

$4\text{SiH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 = \text{SiH}_4 + 3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ umwandelt. Die entsprechenden C_3H_7 -, C_4H_9 - und C_5H_{11} -Verbindungen verhalten sich ebenso¹⁾.

Besonders bemerkenswert ist die Entstehung von SiH_4 aus Disilan und Natrium; denn hier sind nicht so viele Zwischenreaktionen denkbar wie bei den chlorierten Hydriden. Man muß wohl annehmen, daß im Si_2H_6 zunächst H durch Na ersetzt wird und daß der nascierende Wasserstoff einen Teil des Si_2H_6 zu SiH_4 reduziert, während sich der Rest zu nichtflüchtigen Verbindungen kondensiert. Wie leicht Si_2H_6 durch nascierenden Wasserstoff zu SiH_4 zu reduzieren ist, zeigten uns bei anderer Gelegenheit zu beschreibende Versuche mit Gemischen von Silicium- und Borhydriden. Z. B. wird Si_2H_6 in Gegenwart von B_4H_{10} -Gas, welches bei Zimmertemperatur langsam unter Freiwerden von Wasserstoff zerfällt, quantitativ zu SiH_4 reduziert. Auf eine wesentliche Mitwirkung von Wasserstoff bei den heute besprochenen Reaktionen deutete auch der Umstand hin, daß sich überall, wo SiH_4 entstanden war, eine gewisse Menge Wasserstoff unter den Reaktionsprodukten fand.

62. Alfred Stock und Friedrich Zeidler: Zur Kenntnis des Bormethyls und Boräthyls.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 13. Dezember 1920.)

$\text{B}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ wurden 1862 von Frankland beschrieben²⁾. Seitdem sind die beiden wegen ihrer Flüchtigkeit und Selbstentzündlichkeit schwierig zu behandelnden Verbindungen nicht wieder untersucht worden. Auf Grund ihrer Formeln hielt man es lange Zeit für selbstverständlich, daß der einfachste Borwasserstoff die Formel BH_3 habe³⁾. Wie unsere Untersuchungen inzwischen zeigten⁴⁾, liegen die Dinge ganz anders: Die Chemie der Borhydride widerspricht allen Erwartungen; der einfachste von uns dargestellte und wahrscheinlich überhaupt der einfachste existenzfähige Borwasserstoff ist B_2H_6 . Es besteht hier also ein merkwürdiger Unterschied im Verbindungstypus zwischen dem einfachsten Hydrid und den einfachsten Alkylverbindungen, wie er sich bei keinem anderen Element findet. Man wird dabei an die Tatsache erinnert, daß freies CH_3 nicht existiert, sondern sich, wo es zunächst wohl entsteht, sofort zu C_2H_6

¹⁾ Taurke, B. 38, 1661 [1905].

²⁾ A. 124, 129 [1862]. ³⁾ Vergl. B. 45, 3540 [1912].

⁴⁾ Vergl. B. 47, 3115 [1914] und die dort erwähnten früheren Mitteilungen.

kondensiert, daß dagegen $C(C_6H_5)_3$, Triphenylmethyl, frei auftreten kann, wenn es auch sehr dazu neigt, sich zu dimerisieren. Angaben Franklands über die Dampfdichte des $B(C_2H_5)_3$ (Sdp. 95°) sprachen für die weitgehende Analogie beider Fälle; Franklands Messungen führen nämlich zu den Molekulargewichten 98.4 bei 149°, 104.1 bei 132°, 108.8 bei 101.6°¹⁾), während sich für das einfache $B(C_2H_5)_3$ $M = 98.1$ berechnet. Danach schien es, daß sich $B(C_2H_5)_3$ bei niedrigeren Temperaturen erheblich polymerisiert und dabei vermutlich zu $B_2(C_2H_5)_6$, dem peräthylierten B_2H_6 , wird. Allerdings stand hiermit nicht im Einklang, daß Frankland die Dampfdichte des Bormethyls bei der einzigen Bestimmung, welche er ausführte, der einfachen Formel $B(CH_3)_3$ genau entsprechend fand; M bei 12.2° = 55.3, ber. 56.1²⁾. Doch konnte man annehmen, daß auch beim Bormethyl — es siedet schon bei 20° — die Dampfdichte bei tieferen Temperaturen größer ist.

