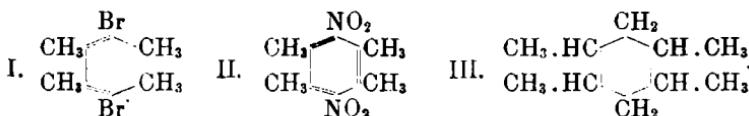


Obwohl wir diese zwei Versuche nicht als zur vollen Identifizierung hinreichend hinstellen möchten, glauben wir dennoch, da sie ein übereinstimmendes Resultat ergeben haben, daraus den Schluß ziehen zu dürfen, daß der Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{20}$  des Vakuumteers mit großer Wahrscheinlichkeit als Hexahydro-durol (1.2.4.5-Tetramethyl-cyclohexan) (Formel III) anzusprechen ist. Dieses wäre alsdann die Muttersubstanz des Durols des Steinkohlenteers:



Ähnliche Dehydrierungsversuche mit dem zweiten Kohlenwasserstoff  $C_{11}H_{22}$  haben bis jetzt zu keinem günstigen Resultat geführt. Seine Eigenschaften sind aber denjenigen des Kohlenwasserstoffes  $C_{10}H_{20}$  derart ähnlich, daß man nicht umhin kann, ihn als sein wahres Homologes zu betrachten, und da äthylierte Homologe des Benzols im Steinkohlenteer so gut wie abwesend sind, so wären wir geneigt, im Kohlenwasserstoffe  $C_{11}H_{22}$ , des Vakuumteers das Hexahydrür des Pentamethyl-benzols zu sehen.

Genf, Organisch-chemisches Laboratorium der Universität.

**481. Alfred Stock, Kurt Friederici und Otto Priess:  
Borwasserstoffe. III.<sup>1)</sup>**

**Feste Borwasserstoffe; zur Kenntnis des  $B_2H_6$ .**

[Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule Breslau.]  
(Eingegangen am 13. Oktober 1913.)

Erhitzt man den gasförmigen Borwasserstoff  $B_4H_{10}$  auf 100°, so zersetzt er sich unter Bildung gasförmiger, flüssiger und fester Substanzen. Wir zeigten in der vorigen Mitteilung, daß das Gas aus Wasserstoff und dem Borwasserstoff  $B_2H_6$  besteht. Heute berichten wir über die nicht flüchtigen Produkte der Reaktion und über einige neue, die Verbindungen  $B_4H_{10}$  und  $B_2H_6$  betreffende Beobachtungen. Mit letzteren sei begonnen.

Durch ultraviolettes Licht wird  $B_4H_{10}$  ähnlich zersetzt wie durch Erwärmen auf 100°, nur langsamer. 66.1 ccm  $B_4H_{10}$ <sup>2)</sup> ver-

<sup>1)</sup> I. Stock und Massenez, B. 45, 3539 [1912]; II. Stock und Friederici, B. 46, 1959 [1913].

<sup>2)</sup> Alle Gasvolumina sind wieder auf 0° und 760 mm reduziert.

größerten nach 68-stündiger Bestrahlung in einem Quarzkölbchen durch die Heraeussche Quarz-Quecksilber-Bogenlampe (4 cm Abstand) ihr Volumen auf 101.5 ccm (Volumenvermehrung: 1:1.54). Im Kölbchen schieden sich gelbe, flüssige und feste Borwasserstoffe aus. Bei der Fraktionierung des Gases fanden wir 52.4 ccm Wasserstoff, 32.5 ccm  $B_2H_6$  und 8.9 ccm unverändertes  $B_4H_{10}$ .

Über  $B_2H_6$  ist Folgendes nachzutragen. Es schmilzt bei  $-169^\circ$ . Während es sich in reinem Zustande über Quecksilber gut hält, scheidet es bei Gegenwart von Luft, auch in Spuren, feste, sauerstoffhaltige Borverbindungen aus. Schwefelkohlenstoff löst etwas  $B_2H_6$ ; die Lösung entfärbt Brom unter Bildung von Bromwasserstoff<sup>1)</sup>. Mit trocknem Chlorwasserstoff reagiert  $B_2H_6$  nicht. Erwärmt man es damit, so zersetzt es sich, als wenn der Chlorwasserstoff nicht zugegen wäre. Mit Ammoniakgas bildet es unter Volumenverkleinerung und Erwärmung flüssige und krystallinische Produkte. Die verschiedene Empfindlichkeit von  $B_4H_{10}$  und  $B_2H_6$  gegenüber Wasser ermöglicht eine annähernde Bestimmung der beiden Gase neben einander. Man gibt zu dem zu analysierenden Gase einige Tropfen Wasser, schüttelt kräftig und liest das zunächst schnell zunehmende, dann einigermaßen konstant bleibende Volumen nach zwei bis drei Minuten ab. Jetzt ist im wesentlichen nur das  $B_2H_6$  zersetzt. Darauf bestimmt man in der früher beschriebenen Weise das  $B_4H_{10}$  durch Zugeben von Natronlauge, Salzsäure und wieder Natronlauge<sup>2)</sup>. Ein Beispiel zeige die Berechnung, welche darauf beruht, daß ein Volumen  $B_2H_6$  bei der Zersetzung 6 Volumina, ein Volumen  $B_4H_{10}$  aber 11 Volumina Wasserstoff liefert.

