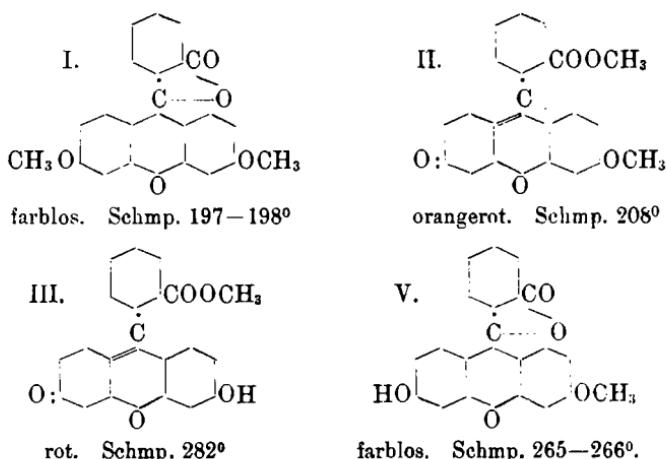


lekulargewichtsbestimmungen die einfache Formel besitzt, so folgt ein Gleiches für diese beiden Äther (I und II).



III entsteht beim Behandeln von Fluorescein mit Methylalkohol und Schwefelsäure oder Salzsäure. Es läßt sich durch weiteres Methylieren in I und II überführen, muß also ebenfalls monomolekular sein. Dasselbe gilt vom farblosen Methyl-lactonäther (IV), der durch Spalten von II gebildet wird und durch Methylieren hauptsächlich in I übergeht.

Erlangen und Höchst a. M.

250. Alfred Stock und Kurt Friederici:

Borwasserstoffe. II. Ein neuer Borwasserstoff, B₂H₆. — Schwerkohlenstoff-Kühlbad zur Konstanthaltung einer Temperatur von — 112°.

[Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule Breslau.]
(Eingegangen am 29. Mai 1913.)

In der ersten Abhandlung¹⁾ war bereits (S. 3562) mitgeteilt worden, daß sich der gasförmige Borwasserstoff B₄H₁₀ (Sdp. 16°) bei längerem Aufbewahren unter Volumenvermehrung und Bildung flüssiger und fester Borwasserstoffe zersetzt. Wir haben inzwischen den Verlauf dieses Zerfalles näher studiert und zunächst die gasförmigen Reaktionsprodukte untersucht. Sie bestehen aus Wasserstoff und einem neuen, bei — 87° siedenden Borwasserstoff B₂H₆,

¹⁾ Stock und Massenez, B. 45, 3539 [1912].

der sich durch außerordentliche Empfindlichkeit gegenüber Wasser auszeichnet. Er ist der erste Borwasserstoff von niedrigerem Molekulargewicht; die von uns bisher gefundenen Borwasserstoffe haben vier oder mehr Atome Bor im Molekül.

Der Zerfall des B_4H_{10} in andere Borwasserstoffe.

Das Ausgangsmaterial für diese Untersuchung, den Borwasserstoff B_4H_{10} , stellten wir nach der früher gegebenen Vorschrift dar. Nur arbeiteten wir mit vergrößerter Apparatur.

Der Kolben A (vergl. Fig. 1; B. 45, 3550 [1912]) hatte jetzt 5 l Inhalt und nahm 4 l der 4-fach normalen Salzsäure auf. Das Gefäß B faßte über 100 g Magnesiumborid. Wir fanden es vorteilhaft, die federnden Flügel an dem sich drehenden Metallstift E fortzulassen. Das zur Kondensation des Rohgases mittels flüssiger Luft dienende U-Rohr war so geräumig (Volumen: etwa 40 ccm), daß die Gasentwicklung viel schneller als früher vorgenommen werden konnte: wir zersetzen 100 g Borid in wenigen Stunden. Es scheint, daß die bei der Darstellung entstehenden Borwasserstoffe (B_6H_{12} u. a.), welche weniger flüchtig sind als B_4H_{10} , sich in um so kleinerer Menge bilden, je schneller die Gasentwicklung erfolgt.

Ein erster Versuch (I) sei sehr kurz beschrieben. 44.1 ccm¹⁾ B_4H_{10} wurden bei Zimmertemperatur fünf Monate lang in einem Glasrohr über Quecksilber aufbewahrt. Das Volumen, welches in den ersten Tagen schnell, dann langsamer zunahm und sich in den letzten Wochen nicht änderte, betrug schließlich 83.3 ccm (Vermehrung: 1 : 1.89). Außer einem farblosen Gase befanden sich in dem Rohr bräunlichgelb gefärbte Tröpfchen flüssiger und in geringerer Menge farblose Krystallnadeln fester Borwasserstoffe. Wir untersuchten das Gas nach dem schon früher mit Vorteil benutzten Verfahren: Kondensation mittels flüssiger Luft und fraktionierte Verdampfung des Kondensats bei höheren Temperaturen unter steter Kontrolle der Tensionen. Die experimentellen Einzelheiten werden bei Versuch II beschrieben werden. Der Kondensation durch die flüssige Luft entgingen 50.4 ccm Gas, welche sich durch die Volumenkonstanz beim Funken und durch die Explosion mit überschüssiger Luft²⁾ (3.45 ccm; Volumenverminderung: 5.1 ccm, berechnet: 5.15 ccm) als reiner Wasserstoff erwiesen. Der mit flüssiger Luft kondensierte Anteil wurde in der Kohlendioxyd-Aceton-Mischung auf —80° erwärmt. Es entwichen 23.7 ccm Gas, die aus reinem B_2H_6 , dem neuen Borwasserstoff, bestanden (alles den letzteren Betreffende ist in einem späteren Abschnitt dieser Mitteilung zusammengestellt), während eine

¹⁾ Alle Gasvolumina sind auf 0° und 760 mm reduziert.