Die heute noch rätselvollen Valenz- und Affinitätsverhältnisse des Bors können nur durch Beibringung möglichst vieler sicherer experimenteller Unterlagen geklärt werden. Eine neue, einwandfreie Ermittlung der Molekulargröße der Boralkyle erschien daher erwünscht. Wir verbanden sie mit der Bestimmung neuer physikalischer Konstanten und mit einigen Versuchen über die eigentümliche, auch von Frankland aufgefundene Verbindung $B(CH_3)_3 \cdot NH_3$, die für die Beurteilung der Verbindungsfähigkeit des Bors ebenfalls von Bedeutung ist.

Die Behandlung der äußerst luft- und fettempfindlichen Stoffe geschah durchweg nach unserem, hierbei durch mehrere neue Anwendungsarten erweiterten Vakuum-Verfahren³⁾: im Hochvakuum, bei völligem Ausschluß von Luft, Feuchtigkeit und Fett; Reinheitsprüfung durch Tensionsmessungen.

Frankland gewann die beiden Boralkyle durch Einwirkung von Zinkalkyl auf Borsäure-äthylester in ätherischer Lösung und $(B(C_2H_5)_3)_2$ durch fraktionierte Destillation oder $(B(CH_3)_3)_2$ Eindestillieren des rohen Boralkyls in Ammoniak-Lösung und Zerlegen der dabei entstehenden Ammoniak-Verbindung durch Schwefelsäure. Wir stellten sie aus Borchlorid und Zinkalkyl ohne Lösungsmittel dar, wobei wir die Heftigkeit der Reaktion durch Kühlung oder durch Vergrößerung des Raumes milderten, in welchem wir die Stoffe in Gasform mit einander reagieren ließen.

¹⁾ Berechnet aus den von Frankland mitgeteilten, auf Luft bezogenen Dichten 3.4006, 3.5979, 3.767 (ber. 3.38244).

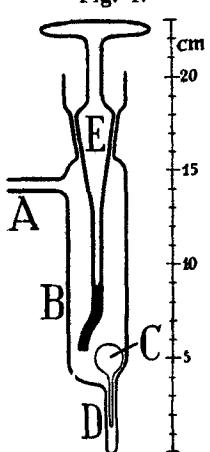
²⁾ Wieder umgerechnet aus der Dichte 1.911 (ber. 1.931).

³⁾ B. 53, 751 [1920]; 51, 983 [1918]; 50, 989 [1917]; 47, 154 [1914].

Bormethyl.

Reinigung der Ausgangsstoffe. Der Inhalt der käuflichen Zinkmethyl-Kügelchen wurde mittels der durch Abb. 1 erläuterten Vorrichtung in die sich bei A anschließende Vakuumapparatur gebracht. Nach Herstellung des Vakuums kühlten wir den unteren Teil des Gefäßes B in flüssiger

Fig. 1.



Luft, so daß das Zinkmethyl im Kügelchen C erstarrte (ohne diese Vorsichtsmaßregel würde die Flüssigkeit im Vakuum beim Zertrümmern des Kügelchens explosionsartig aussieden) und zerbrachen das im Ansatzröhren D steckende Kügelchen durch Drehen des eingeschliffenen, quecksilber-gedichteten, gläsernen Sohlüssels E. Leichtes Einritzen genügte hierfür, weil das Glas bei der tiefen Temperatur sehr spröde ist. Nach Entfernen der flüssigen Luft destillierten wir das Zinkmethyl in die Vakuumapparatur. Seine Reinigung durch fraktionierte Destillation wurde durch ursprünglich vorhandenes und spurenweise nachgebildetes Methan sehr erschwert, da dieses durch flüssige Luft nicht zu kondensieren ist. Im übrigen erwies sich das Zinkmethyl als recht einheitlich. Nach Beseitigung eines kleinen Vor- und Nachlaufes erhielten wir ein Präparat, welches in allen Fraktionen die 0° -Tension 123 mm besaß. Es wurde in einem Seitenrohr der Apparatur aufbewahrt. — Das BCl_3