Analysiert: 2.45 ccm  $B_2H_6$  + 1.65 ccm  $B_4H_{10}$  = 4.10 ccm Gas; Volumen nach Schütteln mit Wasser: 16.5 ccm, Volumenvermehrung: 12.4 ccm; Volumen nach Behandlung mit Natronlauge und Salzsäure: 32.2 ccm;  $B_2H_6$  gefunden:  $\frac{12.4}{5} = 2.48$  ccm (statt 2.45 ccm);  $B_4H_{10}$  gefunden:  $\frac{32.2 - 16.5}{10} = 1.57$  ccm (statt 1.65 ccm).

Auch  $B_2H_6$  zerfällt in der Wärme und liefert bei Anwendung niedrigerer Temperaturen, 100—200°, außer Wasserstoff neue und zwar fast ausschließlich feste Borwasserstoffe. Letztere enthalten neben nicht flüchtigen Bestandteilen einen im Vakuum zu sublimierenden Borwasserstoff, dessen Bildung wir schon früher beim Erhitzen von  $B_4H_{10}$  beobachtet hatten und für den wir nun die Formel  $B_{10}H_{14}$  feststellen konnten. Dieser Borwasserstoff läßt

<sup>1)</sup> Das Studium der Reaktion zwischen Borwasserstoffen und Halogenen bildet eine unserer nächsten Aufgaben.

<sup>2)</sup> Vergl. I. Mitteilung, B. 45, 3560 [1912].

sich leicht isolieren, wenn man ein wagerecht liegendes Rohr mit  $B_2H_6$  zur Hälfte erwärmt, zur andern Hälfte auf Zimmertemperatur hält oder etwas kühl; er setzt sich in dem kalten Rohrteil in schönen, klaren, über zentimeterlangen Nadeln an. In solcher Weise wurden die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Versuche vorgenommen:

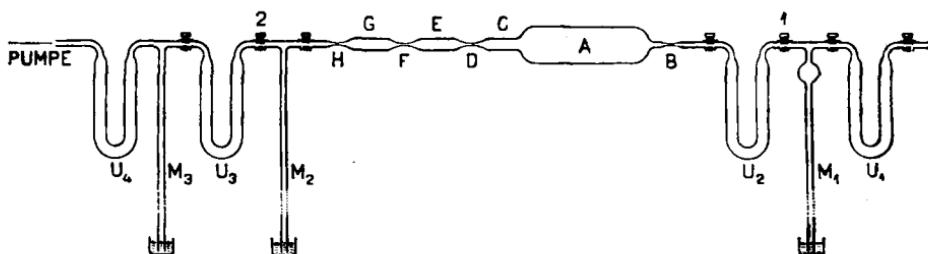
	I	II	III
Angewandtes $B_2H_6$ . . . . .	28.3	58.4	44.5 ccm
Erhitzt auf . . . . .	115—120°	115—120°	170—200°
Dauer des Erhitzen . . . . .	80	48	20 Stdn.
Nicht zersetzes $B_2H_6$ . . . . .	5.3	12.1	0 ccm
Zersetzes $B_2H_6$ . . . . .	23.0	46.3	44.5 ccm
»    »    »    »    »	28.8	57.9	55.6 mg
Entstanden Wasserstoff . . . . .	37.1	72.0	82.4 ccm
Wasserstoff in Vol.-Proz. des zer- setzten $B_2H_6$ . . . . .	161	156	185%
Gewogen $B_{10}H_{14}$ . . . . .	13.7	31.2	24.6 mg

Die Rohre waren so groß, daß das  $B_2H_6$  in ihnen zu Anfang des Versuches  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{3}$  Atmosphäre Druck besaß; sie trugen auf der nicht erhitzten Seite ein engeres mit Einschnürungen versehenes Ansatzrohr, in welches das  $B_{10}H_{14}$  nach dem Abpumpen der Gase zur Wägung hineinsublimiert wurde, und standen weiterhin mit den zur Fraktionierung der Gase dienenden U-Rohren, Manometern und der Quecksilberluftpumpe in Verbindung. Ihre Erhitzung erfolgte elektrisch mittels eines darüber geschobenen 1 mm starken Aluminiumrohres, auf welches einige Windungen der von Schniewindt-Neuendorfe hergestellten asbest-umsponnenen Widerstandskordeln gewickelt waren. Wegen ihrer Einfachheit und Bequemlichkeit ist diese Heizmethode allgemein zu empfehlen. Das Gas fraktionierten wir in der früher beschriebenen Weise. Bei der Temperatur der flüssigen Luft wurde reiner Wasserstoff, bei derjenigen des schmelzenden Schwefelkohlenstoffs, —112°, reines  $B_2H_6$  abgepumpt. Von flüssigen leicht flüchtigen Borwasserstoffen entsteht bei der Zersetzung des  $B_2H_6$  nur eine winzige Menge, die nicht untersucht werden konnte. Bei weitem den Hauptanteil der Zersetzungsprodukte machen die festen Borwasserstoffe aus.  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde nach Beginn der Erhitzung zeigen sich im kalten Rohrteil die ersten Krystalle des  $B_{10}H_{14}$ , die sich allmählich vergrößern. Gleichzeitig treten zähe, gelbe Tröpfchen dicht an der Grenze der erhitzten Zone auf. In letzterer selbst überzieht sich das Rohr mit einer dünnen, meist nur an ihrem Irisieren zu erkennenden Schicht nicht flüchtigen Borwasserstoffs. Diese Schicht ist farblos, wenn nur auf 120° erwärmt wurde, dagegen intensiv gelb, wenn die Temperatur höher stieg

