wert **121.9** und entscheidet damit für Formel (16) und gegen Formel (2).

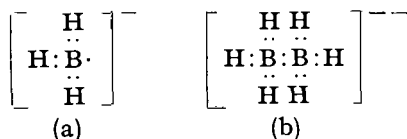
Auch die übrigen — schon aus chemischen Gründen abzulehnenden — kovalenten Diboran-Formeln der Literatur (vergl. S. 2817 ff.) lassen sich auf Grund der Parachor-Bestimmung ausschließen. So entspricht der Smith-Sugden-Dunkelschen Formulierung (1) ein Parachorwert von $2 \times 16.4 + 2 \times 17.1 + 4 \times <17.1 + 23.2 - 4 \times 12.4 = <109.0$, der Sugdenschen Formel (3) und Coreschen Formulierung (4) ein solcher von $2 \times 16.4 + 6 \times 17.1 - 4 \times 11.6 = 89.0$ (ohne Berücksichtigung des Singlett-Vierer-Rings), der Formel von Henstock (5) ein Wert $2 \times 16.4 + 4 \times 17.1 + 2 \times <17.1 - 2 \times 12.4 = <110.6$ und der Formel von Böeseken-Wahl (6) ein Parachor von $2 \times 16.4 + 5 \times 17.1 - 1.6 = 116.7$. Die auf die K-Elektronen des Bors zurückgreifenden Formeln (10), (11), (12), (13), (14) verlangen, falls man auch hier den normalen Borwert einsetzt, einen Parachor von $2 \times 16.4 + 6 \times 17.1 = 195.4$. Der gleiche Wert dürfte für die Lewissche Formel (15) gelten.

β) Magnetismus.

Formel (2) des Diborans weist zwei magnetisch unkompenzierte Elektronen auf. B_2H_4 sollte darnach paramagnetisch sein. In Formel (16) dagegen besitzen alle an der Molekülbildung beteiligten Atome abgeschlossene Edelgasschalen, was Diamagnetismus bedingt. Das Experiment zeigt, daß Diboran diamagnetisch ist^{42) 47) 48)}, und stützt somit Formel (16).

In diesem Zusammenhang sei auch auf magnetische Messungen am Diborankalium und Dihydroxo-diboran-kalium eingegangen. Sie wurden mit dem Ziele ausgeführt (vergl. S. 2829), zu entscheiden, ob den beiden Verbindungen die einfache Formel $\text{K}[\text{BH}_3]$ und $\text{K}[\text{BH}_2(\text{OH})]$ oder die verdoppelte

Formel $K_2[B_2H_6]$ und $K_2[B_2H_4(OH)_2]$ zukommt. Eine direkte Molekulargewichtsbestimmung in Lösung war nicht durchführbar, da sich kein Lösungsmittel fand, das beide Salze unzersetzt löste. Die Ermittlung des Magnetismus bot hier die gewünschte Möglichkeit einer Entscheidung. Ein $[BH_3]^-$ -Ion (für das Hydroxylderivat $[BH_2(OH)]^-$ gilt ganz entsprechendes) besitzt, wie Elektronenformel (a) zeigt, ein magnetisch unkompenziertes Elektron. Es muß daher — wenn kein Bahnmoment vorhanden ist — wie die entsprechend



gebauten Radikale mit dreiwertigem Kohlenstoff einen dem Spinnmoment eines Elektrons entsprechenden Paramagnetismus, d. h. ein magnetisches Moment von 1.73 Bohrschen Magnetonen aufweisen. Ein $[B_2H_6]^{--}$ -Ion (b) dagegen kann ebensowenig wie das analog gebaute C_2H_6 -Molekül ein magnetisches Moment besitzen, da hier eine Atombindung zwischen den beiden Boratomen besteht, bei welcher die Spinnmomente antiparallel stehen und sich daher aufheben. Hier ist demnach Diamagnetismus zu erwarten, und zwar muß die molare diamagnetische Suszeptibilität etwas höher als -31×10^{-6} (der Wert für C_2H_6) sein.

