

127. Walter Hellriegel: Über Fluorotetraborat, Oxotetraborat und über eine neue Darstellung von Borfluorid.

(Aus Stuttgart eingegangen am 22. Februar 1937.)

Borsäure-anhydrid zerlegt die Salze der Borfluorwasserstoff-säure, z. B. KBF_4 , bei erhöhter Temperatur quantitativ entsprechend:

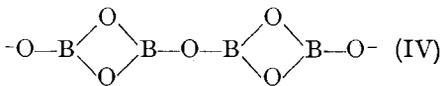
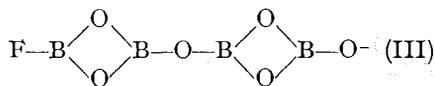
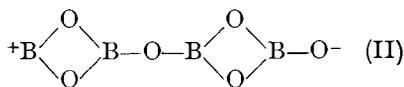


Ein beliebiger Überschuß von Kaliumborofluorid bleibt unzersetzt und unterliegt höchstens einer geringen thermischen Zerlegung nach $\text{KF} \cdot \text{BF}_3 \rightarrow \text{KF} + \text{BF}_3$; im Reaktionsrückstand kristallisiert überschüssiges KBF_4 wieder aus. Da die Umsetzung schon beim Schmelzpunkt des KBF_4 bei 518° (unkorr.) lebhaft einsetzt, kann sie mit einiger Vorsicht im Reagensglas ausgeführt werden. Mit fortschreitender BF_3 -Entwicklung wird die Schmelze immer zäher und erinnert in ihrem Blasenwerfen an die Entwässerung von Borax durch Schmelzen. Stöchiometrische Mengen, entsprechend Gl. (I), liefern schließlich ein farbloses, in der Hitze zähes, elektrolysierbares Glas von Kaliumfluorotetraborat, $\text{KF} \cdot \text{B}_4\text{O}_6$, das auch durch ähnliche Löslichkeitsverhältnisse in Wasser dem glasartigen K-Borax, Kaliumoxotetraborat, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{B}_4\text{O}_6$, entspricht. Mit mehr Borsäureanhydrid, das sich mit $\text{KF} \cdot \text{B}_4\text{O}_6$ in beliebigen Verhältnissen zu Gläsern zusammenschmelzen läßt, entstehen vermutlich höhere Fluoro-polyborate.

Zur Darstellung von BF_3 ist die Reaktion (I) allen bisher bekannten Verfahren¹⁾ vorzuziehen. Kleinste sowohl wie größere Mengen lassen sich mit maximaler Ausbeute in praktisch reinem²⁾ und trockenem Zustand entwickeln, da das Gas etwaige Feuchtigkeitsspuren als schwefelsäure-ähnliche Borfluorid-hydratsäure, $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ ³⁾, von selbst ausscheidet.

Man arbeitet mit KBF_4 -Überschuß, um das gegen Ende der Reaktion hinderliche Zähwerden des reinen Fluoro-tetraborats zu vermeiden. Z. B. werden 3 g Borsäure-anhydrid in Stücken und mindestens 4 g gut getrocknetes (besser ist vorher geschmolzenes) KBF_4 im schräg gehaltenen Reagensglas, das als Apparatur durchaus genügt, langsam und gleichmäßig erhitzt, wobei ein vorgelegter Glaswollepfropfen aus den entwickelten 1.7 g BF_3 abgeschiedene geringe Flüssigkeitsmengen aufnimmt.

Die Reaktion (I) ist so zu verstehen, daß das Fluoro-tetra-borot unmittelbar durch Doppel-moleküle $(\text{B}_2\text{O}_3)_2$ erzeugt wird. Dies entspricht dem über die Mole-külgröße von Borsäure-anhydrid Bekannten und läßt auf unzer-trennte Moleküle $(\text{B}_2\text{O}_3)_2$ im Fluoro-tetraborat schließen. Gibt man dem $(\text{B}_2\text{O}_3)_2$ unter Berücksichtigung der Zähigkeit linearen Aufbau⁴⁾ mit



¹⁾ Auf das vielgeübte Darstellungsverfahren von Schiff (vergl. Gmelins Handb., Tl. 13, S. 113) fällt durch (I) neues Licht.