(Versuch III). Der bei niedrigeren Temperaturen abgeschiedene farblose Borwasserstoff ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Äther; mit Wasser bildet er augenblicklich weiße Krystalle, welche bei längerer Berührung mit dem Wasser verschwinden und mit Natronlauge eine gelbe, auf Säurezusatz wieder farblos werdende Lösung liefern. Die gelbe Substanz entsteht beim Erhitzen aus der farblosen unter Wasserstoff-Entwicklung. Daher fanden wir bei Versuch III verhältnismäßig mehr Wasserstoff als bei I und II. Aus den Zahlen der obigen Tabelle läßt sich berechnen, daß das Atomverhältnis von Bor zu Wasserstoff in den nichtflüchtigen Borwasserstoffen bei I und II etwa 1:1.5, bei III aber ungefähr 1:0.9 ist. Die gelben Stoffe sind also wesentlich wasserstoff-ärmer; sie dürften den gelben festen Borwasserstoffen gleichen, welche aus  $B_4H_{10}$  zu erhalten sind (s. u.), vielleicht mit ihnen identisch sein.

Zur Darstellung des  $B_{10}H_{14}$  aus  $B_2H_6$  erhitzt man letzteres in der oben angegebenen Weise am besten 48 Stunden lang auf  $115-120^\circ$ . Längeres oder höheres Erwärmen verkleinert die Ausbeute, die etwa die Hälfte vom Gewicht des zersetzen  $B_2H_6$  beträgt. Es entstehen ungefähr halb so viel Milligramm  $B_{10}H_{14}$ , wie Kubikzentimeter  $B_2H_6$  von Zimmertemperatur angewendet wurden.

Auf die Reinigung und die Eigenschaften des  $\text{Bi}_{10}\text{H}_{14}$  kommen wir später zurück.



Für die Zersetzung des  $B_4H_{10}$  bei  $100^\circ$  benutzten wir zuletzt folgenden Apparat (s. d. Figur). 150—200 ccm reinstes  $B_4H_{10}$  wurden in das etwa  $\frac{3}{4}$  l fassende Gefäß  $A$  ( $5\frac{1}{2}$  cm weit, 30 cm lang) von  $U_2$  aus eingefüllt. Darstellung, Reinigung und Prüfung des  $B_4H_{10}$  geschahen nach den früher gegebenen Vorschriften unter Benutzung der U-Rohre  $U_1$  und  $U_3$  und des Manometers  $M_1$ . Nachdem die Reinigung des Gases beendet war, schlossen wir Hahn 1 und evakuierten den Apparat, während  $U_2$  mit dem  $B_4H_{10}$  in flüssiger Luft stand. Als dann schlossen wir Hahn 2 und ließen das  $B_4H_{10}$  durch Erwärmen von  $U_2$  in  $A$  hineinströmen. Nun wurde  $A$  von  $U_2$  durch Abschmelzen der kapillaren Verengung  $B$  getrennt. Das in  $U_2$  zurückbleibende  $B_4H_{10}$  verwendeten wir für andre Versuche.

*A*, an welches sich die 8 mm weiten, je 10 cm langen, durch die Kapillaren *D*, *F*, *H* abgeteilten Rohrstücke *C*, *E*, *G* anschlossen, wurde jetzt durch dampfgeheizte Bleirohrschenkel auf seiner ganzen Länge (bei einzelnen Versuchen auch nur zur rechten Hälfte) mehrere Stunden lang auf etwa 100° erwärmt, indem gleichzeitig *C* mit Wasser gekühlt wurde. In der früher beschriebenen<sup>1)</sup> Weise zersetzte sich das  $B_4H_{10}$  allmählich unter starker Vergrößerung des am Manometer *M*<sub>2</sub> zu beobachtenden Druckes. In *A* entstanden flüssige und feste, farblose und gelbe Stoffe, deren flüchtiger fester Bestandteil,  $B_{10}H_{14}$ , großenteils nach *C* sublimierte. Zur Trennung und Prüfung der verschiedenen hierbei gebildeten Borwasserstoffe pumpten wir zunächst die Gase aus *A* unter Kühlung des U-Rohres *U*<sub>3</sub> mit flüssiger Luft ab: Reiner Wasserstoff wurde entfernt; in *U*<sub>3</sub> kondensierten sich die flüchtigsten Borwasserstoffe. Zu ihrer Fraktionierung dienten die U-Rohre *U*<sub>3</sub> und *U*<sub>4</sub>, sowie das Manometer *M*<sub>3</sub>.

Diese Borwasserstoffe bestanden aus  $B_2H_6$ , etwas nicht zersetzen  $B_4H_{10}$  und einer bei Zimmertemperatur flüssigen, bisher noch nicht näher untersuchten, in ziemlicher Menge gebildeten Fraktion. Letztere ist schwerer flüchtig als  $B_4H_{10}$ , ähnelt in manchen Beziehungen dem früher beschriebenen  $B_6H_{12}$  (dessen Formel nicht ganz fest steht) und dürfte sich aus mehreren Verbindungen zusammensetzen, deren Untersuchung außerordentlich große experimentelle Schwierigkeiten verursacht, weil diese Stoffe überaus schnell mit dem Habenfett unter Wasserstoff-Entwicklung reagieren, so daß dadurch genauere Tensionsmessungen unmöglich gemacht werden. Diese Borwasserstoff-Fraktion hat bei -80° keine wahrnehmbare, bei 0° etwa 20 mm Tension; mit Luft in Berührung gebracht, entzündet sie sich explosionsartig; anfangs leichtflüssig und farblos, färbt sie sich bei Zimmertemperatur nach 24 Stunden gelb, scheidet vorübergehend Krystalle ab und verwandelt sich in einigen Tagen in eine nicht mehr fließende, intensiv gelbe, klare Masse. Gasentwicklung ist dabei nicht zu beobachten. Die Erscheinungen dürften auf eine Polymerisierung der zunächst vorhandenen flüchtigen Borwasserstoffe zurückzuführen sein.