reinigten wir nach der früher gegebenen¹⁾ Vorschrift, bis es ganz SiCl_4 -frei war und bei 0° die einheitliche Tension 477 mm hatte. Es wurde als Gas in einem mit der Apparatur verbundenen, mit Manometer und Schwimmerventil versehenen Kolben aufgegeben.

Etwa 50 ccm BCl_3 -Gas brachten wir mit etwa 100 ccm $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ -Dampf²⁾ in einem 2-l-Kolben zur Reaktion, die sofort unter Erwärmung und Abscheidung von Zinkchlorid eintrat. Bei 5-maliger Wiederholung der Darstellung wurden insgesamt 240 ccm BCl_3 und 500 ccm $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ -Dampf angewandt: Überschuß an $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ nach der Gleichung $2 \text{BCl}_3 + 3 \text{Zn}(\text{CH}_3)_2 = 2 \text{B}(\text{CH}_3)_3 + 3 \text{ZnCl}_2$ etwa 40 %³⁾. Wie sich zeigte, verlief die Reaktion quantitativ. Trennung von $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ (Sdp. -20°) und unverändertem $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ (46°) durch fraktionierte Destillation, die wieder durch Spuren CH_4 erschwert wurde und nur bei dauerndem Pumpen mit der Volmer-Pumpe (Badtemperatur -120 bis -115° ; Vorlage in flüssiger Luft; 30 Min. destilliert) vonstatten ging. Rückstand: 0.26 ccm (flüss.) $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ mit noch etwas $\text{B}(\text{CH}_3)_3$. Destillat: $231\frac{1}{2}$ ccm (gast.) fast reines $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ (berechnet aus der angewandten BCl_3 -Menge: 240 ccm). Vollständige Reinigung

¹⁾ Stock und Prieß, B. 47, 3109 [1914].

²⁾ Volumina im Gasmeßkolben der Vakuumapparatur genau bestimmt. Alle Gas- und Dampfvolumina auf 0° und 760 mm reduziert.

³⁾ Ein kleinerer $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ -Überschuß dürfte auch genügen.

durch nochmalige Fraktionierung (-115° Badtemperatur, je 5 Min. Destillationsdauer).

Das reine $B(CH_3)_3$ entzündete sich sofort in Berührung mit Luft; es hatte einen eigentümlichen, stechenden Geruch und griff die Atmungsorgane aufs heftigste an. Bei Zimmertemperatur war es sehr beständig, nach einigen Monaten besaß es noch unveränderte Tension. Dichte als Flüssigkeit bei -100° : 0.625 (0.411 ccm wogen 0.2570 g). Tensionen und Schmelzpunkte stimmten bei zwei Fraktionen genau überein:

Tensionen:	-118	-113	-108	-103	-98	-93.3	-88.4°
	1	2	3	4	6	10	15 mm
	-83.5	-78.4	-73.8	-68.9	-64.1	-59.2	-54.8°
	21	32	43	*60	82	113	147 mm
	-49.4	-44.5	-39.6	-34.6	-29.7	-20.2°	
	192	*258	319	406	*511	759 mm.	

Tensionsgleichung (aus den drei durch * bezeichneten Werten berechnet): $\log p = -\frac{1393.3}{T} + 1.75 \log T - 0.007735 T + 6.1385$.