Aus der experimentellen Messung⁴⁹⁾ geht eindeutig hervor, daß die Kaliumverbindungen des Diborans und Dihydroxo-diborans diamagnetisch sind. Den beiden Salzen kommen demnach die verdoppelten Formeln $K_2[B_2H_6]$ und $K_2[B_2H_4(OH)_2]$ zu. Die gefundene molare diamagnetische Suszeptibilität χ_{Mol} betrug im Falle des $[B_2H_6]^{--}$ -Ions (das Dihydroxo-Derivat wurde bis jetzt noch nicht quantitativ geprüft) der Erwartung gemäß -37×10^{-6} (bei 90° abs.) und -34×10^{-6} (bei 195° abs.).

Bei höheren Temperaturen erfolgt vielleicht eine geringfügige Dissoziation von $B_2H_6^{--}$ nach $B_2H_6^{--} \rightleftharpoons 2BH_3^-$ (entsprechend einem Dissoziationsgrad von beispielsweise 1% bei 350° abs.).

γ) Dipolmoment.

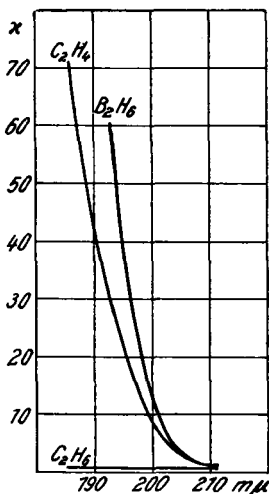
Nach Formel (16) ist Diboran symmetrisch gebaut; ihr entspricht daher ein elektrisches Dipolmoment Null. Formel (2) läßt dagegen — tetraedrische Konfiguration der Boratome vorausgesetzt — ein Dipolmoment erwarten, da hier die Boratome — vergl. den analogen Fall des Dichlor-äthans CH_2Cl-CH_2Cl — zwei verschiedene Substituenten (dublett- und singlettgebundene Wasserstoffatome) tragen. Das Experiment ergibt ein Dipolmoment Null⁵⁵⁾, eine weitere Stütze für Formel (16).

δ) Ultraviolett-Absorption.

Wenn die Boratome des Diborans der Formel (16) entsprechend wie die Kohlenstoffatome des Äthylens durch eine Doppelbindung und nicht wie die Kohlenstoffatome des Äthans durch eine einfache Bindung miteinander verknüpft sind, so muß B_2H_6 eine der Ultraviolett-Absorption des C_2H_4 und nicht der des C_2H_6 entsprechende Absorption im Ultravioletten aufweisen. Die von K. W. Hausser (1931/32) zur Prüfung der Frage ausgeführten vor-

läufigen Messungen⁵²⁾ ergaben in der Tat, daß Diboran in seiner Ultraviolett-Absorption dem Äthylen, nicht dem Äthan vergleichbar ist. Diboran und Äthylen beginnen beide — vergl. Abbild. 2 ($\alpha = \frac{1}{c} \cdot \frac{1}{d} \cdot \ln \frac{J_0}{J}$) — in der Gegend von 210 m μ zu absorbieren und zeigen nach kürzeren Wellenlängen hin (leider gestattete die verwendete Apparatur keine Messungen unterhalb 186 m μ) eine ausgesprochene Analogie der Absorption, während Äthan in dieser Gegend überhaupt nicht absorbiert. Die schon durch das chemische Verhalten von Diboran nahegelegte Annahme einer Doppelbindung im Molekül läßt sich somit auch auf physikalischem Wege stützen. Eine neuerdings von G. Herzberg ausgeführte, noch nicht veröffentlichte eingehendere Messung des Ultraviolett-Absorptionsspektrums von Diboran⁵³⁾ bestätigt die Ähnlichkeit im Absorptionsverlauf von Diboran und Äthylen.

Alle in den vorstehenden Abschnitten α , β , γ und δ zusammengestellten physikalischen Beweise für die Struktur (16) des Diborans sind zugleich Beweise für die Konstitution (18) des Hydro-tetra-borans, da letzteres — wie S. 2824 bereits erwähnt — aus zwei Molekülen Diboran synthetisierbar ist, also — der Formulierung (18) entsprechend — zweimal die Struktur des Diborans in sich vereinigt.