Nach der Entfernung der leicht flüchtigen Bestandteile erhitzten wir *A* noch einige Stunden auf 100°, um das  $B_{10}H_{14}$  im Vakuum quantitativ nach *C* zu treiben. Die hierbei freiwerdenden kleinen Mengen reinen Wasserstoffs wurden andauernd abgepumpt. *C* kühlten wir, um nicht zu viel  $B_{10}H_{14}$  zu verlieren, mit Eiswasser<sup>2)</sup>. Sobald kein  $B_{10}H_{14}$  mehr sublimierte, trieben

<sup>1)</sup> Vergl. II. Mitteilung, B. 46, 1965 [1913].

<sup>2)</sup> Am einfachsten durch das aus einem großen eisgefüllten Trichter abtropfende und durch einen Wattebausch verteilte Schmelzwasser. Es empfiehlt sich nicht, schon bei dieser ersten Sublimation mit Kohlendioxyd zu kühlen, weil das  $B_{10}H_{14}$  dann leicht kleine Mengen flüchtigerer Borwasserstoffe zurückhält und sich später bei der Berührung mit Luft entzünden kann.

wir es, indem nun auch *C* durch Dampfschlangen erwärmt wurde, nach *E* und dann nach dem Abschmelzen der Kapillare *D* weiter nach *G*. Zur Kühlung diente dabei festes Kohlendioxyd, welches wir in passend ausgeschnittenen Pappkästchen an die Röhrchen brachten. *G* mit dem  $B_{10}H_{14}$  wurde schließlich durch Abschmelzen der Capillaren *F* und *H*<sup>1)</sup> von dem übrigen Apparat getrennt.

Wir öffneten Gefäß *A* durch Abschneiden des Ansatzrohres *C*, wobei wir trockne Luft einströmen ließen, und behandelten seinen Inhalt mit trocknem Schwefelkohlenstoff; es löste sich ein Teil der festen Borwasserstoffe, ein anderer gelbbräun gefärbter Teil blieb zurück. Dieser wurde, so weit es ging, aus dem Rohre entfernt, zerkleinert und einige Stunden am Rückflußkühler mit trocknem Schwefelkohlenstoff extrahiert<sup>2)</sup>. Die Schwefelkohlenstofflösung hinterließ beim Eindampfen im trocknen Luftstrom fast einheitlich aussehende farblose Krystalle, welche durch eine kleine Menge gefärbter Stoffe verunreinigt waren. Dieser Rückstand löste sich in Schwefelkohlenstoff wieder glatt auf. Der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Teil des Inhalts von *A* schien ebenfalls ziemlich einheitlich zu sein, wie aus seinem charakteristischen Verhalten gegenüber Wasser (s. u.) hervorging.

Die Zersetzung des  $B_4H_{10}$  bei 100° liefert also im wesentlichen drei feste Borwasserstoffe: einen im Vakuum flüchtigen,  $B_{10}H_{14}$ , und zwei nicht flüchtige, einen farblosen schwefelkohlenstoff-löslichen und einen gelben unlöslichen. Die Mengenverhältnisse, in welchen sich die letzteren bilden, hängen von der Art der Erhitzung des  $B_4H_{10}$  ab. Erwärmte man das Gas in der ganzen Ausdehnung des Rohres *A* und recht lange, so bekommt man fast nur den gelben unlöslichen Körper, weil der andre allmählich in diesen übergeht.  $B_{10}H_{14}$  entsteht vielleicht nur durch die sekundäre Zersetzung des  $B_2H_6$ . Die folgende Tabelle veranschaulicht die von uns isolierten Mengen der einzelnen Zersetzungspprodukte des  $B_4H_{10}$ . Die oben besprochene, aus flüssigen Borwasserstoffen bestehende Fraktion ist hier nicht berücksichtigt, weil wir ihr Gewicht nicht ermittelt haben. Der gelbe Borwasserstoff ließ sich nur unvollkommen aus Rohr *A* entfernen, so daß im letzteren manchmal die Hauptmenge zurückblieb, die wir benutzten, um die Reaktionen der Verbindung zu studieren.

<sup>1)</sup> Das Abschmelzen darf erst erfolgen, wenn das  $B_{10}H_{14}$  die Temperatur des Kohlendioxyds angenommen hat. Sonst scheidet sich wegen der Flüchtigkeit des  $B_{10}H_{14}$  beim Abschmelzen der Capillaren in letzteren etwas Bor ab.

<sup>2)</sup> In dem von Stock und Rudolph, B. 48, 154 [1910], beschriebenen Apparat.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Druck des $B_4H_{10}$ in Rohr A vor der Erhitzung . . . . .	93	136	171	?	295	294 mm
$B_4H_{10}$ angewandt . . . . .	93	169	171	120	112	109 ccm
Dauer der ersten Erhitzung <sup>1)</sup> . . . . .	5	5	3	4	4	$3\frac{1}{2}$ <sup>2)</sup> Stdn.
Dauer der nachträglichen Erhitzung im Vakuum . . . . .	2	4	24	2	6	0 »
$B_4H_{10}$ zurückgewonnen . . . . .	6	5	$1\frac{1}{2}$	ca. 5	$2\frac{1}{2}$	5 ccm
$B_4H_{10}$ zersetzt . . . . .	212	402	415	282	269	255 mg
$B_2H_6$ gefunden . . . . .	50	92	69	63	44	63 ccm
» » . . . . .	64	117	88	80	56	80 mg
$B_{10}H_{14}$ isoliert . . . . .	52.5	52	48	—	—	— »
Nichtflüchtiger, farbloser Borwasserstoff isoliert . . . . .	3	16	7	29	9	26 »
Nichtflüchtiger, gelber Borwasserstoff isoliert . . . . .	25	32	82	40	53	66 »

Die Untersuchung der festen Borwasserstoffe konnte in Anbetracht der Schwierigkeiten und kleinen Ausbeuten, mit welchen diese Substanzen zu gewinnen sind, eine nur beschränkte sein. Zur Darstellung von 150 ccm  $B_4H_{10}$  müssen ja 300 g Magnesiumborid durch Säure zersetzt werden.