²⁾ Wegen der Analysen-methoden und -wiedergabe sei auf die erste Abhandlung verwiesen.

Flüssigkeit zurückblieb, welche bei Zimmertemperatur etwa 7 ccm B_4H_{10} abgab und ein Tröpfchen wenig flüchtiger Borwasserstoffe hinterließ.

Das untersuchte Gas setzte sich also im wesentlichen aus 50.4 ccm Wasserstoff, 23.7 ccm B_2H_6 und 7 ccm unverändertem B_4H_{10} zusammen. Die kleine Differenz der Summe (81 ccm) gegenüber dem vor der Untersuchung gemessenen Volumen (83.3 ccm) erklärt sich durch die Anwesenheit von Dämpfen der schwerer flüchtigen, später bei der Fraktionierung flüssig ausgeschiedenen Borwasserstoffe in dem ursprünglichen Gas.

Mit den offenbar aus mehreren weiteren Borwasserstoffen bestehenden, bei Zimmertemperatur flüssigen und festen Produkten des B_4H_{10} -Zerfalles haben wir uns noch nicht eingehender beschäftigt. Der Vergleich der im schließlich entstandenen Gase gefundenen Mengen Bor und Wasserstoff mit den zuvor im B_4H_{10} enthaltenen ergibt, daß die Brutto-Zusammensetzung des nicht flüchtigen Anteiles etwa der Formel $BH_{1.2}$ entspricht, daß dieser Anteil also verhältnismäßig wasserstoffarme Borwasserstoffe enthält. Die letzteren lösten sich in Wasser zum Teil unter Wasserstoffentwicklung mit gelber Farbe. Auf Zusatz von Natronlauge entstand eine klare goldgelbe Lösung, welche Kaliumpermanganat kräftig reduzierte, sich beim Ansäuern trübte und entfärbte, um nach neuem Zugeben von Alkali wieder klar und gelb zu werden. Beim Ansäuern trat schwacher Borwasserstoff-Geruch auf.

Bei Versuch II gingen wir von mehr B_4H_{10} aus. 135.0 ccm B_4H_{10} , dargestellt aus 275 g Magnesiumborid und 8 l Salzsäure, wurden, auf mehrere Glasrohre verteilt, bei Zimmertemperatur 26 Tage lang über Quecksilber aufgehoben. An zwei der Proben, von denen die eine im Dunkeln, die andre im Sonnenlicht stand, verfolgten wir die Zunahme des Volumens:

Zeit in Tagen	Dunkel-Probe		Belichtete Probe	
	ccm	Zunahme in %	ccm	Zunahme in %
0	21.6	—	17.5	—
1	21.85	1.4	17.9	2.5
2	22.9	6.3	18.7	7.0
4	25.2	16.7	20.8	19.0
6	27.2	25.9	22.1	26.9
12	31.7	46.7	26.2	49.7
16	33.7	56.0	27.8	58.9
19	34.6	60.2	28.3	61.7
21	35.2	63.0	28.6	63.4
26	35.7	65.2	29.2	66.8

Das Sonnenlicht beeinflußt also die Zersetzung des B_4H_{10} nicht merklich. Die belichtete Probe wurde durch die Sonnenstrahlung (unregelmäßig; daher die Schwankungen in der Volumenzunahme) erwärmt, wodurch sich ihre durchschnittlich etwas größere Reaktionsgeschwindigkeit erklärt. Ultraviolettes Licht befördert den Zerfall des B_4H_{10} kräftig. 4.0 ccm Gas vergrößerten, in einem Quarzrohr den Strahlen einer 5 cm entfernten Quarz-Quecksilber-Bogenlampe ausgesetzt, ihr Volumen in 30 Stunden auf 6.5 ccm, d. h. um 63%. Die Erwärmung hatte hierbei keinen großen Einfluß, denn die Temperatur des Gases erreichte noch nicht 30°. Dem Augenschein nach zersetzte sich das B_4H_{10} dabei wie sonst; es entstanden ebenfalls feste und flüssige Borwasserstoffe.

Wie schon aus den komplizierten, bei unseren einzelnen Versuchen in wechselnden Verhältnissen gebildeten Zersetzungprodukten hervorgeht, ist der Zerfall des B_4H_{10} ein verwickelter Vorgang. Offenbar nehmen die Zersetzungprodukte an den sich abspielenden Reaktionen teil. In den ersten Stunden hält sich reines B_4H_{10} ganz unverändert, wie wir oft durch Prüfung seiner physikalischen Eigenschaften, z. B. seiner Tension in flüssigem Zustande, feststellen konnten. Diese anfängliche Beständigkeit ermöglicht allein das Arbeiten mit reinen Präparaten. Sobald aber erst ein kleiner Teil des Gases unter Volumenvergrößerung und gleichzeitiger Abscheidung von Tröpfchen zerfallen ist, macht die Veränderung rasche Fortschritte. Die folgende Übersicht über die Volumenzunahme einer Probe während der ersten Zeit gibt davon ein Bild:

Zeit in Stunden	0	12	22	30	45	69
Volumen in ccm	9.8	9.8	10.0	10.4	10.9	11.4.