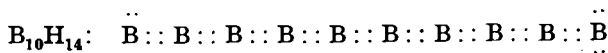
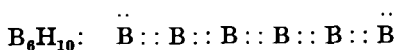
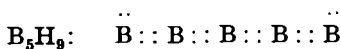
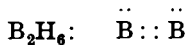


Abbild. 2.

III) Konstitution der höheren Borwasserstoffe.

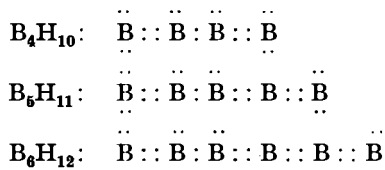
Für die höheren Borwasserstoffe können zur Zeit noch keine eindeutigen Konstitutionsformeln aufgestellt werden. Das bis jetzt vorliegende experimentelle Material reicht noch nicht einmal dazu aus, um eindeutig zwischen einer Ketten- und einer Ring-Struktur der höheren Borane zu entscheiden.

Legt man der Formulierung die Annahme einer Kettenstruktur zugrunde, so ergeben sich für die Verbindungen der beständigeren Reihe B_nH_{n+4} aus der Zahl verfügbarer Bindungselektronen (B_2H_6 : 24, B_5H_{10} : 28, $B_{10}H_{14}$: 44 Außenelektronen) folgende einheitliche, dem Aufbau des Diborans entsprechende Elektronenkonfigurationen der Boratome:

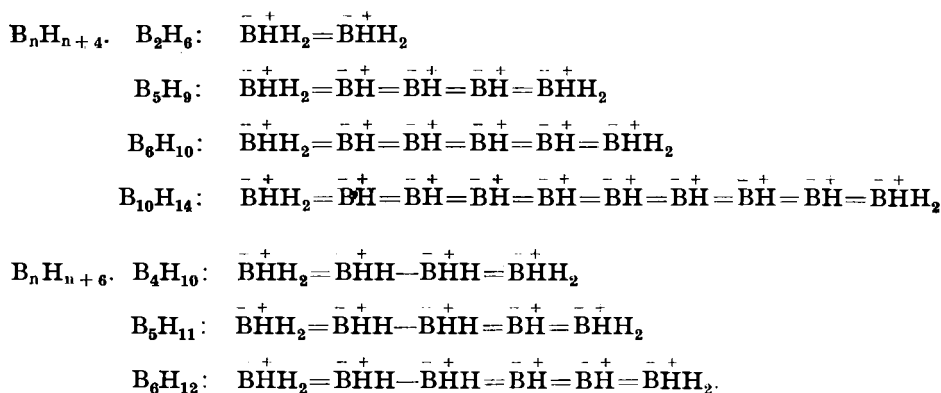


Für die Glieder der Zusammensetzung B_nH_{n+6} (B_4H_{10} : 22, B_5H_{11} : 26, B_6H_{12} : 30 Außenelektronen) folgen analoge Elektronenverteilungen, jedoch mit einer

aufgerichteten Doppelbindung, entsprechend dem Mehrgehalt von zwei Wasserstoffatomen:



In der Reihe B_nH_{n+4} können je vier, in der Reihe B_nH_{n+6} je sechs Wasserstoffatome an freie Elektronenpaare angelagert werden. Damit verbleibt in allen Fällen eine der Zahl der Boratome entsprechende Anzahl von Protonen, deren Bindung ionogen erfolgen muß, so daß sich folgende Strukturformeln ergeben:



Die Formeln entsprechen in der Atomanordnung ganz den von A. Stock^{11) 77)} (1926) aufgestellten Formeln und unterscheiden sich von ihnen nur dadurch, daß sie an die Stelle des dort — mit allem Vorbehalt — angenommenen drei- und vierwertigen Bors das — aus dem Atombau zu folgernde — fünfwertige⁸⁾ Bor setzen.

Möglicherweise deutet die Tatsache, daß die höheren Borwasserstoffe gerade fünf, sechs und zehn Boratome je Molekül enthalten, auch auf eine Ringstruktur der Verbindungen. So glaubt L. Pauling⁵⁴⁾ auf Grund von Elektronenbeugungs-Versuchen dem Pentaboran B_5H_9 eine cyclische Formel zuordnen zu müssen. Weitere eingehende Experimentalarbeit ist daher auf diesem Gebiete erforderlich und bereits in Angriff genommen.