#### Der Borwasserstoff $B_{10}H_{14}$ .

Darstellung: 1. Durch 4—5-stündiges Erwärmen von  $B_4H_{10}$ -Gas auf 100° oder 2. durch 48-stündiges Erhitzen von  $B_2H_6$  auf 115—120° (Apparaturen und Einzelheiten s. o.; bei Verfahren 1. ist Rohr A ganz zu heizen).

Ausbeute: nach beiden Verfahren etwa  $\frac{1}{2}$  mg pro ccm des angewandten Gases.

Reinigung: Durch mehrfache Sublimation im Vakuum bei 60—80° unter Kühlung mit festem Kohlendioxyd. Die reine Substanz hinterläßt bei der Verflüchtigung keinen Rückstand. Man hebt sie bis zur Verwendung am besten in evakuierten, zugeschmolzenen Gefäßen bei niedriger Temperatur auf.

Zu den folgenden Bestimmungen wurden Präparate verschiedener Darstellungen (nach Verfahren 1. und 2.) benutzt.

Analyse: Ein offenes Glasrörchen mit der Substanz wurde in ein auf einer Seite geschlossenes, auf der andren Seite mit der Quecksilberluftpumpe in Verbindung stehendes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase gebracht. Während das die Substanz enthaltende Rohrende zunächst mit festem Kohlen-

<sup>1)</sup> Bei I. und II. wurde Rohr A ganz erhitzt, bei III. bis VI. nur zum Teil.

<sup>2)</sup> Auf 150° statt wie sonst auf 100°.

dioxyd (in einem Pappschädelchen) gekühlt wurde, damit sich kein  $B_{10}H_{14}$  verflüchtigte, evakuierten wir den Apparat vollständig, erhitzten den mittleren Teil des Rohres auf dunkle Rotglut und erwärmen dann die Substanz selbst auf 50—60°. Ihre Dämpfe zersetzten sich in dem heißen Rohrteil in Bor und Wasserstoff, welcher abgepumpt und gemessen wurde. Von seiner Reinheit überzeugten wir uns jedes Mal durch Funken und Verpuffen mit überschüssigem Sauerstoff. Das Bor setzte sich als schwarzbrauner Ring im ersten Stück der erhitzten Strecke an. Dicht vor dieser Stelle entstand ein schwacher, gelblicher Beschlag fester Borwasserstoffe durch die Einwirkung der hier herrschenden niedrigeren Temperaturen auf den  $B_{10}H_{14}$ -Dampf. Dieser Beschlag wurde durch nachträgliche stärkere Erhitzung ebenfalls in Bor und Wasserstoff zerlegt. Das Bor lösten wir schließlich in Salpetersäure auf und bestimmten es als Borsäure durch Titration mit Baryt unter Mannitzusatz. Um sicher zu sein, daß der braune Beschlag nicht noch Wasserstoff enthielt, nahmen wir eine Analyse (III) in einem Quarzrohr vor, erhitzten dessen Mittelstück zunächst wie früher auf etwa 700° und nach Beendigung der Zersetzung des  $B_{10}H_{14}$  bis auf 1100°. Die braune Substanz gab hierbei keinen Wasserstoff mehr ab, bestand also ersichtlich aus reinem Bor.

Analysenresultate (die eingeklammerten Werte sind die für  $B_{10}H_{14}$  berechneten):

I. 26.4 mg Sbst.: 34.5 ccm Wasserstoff (33.4 ccm) und 23.5 mg Bor (23.4 mg). — II. 30.3 mg Sbst.: 39.0 ccm Wasserstoff (38.3 ccm) und 27.1 mg Bor (26.9 mg). — III. 52.5 mg Sbst.: 68.4 ccm Wasserstoff (66.4 ccm) und 47.0 mg Bor (46.6 mg).

$B_{10}H_{14}$  Ber. B 88.63, H 11.37.

$B_{10}H_{15}$ . » » 87.92, » 12.08.

Gef. (im Mittel) » 89.3, » 11.7.

Molekulargewichts-Bestimmung: Durch Gefrierpunktsbestimmung der Benzol-Lösung:

I. 13.05 mg Sbst., 5.70 g Benzol; D = 0.0930. — II. 24.6 mg Sbst., 5.18 g Benzol; D = 0.2000. — III. 47.5 mg Sbst., 5.16 g Benzol; D = 0.3900.

Mol.-Gew. Ber. 124.1. Gef. I. 126, II. 122, III. 121.

Nach den Molekulargewichts-Bestimmungen unterliegt es keinem Zweifel, daß der neue Borwasserstoff 10 Atome Bor im Molekül enthält. Diese Tatsache stellt in Verbindung mit den obigen Analysenergebnissen die Formel  $B_{10}H_{14}$  sicher. Es ist zu berücksichtigen, daß die Wasserstoff-Bestimmung wegen der nicht ganz auszuschließenden Feuchtigkeit ein wenig zu hohe Werte liefern muß.