²⁾ Si-frei aus Si-freiem Borofluorid im Eisengefaß.

³⁾ Je nach den Verhältnissen mehr oder weniger BF_3 enthaltend.

⁴⁾ Die andere, abzulehnende Baumöglichkeit wäre die als Tetraeder.

Valenzausgleich⁵⁾ zwischen den zunächst eingesetzten Haupt- und Nebenvalenzen, so entsteht ein Molekül (II) von starker Dipolarität, in der die Ursache von Kettenverlängerungen liegen mag. Durch Hinzufügen von F⁻ bzw. O⁻⁻ unter Einbeziehung in den Valenzausgleich erhält man die harmonisierten unipolaren Ketten (III) (Fluoro-tetraborat) bzw. (IV) (Oxo-tetraborat), in denen B die Normalvalenz 3, die Koordinationszahl 3 und eine Hülle von 6 Elektronen zeigt, also zahlenmäßig genau dieselben Verhältnisse, wie sie vom Verf.⁶⁾ für die Borwasserstoff-Verbindungen geltend gemacht wurden. F⁻ und O⁻⁻ (oder F und O⁻ in der ausgeglichenen Schreibung (III) und (IV)) erscheinen ihrer nahen Verwandtschaft entsprechend beide koordinativ einwertig. Als Träger der negativen Überschußladung befriedigen die Atome der beiden wirklich stärker elektronen-affinen Elemente mehr als die von Bor, die nach manchen Ansichten die negativen Ladungsträger sein sollen.

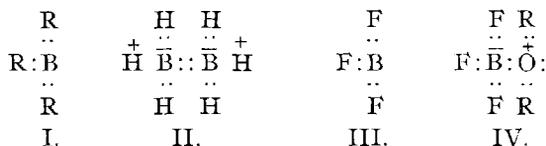
128. Egon Wiberg und Walther Mathing: Über den Parachor von Borfluorid und Borfluorid-Äther.

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

(Eingegangen am 4. März 1937.)

Vor kurzem haben A. Stock, E. Wiberg und W. Mathing¹⁾ den Parachor des Diborans B₂H₆ bestimmt und mit dem aus den Atom-Parachoren des Bors und Wasserstoffs zu berechnenden Wert verglichen. Als Atom-Parachor des Bors wurde dabei ein aus Bestimmungen am Bortrichlorid, Borsäure-methyl- und Borsäure-äthyl-ester hervorgehender Mittelwert von 16.4²⁾ benutzt.

Hiergegen könnte der Einwand erhoben werden, daß sich der Wert 16.4 auf Boratome mit Elektronen-Sextetten (I) beziehe, während das Bor im Diboran Elektronen-Oktette (II) aufweise, was möglicherweise einen



wesentlich anderen Atomparachor³⁾ bedinge.

⁵⁾ Dieser Valenzausgleich bezweckt die Herstellung lauter einfacher Bindungen im Molekül und ist keinesfalls im Widerspruch zu den mitunter als Valenzart-Nachweis angesehenen Parachor-Messungen, da diese, wie A. Sippel, B. **63**, 2185 [1930]), gezeigt hat, mit beliebigen Valenzverhältnissen in Einklang stehen.

⁶⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **185**, 65 [1929], wegen KZ 3: Walter Hellriegel, „Zur Kritik der Borbindungstheorie“ (Stuttgart 1930).

¹⁾ B. **69**, 2811 [1936].

²⁾ J. J. Etridge u. S. Sugden, Journ. chem. Soc. London **1928**, 989.

³⁾ So nimmt N. V. Sidgwick („The Electronic Theory of Valency“, Oxford 1927, S. 128; Journ. chem. Soc. London **1930**, 2027; Journ. chem. Soc. London **1931**, 807) an, daß eine Vergrößerung der normalen Valenzschale eines Atoms um zwei Elektronen eine Verminderung des Parachors — beim Wasserstoff beispielsweise um 12, beim Phosphor um 26 Einheiten — zur Folge habe.