C) Zusammenfassung.

Die bis heute bekannten Borwasserstoffe lassen sich nach ihrem chemischen und physikalischen Verhalten in zwei Gruppen mit den allgemeinen Formeln B_nH_{n+4} (B_2H_6 , B_5H_9 , B_6H_{10} , $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$) und B_nH_{n+6} (B_4H_{10} , B_5H_{11} , B_6H_{12}) gliedern. Experimentell gesicherte Strukturformeln können zur Zeit

⁸⁾ Fünfwertig im Sinne der Fünfwertigkeit des Stickstoffs im Ammoniumchlorid^{88) 117)}.

nur für die Anfangsglieder der beiden Reihen, B_2H_6 und B_4H_{10} , aufgestellt werden. Sie ergeben sich aus einem Vergleich der Bor- mit der Kohlenstoff- und Stickstoffchemie und werden am besten als $\bar{B}H_2^+ = \bar{B}H_2^+$ und $\bar{B}H_2^+ = \bar{B}H_2^+ - \bar{B}H_2^+ = \bar{B}H_2^+$ (vereinfacht: $[B_2H_4]H_2$ und $[B_4H_6]H_4$ oder $BH_3 = BH_3$ und $BH_3 = BH_2 - BH_2 = BH_3$) geschrieben. B_2H_6 und B_4H_{10} sind darnach ungesättigte, mehrbasische Säuren, die in ihrer Elektronen-anordnung dem Äthylen und Butadien vergleichbar sind.

Der saure Charakter läßt sich durch Salzbildung mit Ammoniak nachweisen. Entsprechend den gegebenen Formeln werden vom B_2H_6 zwei, vom B_4H_{10} vier Ammoniakmoleküle aufgenommen: $[B_2H_4]H_2 + 2NH_3 \rightarrow [B_2H_4](NH_4)_2$, $[B_4H_6]H_4 + 4NH_3 \rightarrow [B_4H_6](NH_4)_4$. Die Ammoniak-Verbindungen leiten als Salze in Lösung den Strom. Die unterschiedliche Bindung der Wasserstoffatome im B_2H_6 - und B_4H_{10} -Molekül kann auch von der Seite der nichtsauren Wasserstoffatome her bewiesen werden. So sind im B_2H_6 maximal vier, im B_4H_{10} maximal sechs Wasserstoffatome durch einwertige Atomgruppen ersetzbar: $[B_2H_4]H_2 \xrightarrow{B(CH_3)_3} [B_2(CH_3)_4]H_2$, $[B_4H_6]H_4 \xrightarrow{NH_3} [B_4(NH_2)_6]H_4$. Die Säurenatur der Substitutionsprodukte folgt aus der unveränderten Fähigkeit zur Salzbildung mit Ammoniak.

Der ungesättigte Charakter der Borane wird durch die Möglichkeit der Anlagerung von Alkalimetall-Atomen bewiesen: $BH_3 = BH_3 + 2Na \rightarrow Na[BH_3 - BH_3]Na$, $BH_3 = BH_2 - BH_2 = BH_3 + 2Na \rightarrow Na[BH_3 - BH_2 = BH_2 - BH_3]Na$. Er ergibt sich weiterhin aus Messungen des Ultraviolett-Absorptionsspektrums, die im Falle des Diborans die Analogie mit Äthylen und nicht mit Äthan erweisen, und deutet zugleich zwanglos das Verhalten der Borane gegenüber Wasser und Halogenwasserstoff: $BH_3 = BH_3 + H - X \rightarrow BH_4 - BH_3X \rightarrow BH_3 = BH_2X + H_2$.

Die Ergebnisse von Parachor-, Dipol- und magnetischen Messungen ergänzen und stützen das chemische Beweismaterial.

Borwasserstoff-Literatur.

A) Experimentalarbeiten.