$B_{10}H_{14}$  ist eine farblose Substanz von stechendem, eigenständlichem Geruch, der etwas an den Geruch der Überosmiumsäure, nicht mehr an denjenigen der flüchtigeren Borwasserstoffe, erinnert. Sie bildet, langsam im Vakuum sublimiert, lange Nadeln, schnell sublimiert oder aus Lösungen krystallisiert, kompaktere Krystalle von der Dichte 0.94.

Sie schmilzt scharf bei  $99.5^{\circ}$  zu einer wasserklaren Flüssigkeit, die wieder leicht krystallisiert. Nach vorhergehendem Erwärmen im evakuierten Röhrchen auf  $200^{\circ}$  schmilzt sie bei  $98-99.5^{\circ}$ , ist also etwas zersetzt. Erhitzt man die Schmelze noch höher, so färbt sie sich unter Gas-, wohl Wasserstoff-Entwicklung gelb und bräunlich und erstarrt bei  $270^{\circ}$  zu einer hellbraunen, krystallinischen, in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Masse, welche sich bei  $300^{\circ}$  augenscheinlich nicht weiter verändert. Möglicherweise ist diese identisch mit dem später zu beschreibenden gelben Borwasserstoff.

An freier Luft verflüchtigt sich  $B_{10}H_{14}$ , dessen Tension bei  $50^{\circ}$  ca. 1—2 mm beträgt, bei Zimmertemperatur langsam; 48 mg, die auf einem Uhrglas aufbewahrt wurden, verdampften in 2 Tagen. Eine chemische Veränderung der Substanz war dabei nicht wahrzunehmen. Die Dämpfe müssen aber langsam mit der Luft reagieren, denn wenn man  $B_{10}H_{14}$  längere Zeit in luftgefüllten Gefäßen liegen läßt, so entwickelt sich ein intensiver Geruch nach  $B_4H_{10}$ .

Gegen vorübergehende Temperaturerhöhung ist  $B_{10}H_{14}$  verhältnismäßig beständig. Werden seine Dämpfe im Vakuum durch ein auf 20 cm Länge auf  $400^{\circ}$  erhitztes Rohr geleitet, so sind sie noch großen-teils unzersetzt. Neue flüchtige Borwasserstoffe entstehen hierbei nicht. Bei  $600-700^{\circ}$  zerfallen die Dämpfe in Bor und Wasserstoff (s. o.).

$B_{10}H_{14}$  löst sich in Alkohol, Äther, Benzol, ganz besonders leicht in Schwefelkohlenstoff und kann beim Eindampfen der Lösungen, allerdings nur unter großen, durch seine Flüchtigkeit bedingten Verlusten, wiedergewonnen werden. Wasser greift es nicht an; auf kochendem Wasser schwimmt es geschmolzen unverändert. Verdünnte Natronlauge löst es mit intensiv gelber Farbe. Beim Ansäuern trübt sich die Lösung milchig durch Tröpfchen, welche bald krystallinisch erstarren. Dabei entwickelt sie etwas Gas und riecht schwach  $B_4H_{10}$ -ähnlich. Mit konzentrierter Salpetersäure reagiert  $B_{10}H_{14}$  kaum. Permanganatlösung reduziert es unter Braunstein-Abscheidung, wobei wiederum deutlicher Geruch nach  $B_4H_{10}$  auftritt.

Bei längerem Aufbewahren unter Luftabschluß bei Zimmertemperatur erfährt  $B_{10}H_{14}$  eine Zersetzung, die sich schon nach einigen Tagen dadurch bemerkbar macht, daß die vorher ohne Rückstand flüchtige Substanz im Vakuum nicht mehr restlos zu sublimieren ist. Man hebt darum die Präparate, wenn es darauf ankommt, sie ganz rein zu erhalten, am besten in festem Kohlendioxyd auf.

Der gelbe, schwefelkohlenstoff-unlösliche, feste Borwasserstoff.

Diese Substanz setzt sich beim Erwärmen von  $B_4H_{10}$  innerhalb des erhitzten Rohres (s. o.) ab und wird nach dem Zerkleinern

und nach dem Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff, in welchem sie ganz unlöslich ist, als intensiv gelbes Pulver gewonnen. In Form dickerer Stücke ist sie bräunlich. Bei der Darstellung muß Feuchtigkeit vollständig ausgeschlossen werden. In trockner Luft ist die Substanz unverändert haltbar. Da sie nicht unzersetzt flüchtig, schmelzbar oder löslich ist, war ihr Molekulargewicht nicht zu bestimmen. Wir beschränkten uns auf die ungefähre Ermittlung des Atomverhältnisses, in welchem sie Bor und Wasserstoff enthält. 82.5 mg wurden im Porzellanschiffchen im Vakuum allmählich bis auf 1150° erhitzt und gaben dabei unter Hinterlassung von Bor 62.0 ccm = 5.6 mg reinen Wasserstoff ab. Dieser Borwasserstoff enthält seine Elemente also etwa im Verhältnis 5B:4H, d. h. ist wesentlich wasserstoff-ärmer als die meisten anderen von uns untersuchten Borwasserstoffe. Die Wasserstoffentwicklung beim Erhitzen erfolgte deutlich in mehreren Stufen; sie zeigte Maxima bei ca. 400°, 600° und 800°. Zwischen 1000° und 1150° wurde kein Gas mehr abgegeben, so daß man den Rückstand, der übrigens Silicium aufgenommen hatte und in Salpetersäure nicht mehr ganz löslich war, als wasserstofffrei ansehen konnte. Die sprungweise Wasserstoff-Abspaltung deutet an, daß aus dem gelben Borwasserstoff nach einander mehrere sicher sehr hochmolekulare, schon vollständig borartige Borwasserstoffe entstehen. Ähnlich liegen die Verhältnisse bekanntlich beim Kohlenstoff; denn in den verschiedenen Arten »Kohle« hat man zweifellos ebenfalls mit steigendem Molekulargewicht immer kohlenstoff-ähnlicher werdende Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff (und anderen Elementen) anzunehmen.