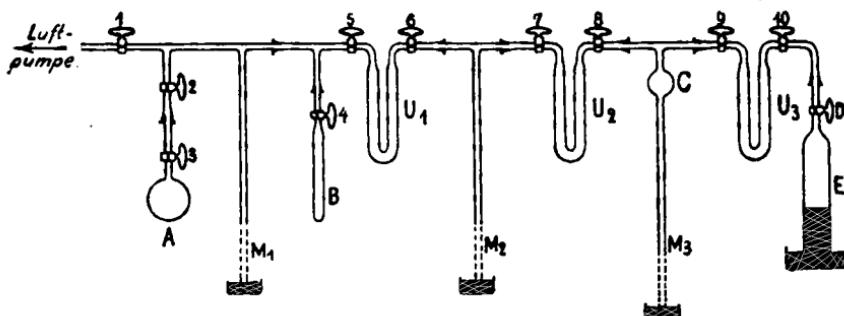
Die gesamten für Versuch II benutzten 135 ccm B_4H_{10} hatten ihr Volumen nach 26 Tagen auf 223 ccm vergrößert (1 : 1.65). Das Gas wurde nun für die weitere Untersuchung und für die Isolierung des darin enthaltenen B_3H_6 benutzt.

Wir bedienten uns des durch die Abbildung veranschaulichten Apparates.

An die zum Auffangen der abgepumpten Gase eingerichtete Quecksilberpumpe¹⁾) schlossen sich, durch Schlitte und die einfachen Hähne 1—10 verbunden, 3 Kondensations-U-Rohre, U_1 , U_2 , U_3 , 3 Manometer von 85 cm Länge, M_1 , M_2 , M_3 (über letzterem die 25 ccm fassende Erweiterung C), ein zur Gasdichtebestimmung dienender Hahnkolben A von 52 ccm Inhalt, ein für die Tensionsmessung bestimmtes Rohr B, sowie endlich das in Quecksilber tauchende, einen Hahn mit T-Bohrung, D, tragende Gasvorratsgefäß E.

¹⁾ Wegen aller Einzelheiten vgl. die erste Mitteilung.

Wir brachten die 223 ccm Gas in D hinein und evakuierten den gesamten Apparat bei geschlossenem Hahn D einschließlich der Bohrung des letzteren vollständig. Alsdann wurde U_3 in flüssiger Luft gekühlt und Hahn D ein wenig geöffnet, so daß das Gas aus D langsam, im Laufe einer halben Stunde, in den Apparat eintrat, wobei alles Kondensierbare in U_3 zurückgehalten wurde. Das nicht kondensierte Gas pumpten wir (2, 4, D)¹⁾ ab. Es waren 115.4 ccm Wasserstoff, der nur durch den Geruch, nicht aber analytisch nachweisbare Spuren von Borwasserstoff enthielt (beim Funken keine Abscheidung und keine Volumenänderung; 4.0 ccm: Volumenverminderung nach der Explosion mit Luft: 5.9 ccm, berechnet: 6.0 ccm).



Das Kondensat in U_3 gab nach der Entfernung des Wasserstoffs bei der Temperatur der flüssigen Luft keine merklichen Gasmengen mehr ab. Wir erwärmen es jetzt (8, 10) mittels des im Anhang beschriebenen Schwefelkohlenstoff-Kühlbades auf -112.1° . Es schmolz und zeigte bei dieser Temperatur am Manometer M_3 die Tension 144 mm. Nachdem U_2 in flüssige Luft gebracht war, schlossen wir 9 und öffneten 8. Das in der Kugel C und den anstoßenden Rohrstücken befindliche Gas kondensierte sich nun in U_2 : das Quecksilber stieg im Manometer M_3 bis auf Barometerhöhe. Durch abwechselndes Schließen und Öffnen von 8 und 9 entfernten wir aus U_3 weitere Gasmengen, die nach Feststellung der Tension mittels M_3 jedesmal in U_2 kondensiert wurden. Die Tension der Flüssigkeit in U_3 (anfangs 144 mm) fiel nach 21-maliger Wiederholung des Gasentnahmens auf 8 mm.

Nun wurden (8, 10) U_3 und U_1 in flüssiger Luft gekühlt, U_2 aber mittels des Schwefelkohlenstoff-Bades (6, 8) auf -112.1° gebracht. Alsdann destillierten wir den Inhalt von U_2 , genau wie vorher denjenigen von U_3 nach U_2 , portionsweise nach U_1 , indem wir die Hähne 6 und 7 abwechselnd schlossen und öffneten und jedesmal die Tension der in U_2 noch zurückbleibenden Flüssigkeit am Manometer M_3 ablesen. Die Tension war anfangs 224 mm und behielt diesen Wert bei 26-maligem Entnehmen von Gas (der Raum zwischen dem Manometer M_3 und den Hähnen 6 und 7 faßte nur wenige ccm) genau bei. Dann erst begann sie rasch zu sinken; in U_2 war jetzt keine Flüssigkeit mehr zu bemerken. Die Konstanz der Ten-

¹⁾ Die eingeklammerten Ziffern usw. bezeichnen hier und später jeweils geschlossene Hähne.

sion bewies die Einheitlichkeit der von U_2 nach U_1 destillierten Substanz. Letztere war B_2H_6 , wie die weiteren Untersuchungen lehrten, zu welchen wir sie benutzten.