Schmelzpunkt (im Aluminiumblock mit Propylen-Füllung; CH_4 -Tensionsthermometer): -161.5° .

Gasdichte. $615.6 \text{ ccm (23.3°, 292 mm)} = 217.7 \text{ ccm (0°, 760 mm)}$ wogen 0.5523 g; Gewicht eines ccm 2.536 mg (ber. 2.501 mg); Molekulargewicht 56.9 (ber. 56.1), also von der einfachen Formel $B(CH_3)_3$ nicht stärker abweichend, als es bei gasförmigen Stoffen in der Nachbarschaft des Siedepunktes gewöhnlich ist.

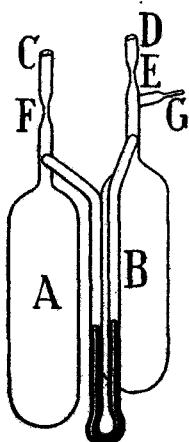
Bei wechselnden Drucken änderte sich die Gasdichte nur unbedeutend. Wir brachten dieselbe Probe $B(CH_3)_3$ nacheinander in 2 Gasmeßkolben von etwa 120 und 610 ccm Inhalt und maßen die Drucke. Das Verhältnis der Volumina beider Kolben war zuvor besonders genau durch Messung der Drucke bestimmt worden, welche dieselbe Menge CO_2 in dem einen und in dem anderen Kolben ausübte.

I. 0.2570 g $B(CH_3)_3$; a) 119.6 ccm (20.3° , 694 mm) = 101.7 ccm (0° , 760 mm), $M = 56.7$; b) 608.8 ccm (20.3° , 138 mm) = 102.9 ccm (0° , 760 mm), $M = 56.0$. — II. 0.1472 g $B(CH_3)_3$; a) 104.5 ccm (20.0° , 450 mm) = 57.6 ccm (0° , 760 mm), $M = 57.3$; b) 605.7 ccm (20.0° , 79.5 mm) = 59.0 ccm (0° , 760 mm), $M = 55.9$. Ber. $M = 56.1$.

Genauigkeit der Bestimmung etwa 1 %. Die Dichte entsprach also bei den niedrigen Drucken (von etwa 10 cm) genau dem einfachen Molekulargewicht; bei höheren (Atmosphärendruck) war sie um nur 1—2 % größer.

Wir prüften auch die Gasdichte bei wechselnden Temperaturen. Hierzu diente uns ein Differentialverfahren, bei welchem der durch Abb. 2 veranschaulichte, in allen ähnlichen Fällen zu benutzende Apparat verwendet wurde.

Fig. 2.



Die Gefäße A und B hatten praktisch gleiche Volumina (je 195 ccm). Zwischen ihnen befand sich ein halb mit Quecksilber gefülltes Differentialmanometer, hinter dem ein (nicht mitgezeichneter) Maßstab (Millimeterpapier, in ein Glasrohr eingeschmolzen) befestigt war. Die Rohre C und D waren mit zwei Abzweigungen der Vakuumapparatur durch Verblasen verbunden. Gang des Versuches: A und B gleichzeitig evakuiert; in B eine bekannte Menge $B(CH_3)_3$ (103.1 ccm) mit flüssiger Luft kondensiert; Capillare E abgeschmolzen; $B(CH_3)_3$ in B langsam auf Zimmertemperatur erwärmt, gleichzeitig in A durch C so viel Wasserstoff hineingelassen, daß der Druck in A und B während des Verdampfens des $B(CH_3)_3$ annähernd gleich blieb und schließlich genau gleich war, das Quecksilber in den beiden Schenkeln des Manometers also gleich hoch stand; Capillare F abgeschmolzen. Der Apparat enthielt nun links Wasserstoff, rechts $B(CH_3)_3$ von gleichem Druck (420 mm) bei Zimmertemperatur (23°).