- 1) A. Stock u. C. Massenez: Borwasserstoffe. B. **45**, 3529 [1912].
- 2) A. Stock u. K. Friederici: Borwasserstoffe, II.: Ein neuer Borwasserstoff, B_2H_6 . B. **46**, 1959 [1913].
- 3) A. Stock, K. Friederici u. O. Priess: Borwasserstoffe, III.: Feste Borwasserstoffe; zur Kenntnis des B_4H_6 . B. **46**, 3353 [1913].
- 4) A. Stock u. E. Kuss: Borwasserstoffe, IV.: Aus gasförmigen Borwasserstoffen und Basen entstehende Hypoborate. B. **47**, 810 [1914].
- 5) A. Stock, E. Kuss u. O. Priess: Borwasserstoffe, V.: Die Einwirkung von Chlor und Brom auf B_2H_6 und $B_{10}H_{14}$. Die Wertigkeit des Bors. B. **47**, 3115 [1914].
- 6) A. Stock u. E. Kuss: Borwasserstoffe, VI.: Die einfachsten Borhydride. B. **56**, 789 [1923].
- 7) A. Stock u. W. Siecke: Borwasserstoffe, VII.: Pentaborhydride. B. **57**, 562 [1924].
- 8) A. Stock u. E. Pohland: Borwasserstoffe, VIII.: Zur Kenntnis des B_4H_6 und des B_6H_{11} . B. **59**, 2210 [1926].
- 9) A. Stock u. E. Pohland: Borwasserstoffe, IX.: $B_3N_3H_6$. B. **59**, 2215 [1926].

- ¹⁰⁾ A. Stock u. E. Pohland: Borwasserstoffe, X.: B_2H_5J . Synthese des B_4H_{10} . B. **59**, 2223 [1926].
- ¹¹⁾ A. Stock: Borwasserstoffe, XI.: Strukturformeln der Borhydride. B. **59**, 2226 [1926].
- ¹²⁾ A. Stock u. E. Pohland: Borwasserstoffe, XII.: Zur Kenntnis des $B_{10}H_{14}$. B. **62**, 90 [1929].
- ¹³⁾ A. Stock, E. Wiberg u. H. Martini: Borwasserstoffe, XIII.: Über die Borwasserstoff-Darstellung. Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **188**, 32 [1930].
- ¹⁴⁾ A. Stock, E. Wiberg u. H. Martini: Borwasserstoffe, XIV.: Zur Kenntnis des B_4H_{10} . B. **63**, 2927 [1930].
- ¹⁵⁾ A. Stock, E. Wiberg, H. Martini u. A. Nicklas: Borwasserstoffe, XV.: Elektrolyse der Lösung von B_2H_6 in NH_3 . Ztschr. physikal. Chem., Bodenstein-Festband, 93 [1931].
- ¹⁶⁾ A. Stock u. R. Wierl: Borwasserstoffe, XVI.: Die Konstitution des $B_3N_3H_6$. Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **203**, 228 [1931].
- ¹⁷⁾ A. Stock, E. Wiberg, H. Martini u. A. Nicklas: Borwasserstoffe, XVII.: Elektrolysen der Lösungen von Borhydriden in wasserfreiem Ammoniak. B. **65**, 1711 [1932].
- ¹⁸⁾ A. Stock, H. Martini u. W. Sütterlin: Borwasserstoffe, XVIII.: Zur Darstellung des B_2H_6 aus Borchlorid und Wasserstoff. B. **67**, 396 [1934].
- ¹⁹⁾ A. Stock u. W. Sütterlin: Borwasserstoffe, XIX.: Darstellung von B_2H_6 aus Bortribromid und Wasserstoff. B. **67**, 407 [1934].
- ²⁰⁾ A. Stock, W. Sütterlin u. F. Kurzen: Borwasserstoffe, XX.: Diborankalium $K_2[B_2H_6]$. Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **225**, 225 [1935].
- ²¹⁾ A. Stock, F. Kurzen u. H. Laudenklos: Borwasserstoffe, XXI.: Zur Kenntnis der Kaliumverbindungen des B_4H_{10} und des B_5H_9 . Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **225**, 243 [1935].
- ²²⁾ A. Stock u. W. Mathing: Borwasserstoffe, XXII.: Die Überführung des Diborans B_2H_6 in andere flüchtige Borhydride. B. **69**, 1456 [1936].
- ²³⁾ A. Stock u. W. Mathing: Borwasserstoffe, XXIII.: Die Überführung des Diborans B_2H_6 in das feste Borhydrid $(BH)_x$. B. **69**, 1469 [1936].
- ²⁴⁾ A. Stock u. H. Laudenklos: Borwasserstoffe, XXIV.: Zur Kenntnis der Boransalze. Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **228**, 178 [1936].
- ²⁵⁾ A. Stock, E. Wiberg u. W. Mathing: Borwasserstoffe, XXV.: Der Parachor des Diborans B_2H_6 . B. **69**, 2811 [1936].
- ²⁶⁾ A. Stock u. E. Pohland: Tensimetrische Molekulargewichtsbestimmungen mit flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel. B. **58**, 657 [1925].
- ²⁷⁾ H. Mark u. E. Pohland: Über die Gitterstruktur des Äthans und des Diborans. Ztschr. Kristallogr. **62**, 103 [1925].
- ²⁸⁾ E. Wiberg u. K. Schuster: Die Einwirkung von Phosphorsäure auf Magnesium- und Berylliumborid. B. **67**, 1805 [1934].
- ²⁹⁾ E. Wiberg u. W. Sütterlin: Über die Einwirkung von Natriumformiat auf Bor, Boroxyd und Bornitrid. B. **68**, 296 [1935].
- ³⁰⁾ M. W. Travers u. R. C. Ray: Borohydrates. Proceed. Roy. Soc., London (A) **87**, 163 [1913].
- ³¹⁾ M. W. Travers, R. C. Ray u. N. M. Gupta: Borohydrates. Journ. Indian Inst. Science I, 1 [1914].
- ³²⁾ R. C. Ray: Magnesium Boride and Amorphous Boron. Journ. chem. Soc., London **105**, 2162 [1914].
- ³³⁾ M. W. Travers, N. M. Gupta u. R. C. Ray: Some Compounds of Boron, Oxygen and Hydrogen. London 1916.
- ³⁴⁾ R. C. Ray: The Compound $H_2B_4O_8$ and its Salts. Journ. chem. Soc., London **113**, 803 [1918].
- ³⁵⁾ R. C. Ray: The Potassium Salt of Hexahydrodioxidiboran. Journ. chem. Soc., London **121**, 1088 [1922].