Dem in U_1 befindlichen Vorrat an B_2H_6 wurden durch vorübergehendes Erwärmen von U_1 Gasproben entnommen. Die erste pumpten wir ab, um das Gas durch Zersetzen mit Wasser zu analysieren. Es folgte eine Dichtebestimmung; wir brachten (1, 4, 6) U_1 auf Zimmertemperatur, so daß alles B_2H_6 gasförmig wurde und größtenteils in den Hahnkolben A übertrat. Nachdem die Temperatur gemessen und der Druck, unter welchem das Gas stand, an M_1 abgelesen war, wurde Hahn 3 geschlossen, U_1 wieder in flüssige Luft gebracht, der Kolben A nach Schließen des Hahnes 2 aus dem Schliff zwischen 2 und 3 entfernt und mit dem darin enthaltenen B_2H_6 gewogen. Volumen und Leergewicht des Kolbens waren zuvor bestimmt, so daß sich die Gasdichte berechnen ließ. Nach Beendigung der Dichtebestimmung wurde der Kolben wieder in den Schliff zwischen 2 und 3 eingesetzt (2, 4, 5), die hierbei in den Apparat eingedrungene Luft nach Öffnen von 2 mittels der Pumpe entfernt und schließlich (1, 4, 6), nachdem auch Hahn 3 geöffnet war, das B_2H_6 aus dem Kolben wieder in das gekühlte Rohr U_1 destilliert, so daß es für weitere Versuche verwendet werden konnte. Bei der Umständlichkeit der B_4H_{10} -Darstellung und den geringen Ausbeuten an B_2H_6 mußten wir mit letzterem sparsam umgehen.

Für die Bestimmung der Tension des B_2H_6 bei verschiedenen Temperaturen destillierten wir die Substanz (1, 2, 6) aus U_1 in das mit flüssiger Luft gekühlte Rohr B hinein, ließen dieses in einem Petrolätherbad allmählich steigende Temperaturen annehmen und lasen (1, 2, 5) die Tensionen des Borwasserstoffs am Manometer M_1 ab.

Schließlich wurde alles vorhandene B_2H_6 abgepumpt, über Quecksilber aufgefangen und für verschiedene Versuche verwendet. Die Gesamtmenge betrug 45.0 ccm.

Es blieb noch das Kondensat in U_3 zu untersuchen. U_3 wurde auf -80° gebracht und sein Inhalt nach und nach als Gas abgepumpt. Die erste Gasfraktion bestand aus 3.3 ccm. Während ihres Abpumpens sank die wie früher unter Benutzung der Hähne 8 und 9 am Manometer M_3 abgelesene Tension der Flüssigkeit in U_3 von 26 mm auf 2 mm, d. i. auf den dem B_4H_{10} bei -80° zukommenden Wert. Die 3.3 ccm Gas brachten wir mit Natronlauge in Berührung, machten aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern den beim Zerfall der Unterborsäuren entstehenden Wasserstoff frei und maßen letzteren nach erneuter Zugabe von Alkali¹⁾). Seine Menge betrug 21.8 ccm, also das 6.6-fache derjenigen des zersetzen Gases. Da die unter diesen Umständen entwickelte Wasserstoffmenge beim B_2H_6 das

¹⁾ Vgl. die erste Abhandlung, S. 3564, und die weiter unten gemachten Angaben über die Reaktion zwischen B_2H_6 und Alkali.

6-fache, beim B_4H_{10} das 11-fache ($B_2H_6 + 3H_2O = B_2O_3 + 6H_2$; $B_4H_{10} + 6H_2O = 2B_2O_3 + 11H_2$) des ursprünglichen Volumens ist, bestand das Gas zu etwa 90% aus B_2H_6 . Bereits die nächste Gasfraktion von 3.3 ccm war reines B_2H_{10} (die Volumenvermehrung mit NaOH usw. betrug 1:11.2). Danach wurden noch weitere 44.4 ccm reines B_4H_{10} abgepumpt. Schließlich blieb in U_3 ein Tropfen flüssigen Borwasserstoffs zurück, der bei -80° nicht mehr flüchtig war.

Die fraktionierte Destillation der bei der Zersetzung des B_4H_{10} entstandenen Gase bewies also mit Sicherheit, daß außer Wasserstoff nur zwei Verbindungen verschiedener Flüchtigkeit, nämlich B_2H_6 und B_4H_{10} , vorlagen und daß insbesondere kein Borwasserstoff vorhanden war, dessen Siedepunkt unter demjenigen des B_2H_6 oder zwischen denen des B_2H_6 und des B_4H_{10} liegt. Von den der Fraktionierung unterworfenen 223 ccm Gas hatten wir wiedergefunden: 115.4 ccm Wasserstoff, 48.0 ccm B_2H_6 und 48.0 ccm unverändertes B_4H_{10} , zusammen 211.4 ccm. Die Differenz erklärt sich wie bei Versuch I durch die Anwesenheit der Dämpfe schwer flüchtiger Borwasserstoffe in dem ursprünglichen Gas.