Die charakteristischste, für seine chemische Einheitlichkeit sprechende Eigenschaft dieses Stoffes ist sein Verhalten gegenüber Wasser. Schon aus der Luft zieht er begierig Feuchtigkeit an. In kaltem Wasser löst er sich unter schwacher Gasentwicklung langsam, aber vollständig mit goldgelber Farbe. Die in der Kälte ziemlich beständige, sehr schwach sauer reagierende Lösung hinterläßt, im Vakuum eingedampft, gelbe Krystalle, welche von Wasser wieder ohne Rückstand aufgenommen werden und kräftig Permanganatlösung, nicht aber eine Jod-Kaliumjodid-Lösung reduzieren. Durch Alkali wird ihre wäßrige Lösung nicht verändert; auch der ursprüngliche feste Borwasserstoff löst sich in Natronlauge kaum anders auf als in Wasser. Er scheint also ebenso wie die aus ihm mit Wasser entstehende gelbe Substanz keine sauren Eigenschaften zu besitzen, im Gegensatz zu manchen, von den andren Borwasserstoffen sich ableitenden Stoffen. Kocht man die gelbe wäßrige Lösung — die alkalische verhält sich ähnlich — einige Stunden, so entfärbt sie sich allmählich unter

schwacher, gleichmäßiger Entwicklung eines Gases von widerlichem Geruch, der ganz anders ist als bei den uns bekannten Borwasserstoffen. Beim Eindampfen der erhitzen, stark sauer reagierenden Lösung im Vakuum bleibt ein großschuppig-krystallinischer, bräunlichweiß gefärbter Rückstand. Er scheint etwas Borsäure zu enthalten, ist aber wesentlich leichter in Wasser löslich als diese. Übrigens krystallisiert Borsäure, wenn man ihre Lösung im Vakuum zur Trockne bringt, auch anders als unsere Substanz. Diese hat wahrscheinlich Säurecharakter, denn ihre wäßrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Natronlauge gelb und entfärbt sich wieder beim Ansäuern. Sie reduziert noch Permanganatlösung, jedoch schwächer als der gelbe Stoff, aus dem sie entstand (15 mg banden etwa 7 mg Sauerstoff). Im Glühröhrchen höher erhitzt, gibt sie einen weißen, nicht mehr ganz wasserlöslichen Rückstand von ebenfalls reduzierenden Eigenschaften.

Der gelbe Borwasserstoff vergrößert sein Gewicht durch die Behandlung mit kaltem Wasser nur wenig, durch das Kochen der Lösung erheblich mehr; z. B. gaben 29.0 mg zuerst 35.7 mg gelbe, dann 52.4 mg schwach gefärbte Krystalle.

Der farblose, schwefelkohlenstoff-lösliche, feste  
Borwasserstoff.

Dieser Borwasserstoff bildet sich ebenfalls in dem Rohre, in welchem  $B_4H_{10}$  erhitzt wird (s. o.), geht in Lösung, wenn der Inhalt des Rohres mit Schwefelkohlenstoff behandelt wird, und ist durch Verdampfen des letzteren im Vakuum bei Zimmertemperatur in Form gut ausgebildeter, farbloser, augenscheinlich einheitlicher Krystalle zu erhalten, denen kleinere Mengen anderer, gefärbter und zum Teil wohl auch flüssiger Borwasserstoffe beigemischt sind. Die Ausbeute an diesem Stoff ist immer sehr klein; fast Null, wenn das  $B_4H_{10}$  vollständig und lange auf 100° erwärmt wurde. Es war uns daher nicht möglich, die Substanz zu reinigen und zu analysieren. Wir mußten uns damit begnügen, mit dem rohen Material eine Molekulargewichtsbestimmung durch Messung des Gefrierpunktes der Benzolösung vorzunehmen: 22.0 mg Subst., 5.85 g Benzol,  $D = 0.141^\circ$ ;  $M = 142$ . Im Molekül des Borwasserstoffes, der den Hauptbestandteil der Krystalle ausmacht, dürften wohl 12 Atome Bor (12 B = 132) enthalten sein.

Die Verbindung unterscheidet sich von dem gelben, festen Borwasserstoff durch die Farblosigkeit und die Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff, Benzol usw., aus denen sie beim Eindampfen unverändert

wiedergewonnen werden kann, vom  $B_{10}H_{14}$ , dem sie im Geruch ähnelt, dadurch, daß sie weder schmilzt, noch unzersetzt flüchtig ist. Von Luft und Wasser wird sie in kürzerer Zeit nicht ersichtlich verändert. Mit Natronlauge gibt sie eine gelbe geruchlose Lösung, aus welcher Säuren sternartige, weiße, schwefelkohlenstofflösliche, flüchtige, ähnlich wie  $B_{10}H_{14}$ , riechende Kryställchen ausfallen, die sich in Lauge wieder mit gelber Farbe lösen, augenscheinlich also saurer Natur sind.