Änderte das $B(CH_3)_3$ bei Temperaturwechsel seine Molekulargröße nicht, so mußte beim Erwärmen und Abkühlen des ganzen Apparates auch der Manometerstand unverändert bleiben. Zeigte das Manometer dabei einen Ausschlag, so bedeutete dies, daß sich $B(CH_3)_3$ und Wasserstoff bei Temperaturänderungen verschieden verhielten, daß also ersteres eine Änderung der Molekulargröße erlitt. Die Größe dieser Änderung ließ sich, da die Volumina beider Gefäße gleich waren, aus den auftretenden Druckunterschieden leicht berechnen. Es ergab sich nun beim Abkühlen des ganzen Apparates auf -25° , also unter den Siedepunkt des $B(CH_3)_3$ bei Atmosphärendruck, kein 1 mm erreichender Druckunterschied, beim Erwärmen auf 100° eine Druckzunahme auf der $B(CH_3)_3$ -Seite von 3–4 mm, beim Wiederabkühlen auf Zimmertemperatur wieder genau Druckgleichheit. Dies bewies, daß beim Abkühlen das Molekulargewicht des $B(CH_3)_3$ praktisch unverändert blieb, eine nachweisbare Polymerisation also nicht erfolgte und daß bei 100° das Molekulargewicht um etwa 1% abnahm, d. i. um den Betrag, um welchen es bei Zimmertemperatur den theoretischen Wert übertraf. Die Gasdichte des $B(CH_3)_3$ entspricht daher zwischen -25° und $+100^\circ$, von der bei höheren Drucken an solchen Gasen immer zu beobachtenden geringen Assoziation abgesehen, genau der einfachen Formel $B(CH_3)_3$.

Um das bei der Messung benutzte $B(CH_3)_3$ für weitere Versuche zu verwenden, kitteten wir das in eine Capillare auslaufende Rohr G in einen an der Vakuumapparatur sitzenden »Vakuum-Rohröffner«¹⁾, kühlen den

¹⁾ B. 51, 985 [1918].

unteren Teil des Manometers mit Kohlensäure-Aceton, so daß das Quecksilber erstarrte, kondensierten das $B(CH_3)_3$ in B mit flüssiger Luft, öffneten die Capillare an G und destillierten das $B(CH_3)_3$ nach Entfernen der flüssigen Luft aus B nach der gewünschten Stelle der Vakuumapparatur. Das gefrorene Quecksilber im Manometer wirkte dabei wie ein geschlossener Hahn und hinderte den Wasserstoff in A am Entweichen. Solche «Quecksilberventile» können oft von Nutzen sein.

Boräthyl.