Aus Versuch II, bei dem nach 26-tägigem Stehen des B_4H_{10} noch über ein Drittel des letzteren unzersetzt vorgefunden wurde, folgt, daß die Reaktion bei Zimmertemperatur sehr langsam verläuft. Der nächste Versuch III bewies, daß der Zerfall des B_4H_{10} bei 100° in wenigen Stunden zu Ende geht, ohne im übrigen wesentlich anders zu verlaufen als bei I und II.

Wir erhitzten 25.5 ccm B_4H_{10} 5 Stunden lang auf etwa 100° , indem wir den oberen Teil des Glasrohres, in welchem sich das Gas über Quecksilber befand, mit einer dampfdurchströmten Bleirohrschnalle umgaben. Das Gasvolumen vergrößerte sich anfangs sehr schnell, nach $\frac{5}{4}$ Stunden kaum noch wahrnehmbar; seine Zunahme betrug in den letzten 4 Stunden nur wenige Prozent. Das Endvolumen war 53.1 ccm (Vermehrung 1:2.08). Das entstandene Gas wurde wie früher fraktioniert. Wir verwendeten dabei den rechten Teil ($U_1, M_1, U_2, M_2, U_3, E$) des Apparates von Versuch II; nur wurde Rohr E durch ein kleineres von etwa 100 ccm Inhalt ersetzt.

Wir fanden 34.7 ccm Wasserstoff, von dessen vollständiger Reinheit wir uns durch Funkung und Explosionsanalyse überzeugten, 16.85 ccm B_2H_6 , dessen Tension bei -112.1° wieder genau 224 mm betrug, und nur Spuren von B_4H_{10} , etwa 0.5 ccm, und von flüssigen Borwasserstoffen. Demzufolge stimmte dieses Mal die Summe der Volumina (52.05 ccm) auch fast genau mit dem ursprünglichen Gasvolumen (53.1 ccm) überein.

Im Erhitzen von B_4H_{10} auf 100° während einiger Stunden bietet sich ein bequemer Weg zur praktischen Darstellung des B_2H_6 .

Die folgende Zusammenstellung enthält die Mengen von Wasserstoff, B_2H_6 und unverändertem B_4H_{10} , welche wir bei der Zersetzung des B_4H_{10} in den Versuchen I (5 Monate bei Zimmertemperatur), II (26 Tage bei Zimmertemperatur) und III (5 Stunden bei 100°) fanden, und zwar in Volumenprozenten des angewandten B_4H_{10} :

Versuch	I.	II.	III.
Wasserstoff	114.3%	85.5%	136.1%
B_2H_6	53.7 »	35.6 »	66.1 »
Unzersetzt. B_4H_{10} . . .	15.6 »	35.6 »	ca. 2 »

Man ersieht daraus, daß das Verhältnis von Wasserstoff zu B_2H_6 von Versuch zu Versuch wechselt, ein Beweis für die schon erwähnte Tatsache, daß beim Zerfall des B_4H_{10} mehrere Reaktionen nebeneinander herlaufen. Bei 100° macht sich, wie weiter unten gezeigt wird, auch eine langsame Zersetzung des B_2H_6 bemerkbar.

Der Borwasserstoff B_2H_6 .

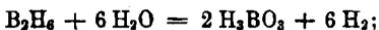
Vorschrift für die Darstellung: Reines B_4H_{10} -Gas¹⁾ wird ungefähr 4 Stunden lang auf etwa 100° erhitzt, z. B. indem man den oberen Teil eines in Quecksilber stehenden, zu höchstens einem Drittel mit dem Gase gefüllten Rohres mit einer dampfdurchströmten Bleirohr-Schlange umgibt. Das hierbei gebildete, aus Wasserstoff, B_2H_6 , sehr wenig B_4H_{10} und Dämpfen schwer flüchtiger Borwasserstoffe bestehende Gas kühlte man mittels flüssiger Luft ab und entfernt den nicht kondensierten Wasserstoff. Das Kondensat wird im Schwefelkohlenstoff-Kühlbade (s. Anhang) auf -112.1° erwärmt: während B_4H_{10} und die schwereren Borwasserstoffe bei dieser Temperatur nicht flüchtig sind, verdampft reines B_2H_6 . Es wird über Quecksilber aufbewahrt. Von seiner Reinheit überzeugt man sich am leichtesten durch die Zersetzung mit Wasser (s. u.). Ausbeute: etwa 66 Vol.-Proz. oder 34 Gewichts-Proz. des angewandten B_4H_{10} .

Die Zusammensetzung des neuen Borwasserstoffs, B_2H_6 , ließ sich nach mehreren Verfahren beweisen. Als Untersuchungsmaterial dienten uns Präparate verschiedener Darstellung; im Folgenden wird angegeben werden, von welchem Versuch (I, II, III) die betreffende Gasprobe herrührte.

Die Einheitlichkeit des Gases wurde bereits durch die bei den Versuchen II und III beschriebenen Tensionsmessungen bewiesen. Der verflüssigte Borwasserstoff zeigte bei -112.1° die genau konstante Tension 224 mm, als allmählich steigende Mengen abdestilliert wurden.

¹⁾ Die Vorschrift für dessen Darstellung s. B. 45, 3558 [1912].