Beim Erwärmen auf  $150^\circ$  gibt dieser Borwasserstoff unter schwacher Wasserstoff-Entwicklung und Abspaltung eines neuen flüssigen, im Vakuum bei  $50^\circ$  noch nicht flüchtigen, bei höherer Temperatur aber zu destillierenden Borwasserstoffes in gelbe Substanzen über, welche durch ihre Unlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff und ihr Verhalten gegenüber Wasser dem vorher besprochenen gelben festen Borwasserstoff gleichen und mit ihm identisch sein dürften. Dadurch erklärt sich, warum man so wenig von jenem findet, wenn man  $B_4H_{10}$  bzw. seine Zersetzungprodukte lange erhitzt.

Bei den mannigfaltigen, vorstehend beschriebenen Reaktionen richteten wir wieder unsere besondere Aufmerksamkeit darauf, ob dabei die Borwasserstoffe mit einem oder mit drei Atomen Bor im Molekül entstanden<sup>1)</sup>. Man darf wohl voraussetzen, daß ersterer flüchtiger als  $B_2H_6$  sein, letzterer seiner Flüchtigkeit nach zwischen  $B_2H_6$  und  $B_4H_{10}$  stehen muß. Auch jetzt haben wir aber von diesen Verbindungen keine Spur gefunden. Es scheint, daß man vom  $B_4H_{10}$ , unserem bisherigen Ausgangsmaterial, nur zu Borwasserstoffen mit einer paaren Zahl von Boratomen im Molekül kommt und daß man für die Darstellung anderer Borwasserstoffe neue Methoden suchen muß<sup>2)</sup>.

Die folgende Zusammenstellung gibt eine gedrängte Übersicht und Charakteristik der bisher isolierten oder als besondere Verbindungen erkannten Borwasserstoffe, geordnet nach abnehmender Flüchtigkeit:

1.  $B_2H_6$ . Entsteht beim Erhitzen von  $B_4H_{10}$ . Schmp. —  $169^\circ$ , Sdp. —  $87^\circ$ . Sehr empfindlich gegen Wasser, sonst ziemlich haltbar.

2.  $B_4H_{10}$ . Durch Fraktionieren des aus Magnesiumborid und Säure entstehenden Rohgases. Schmp. —  $112^\circ$ , Sdp. +  $16^\circ$ . Zerfällt

<sup>1)</sup> Die Prüfung des widerlich riechenden Gases, welches sich beim Kochen der wäßrigen Lösung des gelben, festen Borwasserstoffes entwickelt, steht noch aus.

<sup>2)</sup> Vorläufige Versuche über die Einwirkung von Borchlorid auf Calciumhydrid hatten wenig ermutigende Ergebnisse.

sehr leicht in eine große Zahl anderer Borwasserstoffe; durch Wasser langsam zersetzt.

3. Flüssige, farblose Fraktion von der Tension ca. 20 mm/0°. Entsteht wie 1. Sehr zersetztlich; in einigen Tagen zu gelben, festen Substanzen polymerisiert. Enthält vielleicht  $B_6H_{12}$ .

4.  $B_6H_{12}$ . Wie 2. aus dem Rohgas. Formel (Zahl der H-Atome) nicht ganz sicher. Tension: 10 mm/0°. Sehr zersetztlich und empfindlich gegen Wasser.

5.  $B_{10}H_{14}$ . Entsteht wie 1. und beim Erhitzen von  $B_2H_6$ . Schmp. 99.5°. Unzersetzt flüchtig. Löslich in Schwefelkohlenstoff; unlöslich in Wasser. Mit Natronlauge gelbe Lösung.

6.  $CS_2$ -löslicher, nicht flüchtiger, farbloser Borwasserstoff. Entsteht wie 1. Enthält wahrscheinlich 12 Atome Bor im Molekül. Beständig gegen Wasser. Mit Natronlauge gelbe Lösung. Gibt beim Erhitzen 7.

7.  $CS_2$ -unlöslicher, nicht flüchtiger, gelber Borwasserstoff. Entsteht wie 1. und durch Erhitzen von 6. Atomverhältnis: etwa 5 B : 4 H. In Wasser unter Zersetzung löslich.

Dazu kommen noch die folgenden kaum untersuchten Substanzen:

8. Schwer flüchtiger, flüssiger Borwasserstoff. Entsteht beim Erwärmen von 6.

9. Farbloser, nichtflüchtiger,  $CS_2$ -unlöslicher Borwasserstoff. Entsteht beim Erwärmen von  $B_2H_6$ . Mit Wasser weiße Krystalle; mit Natronlauge gelbe Lösung.

10. Braune, borähnliche, wasserstoffarme Borwasserstoffe. Aus 7. bei höherem Erhitzen.

Beinahe jeder dieser Borwasserstoffe führt bei der Reaktion mit Wasser, Lauge usw. zu andren neuen Verbindungen. Das Bor erinnert also in seiner Verbindungsähnlichkeit an den Kohlenstoff. Es kann natürlich vorläufig nicht unsere Absicht sein, uns allzuweit in dieses neu erschlossene Gebiet hineinzuwagen. Das theoretische und praktische Ergebnis stände in keinem Verhältnis zu den Opfern an Mühe, Zeit und Geld, die eine solche Aufgabe erfordert, solange die Ausgangsmaterialien nicht leichter zu beschaffen sind. Einzelne Verbindungen aber verdienen noch eingehendere Untersuchung<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Wir bekamen z. B. neuerdings (gemeinsam mit E. Kuß) aus Kaliumhydroxyd und  $B_4H_{10}$  ein krystallinisches Salz von der Bruttoformel  $BH_2OK$  und von sehr merkwürdigen Eigenschaften.