Das käufliche $Zn(C_2H_5)_2$ wurde mittels des oben beschriebenen Apparates (Abb. 1) aus den Kugelchen in die Vakuumapparatur gebracht und durch Destillation gereinigt, bis es durchweg die Tension 4 mm bei 0° besaß. Der Vorlauf enthielt Äthan, der Nachlauf jodhaltige Substanz. Für unsere Versuche verwendeten wir ein ganz einheitliches Präparat. Wegen der geringeren Flüchtigkeit des $Zn(C_2H_5)_2$ (Sdp. 118°) mußte es unter anderen experimentellen Bedingungen zur Reaktion mit BCl_3 gebracht werden als das $Zn(CH_3)_2$. In einem Reaktionskolben mit Innenrohr, wie er von uns früher bei der Bromierung des SiH_4 benutzt worden war¹⁾, ließen wir 575.5 ccm » $Zn(C_2H_5)_2$ -Gas«²⁾ (berechnet aus dem gemessenen Flüssigkeitsvolumen 2.67 ccm und der Dichte, 1.182 bei 18°) und 365.2 ccm BCl_3 -Gas aufeinander einwirken. Die Reaktionsgleichung $2BCl_3 + 3Zn(C_2H_5)_2 = 2B(C_2H_5)_3 + 3ZnCl_2$ verlangte 547.8 ccm » $Zn(C_2H_5)_2$ -Gas«. Wir kühlten das Innenrohr des Reaktionsgefäßes mit Kohlensäure-Aceton auf — 80° ab und kondensierten darauf erst das $Zn(C_2H_5)_2$ und dann das BCl_3 . Beim allmählichen Erwärmen auf Zimmertemperatur vollzog sich die Reaktion unter Zinkchlorid-Abscheidung sehr glatt. Das entstandene Boralkyl (Sdp. nach Frankland 95°) war hier von dem Überschuß an Zinkalkyl wegen der Nähe der Siedepunkte nicht durch Destillation zu trennen. Wir zerstörten das unveränderte $Zn(C_2H_5)_2$ durch Wasser, indem wir die flüchtigen Produkte der ersten Reaktion in einem geräumigen Rohr (500 ccm) mit 0.5 ccm Wasser behandelten. Darauf wurde das nun aus $B(C_2H_5)_3$ und C_2H_6 bestehende Gemisch in einem ähnlichen, unten mit Phosphorpenoxyd, darüber mit phosphorpenoxyd-bestäubter Glaswolle beschickten Rohr getrocknet, in ein anderes Gefäß destilliert und bei einer Badtemperatur von — 85° vom C_2H_6 befreit. Der Rückstand wurde durch fraktionierte Destillation

¹⁾ B. 50, 1742 [1917].

²⁾ Die Umrechnung der angewandten und entstehenden Stoffmengen auf »Normalgasvolumen« macht bei solchen Reaktionen, an denen Gase teilnehmen, den Überblick über den Reaktionsverlauf und die Ausbeuten besonders bequem.

(bei -43° bis -41°) untersucht und gereinigt. Er zeigte nach Entfernen eines ganz kleinen Vorlaufes die einheitliche 0° -Tension 12.5 mm und bestand aus reinem $B(C_2H_5)_3$.

Analyse: 0.0875 g mit $1\frac{1}{2}$ ccm rauchender Salpetersäure 3 Stdn. auf 300° erhitzt¹⁾. Borsäure nach Neutralisieren mit $KJ \cdot KJO_3$ -Lösung unter Mannit-Zusatz titriert; gef. 10.1 mg B, ber. 9.9 mg B.

Die 0° -Tension betrug, wie angegeben, 12.5 mm; der Schmelzpunkt, bei zwei Fraktionen genau übereinstimmend, -92.9° . Siedepunkt (95°) und Flüssigkeitsdichte (0.6931 bei 23°) wurden schon von Frankland angegeben.

Uns interessierte hier vor allem die Gasdichte. Die ersten Messungen zeigten, daß sich das $B(C_2H_5)_3$ in der Wärme langsam zersetzt. Wie stellten darum zunächst hierüber einige Versuche an. 0.2142 g $B(C_2H_5)_3$ entsprechend 48.9 ccm » $B(C_2H_5)_3$ -Gas« wurden in einem 1500 ccm fassenden, mit Ansatz-Capillare (für den »Vakuum-Rohröffner«) versehenen Einschlußrohr 24 Stdn. auf 100° erhitzt; es entstanden 1.3 ccm C_2H_6 (bei -85° abdestilliert). Wir schmolzen das Rohr wieder zu und erwärmen es weitere 58 Stdn. auf 100° . Danach ließen sich 0.4 ccm Wasserstoff (rein; durch Verpuffen mit Sauerstoff analysiert) und 2.1 ccm C_2H_6 (wieder bei -85° abdestilliert) nachweisen.