Analyse durch Zersetzen des Gases mit Wasser. Mit Wasser zusammengebracht, zersetzt sich B_2H_6 beim Schütteln in kurzer Zeit nach der Gleichung:



aus einem Teile Gas entstehen also theoretisch 6 Teile Wasserstoff. Wir erhielten folgende Werte:

- | | |
|--------------------------------|---|
| 1. 2.55 ccm (I) | gaben 15.4 ccm reinen Wasserstoff
(Volumenvermehrung 1 : 6.0); |
| 2. 2.45 » (II, Anfangsfaktion) | » 14.3 ccm reinen Wasserstoff
(Volumenvermehrung 1 : 5.85); |
| 3. 3.5 » (II, Endfraktion) | » 21.1 ccm reinen Wasserstoff
(Volumenvermehrung 1 : 6.0); |
| 4. 5.15 » (III) | » 31.0 ccm reinen Wasserstoff
(Volumenvermehrung 1 : 6.0). |

Die bei der Zersetzung des B_2H_6 mit Wasser gebildete Lösung enthält alles Bor als Borsäure. Wir titrierten letztere mit $\frac{1}{10}$ -Barytlauge unter Zusatz von Mannit und fanden

1. in 12.45 ccm Gas (I) 11.9 mg Bor (ber. für B_2H_6 : 12.2 mg),
2. » 15.85 » » (II) 15.3 » » (» » » : 15.6 »).

Analyse durch Explosion des Gases mit überschüssiger Luft. Als 1.9 ccm Gas (I) mit überschüssiger Luft gemengt durch den Funken zur Explosion gebracht wurden, ergab sich eine Volumenkontraktion von 7.7 ccm, d. h. dem Vierfachen des B_2H_6 -Volumens, genau wie es die Gleichung



verlangt.

Die Dichtebestimmung führten wir in der bei Versuch II geschilderten Art aus:

52.0 ccm Gas (II) von 17° und 413 mm Druck wogen 33.0 mg. Hieraus folgen das Gewicht eines ccm bei 0° , 760 mm: 1.241 mg, die Dichte: 13.8 (ber. 13.9), das Molekulargewicht: 27.8 (ber. 28.0).

Einheitlichkeit und Formel B_2H_6 des neuen Borwasserstoffes sind durch diese Ergebnisse sichergestellt. Die vollständige Übereinstimmung zwischen Theorie und Experimenten innerhalb der Fehlergrenzen der letzteren beweist, daß das nach dem angegebenen Verfahren hergestellte B_2H_6 ganz rein ist.

B_2H_6 ist ein farbloses Gas von charakteristischem, widerlichen Geruch, der an B_4H_{10} , zugleich aber auch an Schwefelwasserstoff erinnert.

Die Tensionen des B_2H_4 sind

bei	-130°	-120°	-110°	-100°	-90°
etwa	4 cm	10 cm	25 cm	40 cm	65 cm.

Der Siedepunkt unter 760 mm Druck liegt bei -87 bis -88° . Bei der Schmelztemperatur des Schwefelkohlenstoffs, -112.1° , beträgt die Tension 224 mm.

Der Schmelzpunkt liegt unter -140° .

Die Beständigkeit des B_2H_6 ist viel größer als diejenige des B_4H_{10} . Zwei Proben B_2H_6 , von denen die eine im Dunkeln, die andre im Sonnenlicht bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt wurde, änderten ihr Volumen in einer Woche nicht merklich. Wir unterwarfen das Gas (17.4 ccm) danach der fraktionierten Destillation (vergl. Versuch III) und bekamen 17.05 ccm reines B_2H_6 zurück neben einigen Zehnteln ccm Wasserstoff. Letzterer wird mindestens zum Teil durch die Einwirkung des B_2H_6 auf das Fett der Häbne und Schlitte entstanden sein. Immerhin scheint sich auch B_2H_6 bei Zimmertemperatur langsam zu zersetzen. Dies lässt sich schon deshalb annehmen, weil das Gas bei höherer Temperatur rasch zerfällt.

Funkt man B_2H_6 , so scheiden sich, und zwar deutlich langsamer als beim B_4H_{10} , neben Bor auch höchst widerlich riechende, nichtflüchtige Borwasserstoffe aus. Das Volumen des schließlich gebildeten Gases bleibt daher, wie bei B_4H_{10} , hinter dem berechneten zurück. 2.7 ccm (I) lieferten 7.6 ccm Gas (Volumenvermehrung 1 : 2.8, ber. 1 : 3), welches sich beim Funken und bei der Explosionsanalyse als reiner Wasserstoff erwies.

Beim Erhitzen mit freier Flamme zersetzt sich B_2H_6 unter Abscheidung farbloser und gelblicher fester Borwasserstoffe. Flüssigkeiten, wie sie beim B_4H_{10} auftreten, sind dabei nicht zu beobachten. Dagegen bildet sich hier zunächst als Hauptprodukt die in langen Nadeln krystallisierende, leicht zu sublimierende farblose Substanz, deren Entstehung beim Erwärmen von B_4H_{10} wir früher¹⁾ beschrieben. Wahrscheinlich ist sie beim B_4H_{10} erst das sekundäre Zersetzungsprodukt des primär gebildeten B_2H_6 . Bei höherer Temperatur gehen die festen Borwasserstoffe allmählich in Bor und Wasserstoff über.