- ³⁶⁾ R. C. Ray: The Action of Acids and Water upon Magnesium Boride. Journ. Indian chem. Soc. **1**, 125 [1924].
- ³⁷⁾ R. C. Ray u. P. C. Sinha: The Hydrolysis of Magnesium Boride. Journ. chem. Soc., London **1935**, 1694.
- ³⁸⁾ E. Pace: Derivati organo-aromatici del boro. Atti R. Accad. Lincei Rend. [6] **10**, 193 [1929].
- ³⁹⁾ H. I. Schlesinger u. A. B. Burg: Hydrides of Boron, I.: An Efficient New Method of Preparing Diborane; New Reactions for Preparing Bromo-diborane and the Stabler Pentaborane B_5H_9 . Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 4321 [1931].
- ⁴⁰⁾ A. B. Burg u. H. I. Schlesinger: Hydrides of Boron, II.: The Preparation of B_5H_{11} . Its Thermal Decomposition and Reaction with Hydrogen. Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4009 [1933].
- ⁴¹⁾ A. B. Burg u. H. I. Schlesinger: Hydrides of Boron, III.: Dimethoxyborin. Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4020 [1933].
- ⁴²⁾ H. I. Schlesinger u. A. O. Walker: Hydrides of Boron, IV.: The Methyl Derivatives of Diborane. Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 621 [1935].
- ⁴³⁾ H. I. Schlesinger, L. Horvitz u. A. B. Burg: Hydrides of Boron, V.: The Ethyl and *n*-Propyl Diboranes. Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 407 [1936].
- ⁴⁴⁾ H. I. Schlesinger, L. Horvitz u. A. B. Burg: Hydrides of Boron, VI.: The Action of Ammonia on the Methyl Diboranes. Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 409 [1936].
- ⁴⁵⁾ A. B. Burg: The Isolation of Chlorodiborane. Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 499 [1934].
- ⁴⁶⁾ B. D. Steele u. J. C. Mills: The Hydrides of Boron. Journ. chem. Soc., London **1930**, 74.
- ⁴⁷⁾ L. Farkas u. H. Sachsse: On the Magnetism of B_2H_6 . Trans. Faraday Soc. **30**, 331 [1934].
- ⁴⁸⁾ H. Sachsse: Die Anwendung der paramagnetischen Parawasserstoffumwandlung zur Bestimmung des magnetischen Momentes und des Reaktionsquerschnittes. Ztschr. Elektrochem. **40**, 531 [1934].
- ⁴⁹⁾ L. Klemm u. W. Klemm: Magnetische Untersuchungen: $K_2[B_2H_6]$ und $K_2[B_2H_4(OH)_2]$. Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **225**, 258 [1935].
- ⁵⁰⁾ E. Schwarz v. Bergkampf: Röntgenuntersuchung des Diborankaliums und seiner Hydrolysenprodukte, besonders des Dioxy-Diborankaliums. Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **225**, 254 [1935].
- ⁵¹⁾ H. Möller: Über den Kristallbau des $B_{10}H_{14}$. Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. **76**, 500 [1931].
- ⁵²⁾ K. W. Hausser u. A. Smakula (unveröffentlicht).
- ⁵³⁾ E. Blum u. G. Herzberg: On the Ultraviolet Absorption Spectrum of Diborane (B_2H_6) (unveröffentlicht).
- ⁵⁴⁾ L. Pauling u. Bauer (unveröffentlicht).
- ⁵⁵⁾ K. L. Ramaswamy: Dielectric Coefficients of Volatile Compounds of Fluorine and Boron. Proceed. Indian Acad. Sciences **2**, 364 [1935].