Identifizierung des C_2H_6 : Tension bei -135° 31 mm, bei -127° 50 mm (nach Burrel und Robertson²⁾) bei -133° 29 mm, bei -128.5° 49 mm; 3.42 ccm gaben, mit 14.84 ccm reinem, aus $KMnO_4$ dargestelltem Sauerstoff verpufft, 9.81 ccm, d. i. eine Volumenabnahme von 8.45 ccm (ber. 8.55 ccm), und 7.00 ccm durch Natronlauge absorbierbares CO_2 (ber. 6.84 ccm). Bei der — ja nur geringen — Zersetzung des $B(C_2H_5)_3$ durch die Wärme entstand neben der Spur Wasserstoff und der kleinen Menge C_2H_6 ein wenig von einem nicht näher untersuchten Produkt, welches höher siedete als das $B(C_2H_5)_3$. Wir stellten noch fest, daß die thermische Zersetzung des $B(C_2H_5)_3$ durch Wasser sehr wenig, durch Alkali etwas mehr beschleunigt wird. Möglicherweise ist sie überhaupt auf das Alkali des Glases zurückzuführen. 0.1806 g $B(C_2H_5)_3$ entsprechend 41.3 ccm »Gas« lieferten, mit 0.5 ccm Wasser 18 Stdn. auf 100° erhitzt, 3.02 ccm C_2H_6 (wie vorher charakterisiert); 0.0402 g entsprechend nur 9.2 ccm »Gas«, mit 2 ccm 15-proz. Natronlauge in 18 Stdn. bei 100° 3.24 ccm C_2H_6 .

¹⁾ Bei niedrigerer Temperatur blieb der Aufschluß unvollständig. Es gelang dann nicht, die saure Flüssigkeit mit $KJ \cdot KJO_3$ -Lösung zu neutralisieren: es wurde äußerst langsam Jod ausgeschieden, und nach Entfärben mit $Na_2S_2O_3$ -Lösung trat die Jodfarbe immer wieder auf. Was so störend wirkte, haben wir nicht festgestellt. Wir dachten an Oxalsäure, die bei der Oxydation durch die Salpetersäure entstehen konnte, überzeugten uns aber, daß die Bortitration in Gegenwart von Oxalsäure glatt verläuft.

²⁾ Am. Soc. 37, 1899 [1915].

Die Gasdichte-Bestimmungen, welche wegen der geringen Flüchtigkeit des $B(C_2H_5)_3$ erhöhte Temperatur verlangten, mußten mit Rücksicht auf die Zersetzung der Substanz so ausgeführt werden, daß diese nur möglichst kurze Zeit der Hitze ausgesetzt blieb.

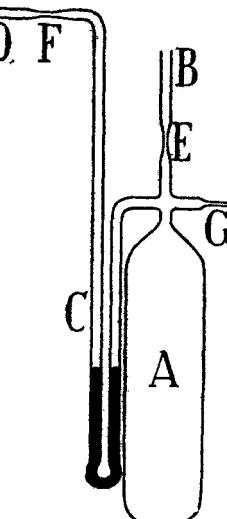
Abb. 3 zeigt unsere Apparatur. Gefäß A von genau bekanntem Volumen, bis zum Quecksilber im Manometer etwa 102 ccm fassend, stand durch B mit der Vakuumapparatur in Verbindung. Das als Nullinstrument dienende Quecksilbermanometer C (senkrechter Teil des linken Schenkels 30 cm lang) war durch D mit einer Luftpumpe, einem Kippschen Wasserstoff-Entwicklungsapparat, einem den Druckausgleich erleichternden 1-l-Kolben und einem 80 cm langen Quecksilbermanometer verbunden, welches den links über dem Quecksilber des Manometers C herrschenden Druck zu messen erlaubte. Dieser Druck wurde beim Versuch so geregelt, daß er stets gleich demjenigen in A war, das Quecksilber in beiden Schenkeln von C also immer gleich hoch stand.