Die erwähnten Krystalle entstehen aus B_2H_6 schon langsam bei 100° . So schieden sie sich auf dem kälteren absperrenden Quecksilber ab, als wir 9.7 ccm B_2H_6 8 Stunden lang auf 100° erwärmten. Das Gasvolumen stieg dabei auf 12.2 ccm. Bei der Darstellung des B_2H_6 aus B_4H_{10} ist also zu langes Erhitzen zu vermeiden.

Bei einem anderen Versuch hielten wir das geschlossene Ende eines Rohres, in dem sich 17.05 ccm B_2H_6 über Quecksilber befanden, mittels eines Aluminiumblocks 5 Stunden auf 175° . Das Gasvolumen, welches anfangs schnell, in den letzten 2 Stunden kaum noch zugenommen hatte, betrug schließlich 28.65 ccm (Vermehrung 1 : 1.69). Im Rohre hatten sich vor der erhitzen Stelle über zentimeterlange, farblose Krystallnadeln, im erwärmten

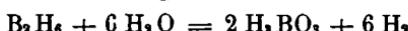
¹⁾ B. 45, 3562 [1912].

Teil selbst ein gelblicher Beischlag abgeschieden. Aus 20.5 ccm des Gases bekamen wir bei der Fraktionierung 18.1 ccm reinen Wasserstoff und 1.75 ccm unzersetztes B_2H_6 . Die farblosen Krystalle wurden durch Wasser nicht verändert; in Natronlauge lösten sie sich auf. Der Zerfall des B_2H_6 in der Wärme wird später genauer zu untersuchen sein.

Ultraviolettes Licht wirkt zersetzend auf B_2H_6 . Eine 24 Stunden lang im Quarzrohr den Strahlen der Quarz-Quecksilber-Bogenlampe ausgesetzte Probe vergrößerte ihr Volumen um etwa $\frac{1}{6}$ und schied krystallisierte, gelbstichig-weiße Substanzen aus.

An der Luft entzündet sich B_2H_6 nur, wenn ihm andre Borwasserstoffe beigemengt sind.

Gegen Wasser ist B_2H_6 höchst empfindlich, ungleich mehr als B_4H_{10} . Schon ein Tropfen Wasser genügt, um das über Quecksilber abgesperrte Gas in wenigen Sekunden nach der Gleichung



zu zersetzen. Auf diese Reaktion gründeten sich unsere oben angeführten Analysen.

Mit Alkalien reagiert B_2H_6 ähnlich wie B_4H_{10} ; es bildet z. B. mit Natronlauge Lösungen, in welchen die Anwesenheit von »Hypoboraten« angenommen werden muß. Die Lösungen geben beim Ansäuern augenblicklich Wasserstoff ab und enthalten dann nur noch die gewöhnliche Borsäure. B_4H_{10} wird durch Natronlauge zunächst vollständig absorbiert¹⁾; B_2H_6 dagegen entwickelt mit Natronlauge sofort etwas Wasserstoff. Insgesamt, anfangs und nach dem Ansäuern, entstehen aus einem Volumen B_2H_6 6 Volumina Wasserstoff, wie bei der Zersetzung durch Wasser. Z. B. vergrößerte sich das Gasvolumen, als wir 4.2 ccm B_2H_6 mit einigen Kubikzentimetern 2-n. Natronlauge unter Schütteln zusammenbrachten, sofort auf etwa 7 ccm und betrug nach Zugeben von Säure und Lauge (zur Absorption des aus der Natronlauge stammenden Kohlendioxyds) 24.4 ccm (Volumenvermehrung 1 : 5.8).

Das Fett der Hähne und Schiffe absorbiert etwas B_2H_6 und zersetzt es langsam; in unserer Apparatur trat deshalb, sobald sie mit B_2H_6 in Berührung gewesen war, immer noch eine Zeitlang etwas Wasserstoff auf.

Der neue Borwasserstoff B_2H_6 ist in verschiedener Hinsicht von Interesse. Vor dem früher gefundenen B_4H_{10} zeichnet er sich durch seine Beständigkeit aus. Seine Formel beweist, daß das Bor in ihm mindestens vierwertig sein muß und also dem Wasserstoff gegenüber

¹⁾ Die Entwicklung einer geringfügigen Menge Wasserstoff ist auf Spuren von beigemengtem B_6H_{12} zurückzuführen.

nicht die Höchstvalenz drei besitzt, wie nach seiner Stellung im periodischen System erwartet wurde. In unserer ersten Mitteilung verschoben wir eine Erörterung darüber, wie sich die Formel des Borwasserstoffs B_4H_{10} erklären lasse, bis zur Beibringung weiteren experimentellen Materials. Jetzt macht es die Vergleichung der Formeln B_2H_6 und B_4H_{10} , die beide gesättigten Kohlenwasserstoffen entsprechen, wahrscheinlich, daß Bor in seinen Wasserstoffverbindungen vierwertig auftritt wie der Kohlenstoff. Die Wasserstoffverbindungen des Bors gleichen denen des Kohlenstoffs in den Siedepunkten (B_2H_6 : -87° , C_2H_6 : -90° , B_4H_{10} : $+16^\circ$, C_4H_{10} , normal: $+1^\circ$, dagegen Si_2H_6 : -7°), unterscheiden sich aber von ihnen erheblich durch ihre Unbeständigkeit. Ein so leichtes Übergehen von Wasserstoffverbindungen in andere, teils (vergl. B_4H_{10}) niedriger, teils höher molekulare, bei Zimmertemperatur ist eine bisher unbekannte Erscheinung. Überhaupt zeigen unsere Untersuchungen, daß die Chemie des Bors, die man für sehr einfach hielt und die übrigens bisher von den Chemikern etwas stiefmütterlich behandelt wurde, noch viele Rätsel bietet. Zu diesen gehören u. a. die niedrigen Boroxyde und die »Unterborsäuren«, deren Existenz aus unseren Beobachtungen und aus den gleichzeitigen Untersuchungen Travers und seiner Mitarbeiter hervorgeht.