B) Zur Konstitution.

- ⁵⁶⁾ M. W. Travers, R. C. Ray u. N. M. Gupta, Journ. Indian Inst. Science **1**, 1 [1914].
- ⁵⁷⁾ F. H. Loring, Chem. News **120**, 217 [1920].
- ⁵⁸⁾ A. Benrath, Ztschr. angew. Chem. **33**, 289 [1920].
- ⁵⁹⁾ W. Hückel, Ztschr. Elektrochem. **27**, 305 [1921].
- ⁶⁰⁾ W. Dilthey, Ztschr. angew. Chem. **34**, 596 [1921].
- ⁶¹⁾ E. D. Eastman, Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 438 [1922].
- ⁶²⁾ A. Benrath, Ztschr. angew. Chem. **35**, 33 [1922].
- ⁶³⁾ M. L. Huggins, Journ. physical Chem. **26**, 833 [1922].
- ⁶⁴⁾ R. Robinson, Trans. Faraday Soc. **18**, 298 [1922].
- ⁶⁵⁾ T. M. Lowry, Trans. Faraday Soc. **18**, 301 [1922].

- ⁶⁶⁾ J. Böeseken, Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. **31**, 591 [1923].
- ⁶⁷⁾ J. Böeseken, Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam Proceed. **26**, 97 [1923].
- ⁶⁸⁾ H. Henstock, Chem. News **126**, 321 [1923].
- ⁶⁹⁾ T. M. Lowry, Journ. Soc. chem. Ind. **42**, 623 [1923].
- ⁷⁰⁾ R. H. Fowler, Trans. Faraday Soc. **19**, 459 [1923].
- ⁷¹⁾ T. M. Lowry, Trans. Faraday Soc. **19**, 481 [1923].
- ⁷²⁾ R. C. Ray, Quarterly Journ. Indian chem. Soc. **1**, 133 [1924].
- ⁷³⁾ A. E. v. Arkel u. J. H. de Boer, Physica **4**, 382 [1924].
- ⁷⁴⁾ J. Böeseken, B. **58**, 268 [1925].
- ⁷⁵⁾ W. A. Wahl, Ztschr. anorgan. allem. Chem. **146**, 201, 230 [1925].
- ⁷⁶⁾ E. Müller, Ztschr. Elektrochem. **31**, 382 [1925].
- ⁷⁷⁾ A. Stock, B. **59**, 2226 [1926].
- ⁷⁸⁾ M. Ulmann, B. **60**, 610 [1927].
- ⁷⁹⁾ J. A. Christiansen, Ztschr. anorgan. allem. Chem. **160**, 395 [1927].
- ⁸⁰⁾ J. D. M. Smith, Chem. News **135**, 81 [1927].
- ⁸¹⁾ S. Sugden, Journ. chem. Soc., London **1927**, 1173.
- ⁸²⁾ A. Stock, B. **60**, 1039 [1927].
- ⁸³⁾ E. Müller, B. **60**, 1323 [1927].
- ⁸⁴⁾ A. F. Core, Journ. Soc. chem. Ind. **46**, 642 [1927].
- ⁸⁵⁾ N. V. Sidgwick, The electronic Theory of Valency, Oxford 1927, S. 103.
- ⁸⁶⁾ E. Wiberg, Ztschr. anorgan. allem. Chem. **173**, 199 [1928].
- ⁸⁷⁾ M. v. Stackelberg, Ztschr. Elektrochem. **34**, 443 [1928].
- ⁸⁸⁾ H. G. Grimm, Ztschr. Elektrochem. **34**, 443 [1928].
- ⁸⁹⁾ W. Hückel, Ztschr. Elektrochem. **34**, 443 [1928].
- ⁹⁰⁾ E. Müller, Ztschr. anorgan. allem. Chem. **176**, 205 [1928].
- ⁹¹⁾ G. Glockler, Science **68**, 305 [1928].
- ⁹²⁾ F. Ephraim, Helv. chim. Acta **11**, 1094 [1928].
- ⁹³⁾ F. H. Loring, Chem. News **137**, 241 [1928].
- ⁹⁴⁾ J. Stark: Atomstruktur und Atombindung, Berlin 1928, S. 178.
- ⁹⁵⁾ E. Wiberg, Ztschr. anorgan. allem. Chem. **179**, 309 [1929].
- ⁹⁶⁾ E. Wiberg, Helv. chim. Acta **12**, 225 [1929].
- ⁹⁷⁾ E. Wiberg, Ztschr. angew. Chem. **42**, 830 [1929].
- ⁹⁸⁾ W. Madelung, Briefliche Mitteilung.
- ⁹⁹⁾ W. Hellriegel, Ztschr. anorgan. allem. Chem. **185**, 65 [1929].
- ¹⁰⁰⁾ S. Sugden: The Parachor and Valency, London 1930, S. 136.
- ¹⁰¹⁾ M. Dunkel, Ztschr. physikal. Chem. (B) **7**, 81 [1930].
- ¹⁰²⁾ E. Wiberg, Ztschr. anorgan. allem. Chem. **187**, 362 [1930].
- ¹⁰³⁾ F. Faltis, Ztschr. anorgan. allem. Chem. **187**, 369 [1930].
- ¹⁰⁴⁾ E. Wiberg, Ztschr. anorgan. allem. Chem. **191**, 49 [1930].
- ¹⁰⁵⁾ E. Wiberg, Ztschr. anorgan. allem. Chem. **195**, 288 [1931].
- ¹⁰⁶⁾ A. F. Richter, Publ. Faculté méd. Brno, Rép. Tschécosl. **1931**, 79.
- ¹⁰⁷⁾ A. F. Richter, Philos. Magazine [7] **12**, 768 [1931].
- ¹⁰⁸⁾ L. Pauling, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 3225 [1931].
- ¹⁰⁹⁾ G. Herzberg, Leipziger Vorträge **1931**, S. 167.
- ¹¹⁰⁾ R. S. Mulliken, Chem. Reviews **9**, 347 [1931].
- ¹¹¹⁾ R. S. Mulliken, Physical Rev. **41**, 751 [1932].
- ¹¹²⁾ G. N. Lewis, Journ. chem. Physics **1**, 17 [1933].
- ¹¹³⁾ R. S. Mulliken, Physical Rev. **43**, 765 [1933].
- ¹¹⁴⁾ M. W. Travers, Trans. Faraday Soc. **30**, 100 [1934].
- ¹¹⁵⁾ J. Tutin, Journ. Soc. chem. Ind. **53**, 65 [1934].
- ¹¹⁶⁾ R. S. Mulliken, Journ. chem. Physics **3**, 635 [1935].
- ¹¹⁷⁾ E. Wiberg, Ztschr. anorgan. allem. Chem. **225**, 262 [1935].
- ¹¹⁸⁾ E. Wiberg, Angew. Chem. **49**, 540 [1936].