Die leichte Zerstörbarkeit des B_2H_6 durch Wasser erklärt, warum B_2H_6 nicht in nennenswerter Menge in dem Gase auftritt, welches bei der Zersetzung des Magnesiumborids durch Säuren entsteht. Früher überraschte es uns im Hinblick auf die Verhältnisse bei den anderen Nichtmetallen, bei denen sich die niedrigst molekularen Wasserstoffverbindungen in der Regel am leichtesten und in größter Menge bilden (z. B. beim Silicium, Phosphor), daß das Hauptprodukt der Reaktion zwischen Magnesiumborid und Säure B_4H_{10} sein sollte. Jetzt liegt die Annahme nahe, daß sich auch hier zunächst hauptsächlich Borwasserstoffe mit kleineren Molekülen bilden, daß sie aber sofort durch Wasser, Magnesiumoxyd oder Säure zerstört werden. Nur dem glücklichen Umstand, daß B_4H_{10} verhältnismäßig beständig gegen Wasser ist, muß man es dann verdanken, daß sich dieser Borwasserstoff, wenn auch in kleinster Ausbeute, isolieren und als Ausgangsmaterial für die Darstellung anderer Borwasserstoffe verwenden läßt. Es ist ja nicht unwahrscheinlich, daß der — interessanteste — Borwasserstoff mit nur einem Boratom im Molekül (BH_4 ?) durch Wasser ebenso leicht oder noch leichter zersetzt wird als B_2H_6 . Trotz sorgfältigsten Suchens haben wir übrigens bei allen bisher von uns studierten Reaktionen von ihm keine Spur gefunden. Dasselbe gilt von dem Borwasserstoff mit 3 Atomen Bor. Mit weiteren Versuchen zur Aufspürung dieser noch fehlenden Verbindungen sind wir beschäftigt.

Der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron haben wir für ihr Interesse an unseren Untersuchungen zu danken, das sie durch Überweisung einer größeren Menge Magnesium bekundet hat.

Anhang: Schwefelkohlenstoff-Kühlbad zur Konstanzhaltung einer Temperatur von —112°.

Bei den vorstehend beschriebenen Untersuchungen bedienten wir uns zur stundenlangen Innehaltung einer konstanten Temperatur von —112° mit Vorteil eines Bades von schmelzendem Schwefelkohlenstoff. Da ein solches Bad auch in anderen Fällen von Nutzen sein kann — es eignet sich beispielsweise vorzüglich zum Eichen von Thermometern —, so sei seine gewisse Vorsichtsmaßregeln erfordernde Herstellung hier beschrieben. Für das in Frage kommende Temperaturgebiet fehlte es bisher an einer einfachen Vorrichtung zur Erzielung einer genau konstanten Temperatur.

Man füllt einen Dewar-Zylinder etwa zur Hälfte mit flüssiger Luft und trägt in diese unter Umrühren (am besten mit einem hölzernen Limonadenlöffel) langsam reinen Schwefelkohlenstoff ein. Der käufliche Schwefelkohlenstoff wird durch einmalige Destillation hinreichend gereinigt; eine besondere Trocknung ist nicht notwendig. Der Schwefelkohlenstoff erstarrt in der flüssigen Luft zu einer schneeartigen, krystallinischen, sich rasch zu Boden setzenden Masse. Das Zugeben von Schwefelkohlenstoff wird fortgesetzt, so lange noch ein Überschuß an flüssiger Luft vorhanden ist und bis die letztere fast vollständig von dem lockeren Schwefelkohlenstoff-Schnee aufgesaugt wird. Mehr Schwefelkohlenstoff darf nicht zugesetzt werden, weil sonst eine zusammenhängende Decke von festem Schwefelkohlenstoff entsteht, welche die noch darunter befindliche flüssige Luft einschließt und Explosionen verursachen kann. In einem anderen, zu einem Drittel gefüllten Dewar-Zylinder kühlte man eine zweite Portion Schwefelkohlenstoff durch Eingießen von flüssiger Luft bis zur eben beginnenden Erstarrung ab und trägt in die kalte Flüssigkeit soviel von dem zuvor hergestellten Schwefelkohlenstoff-Schnee ein, daß ein dicker Brei entsteht. Bei Benutzung der gebräuchlichen Dewar-Zylinder (20 cm Tiefe, 5 cm Weite) behält das so bereitete Kältebad, gelegentlich umgerührt, die Schmelztemperatur des Schwefelkohlenstoffs während mehrerer Stunden genau bei.

Der — in der Literatur ziemlich verschieden angegebene — Schmelzpunkt des Schwefelkohlenstoffs liegt nach Bestimmungen, welche Hr. Hermann von Siemens im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin an einem nach unseren Angaben hergestellten Bade mittels geeichter Widerstandsthermometer ausgeführt hat, bei —112.1°.