Verlauf des Versuches: A (und C) evakuiert; gewogene Menge $B(C_2H_5)_3$ in A kondensiert; Verengung E abgeschmolzen; ganze Apparatur in ein auf die Versuchstemperatur angeheiztes Paraffinbad gebracht; nach Ausgleich der Temperatur in A herrschender Druck gemessen; Apparat auf 0° abgekühlt; geprüft, ob die Substanz noch die 0°-Tension 12.5 mm zeigte; neue Bestimmung bei anderer Temperatur, usw.; schließlich schmolzen wir bei Zimmertemperatur die Verengung F ab und brachten das $B(C_2H_5)_3$ durch die Capillare G mittels des »Vakuum-Rohröffners« in die Vakuumapparatur und untersuchten, wie weit es sich im Laufe des Versuches zersetzt hatte.

Einige Versuchszahlen: 0.2146 g reines $B(C_2H_5)_3$: bei I. 90.0°, II. 100°, Volumen 102.3 ccm; Gasdruck I. 471.7 mm, II. 486.9 mm; Gewicht eines ccm » $B(C_2H_5)_3$ -Gas« von 0° und 760 mm Druck I. 4.484 mg, II. 4.475 mg (ber. 4.376 mg); Mol.-Gew. I. 100.5, II. 100.3 (ber. 98.1).

Das Boräthyl hat also, abweichend von Franklands eingangs angeführten Zahlen, schon dicht beim Siedepunkt und noch darunter fast genau die der einfachen Formel $B(C_2H_5)_3$ entsprechende Gasdichte; eine nennenswerte Polymerisation ist auch bei ihm nicht nachzuweisen. Daß Frankland mit steigender Temperatur abnehmende Gasdichten fand, hängt vielleicht mit der von ihm nicht bemerkten thermischen Zersetzung der Verbindung zusammen. An dem Unterschied im Verbindungstypus der einfachsten Boralkyle und Borhydride ist nicht zu zweifeln.

Fig. 3.



Nach Erledigung der obigen Gasdichte-Bestimmungen maßen wir, während sich das Paraffinbad abkühlte und sobald sich die vorher gasförmige Substanz zu kondensieren begann, noch einige Tensionen des $B(C_2H_5)_3$ und fanden bei 77.8° 423 mm, 74.7° 386 mm, 69.9° 332 mm, 64.9° 282 mm, 59.0° 229 mm, 49.5° 158 mm¹⁾. Das $B(C_2H_5)_3$ hatte sich jetzt infolge der längeren Erhitzung merklich zersetzt: 0° -Tension 18 mm; es enthielt 1.0 ccm C_2H_6 . Die angeführten Tensionszahlen können darum nur auf einige mm genau sein.

Trimethyl-ammin-Bor.

Die wesentlichen Eigenschaften dieser Verbindung hat schon Frankland festgestellt: $B(CH_3)_3 \cdot NH_3$ entsteht aus $B(CH_3)_3$ und NH_3 unter Erwärmung, bildet leichtflüchtige, nicht selbstentzündliche Krystalle, schmilzt bei 56° , siedet bei 110° , ist aus Äther umzukristallisieren, wird von Säuren unter Rückbildung von $B(CH_3)_3$ zersetzt. Aus Franklands Dampfdichtezyzahlen²⁾ berechnet sich das Molekulargewicht zu 36.2 bei 119° , 36.4 bei 130° , 36.2 bei 139° . Dies entspricht völliger Dissoziation des Dampfes in $B(CH_3)_3 + NH_3$ (ber. M = 36.5).

Wir ließen 54.96 ccm $B(CH_3)_3$ und 55.42 ccm NH_3 (aus reinem NH_4Cl und Kalk, im Vakuum fraktioniert) in einem 600 ccm-Kolben reagieren, indem wir die beiden Stoffe mit flüssiger Luft übereinander kondensierten und dann den Apparat langsam auf Zimmertemperatur brachten. Ehe letztere erreicht war, entstand das $B(CH_3)_3 \cdot NH_3$ unter Wärmeentwicklung quantitativ. Der angewandte kleine Überschuß von NH_3 ließ sich bei tiefer Temperatur abdestillieren: 0.51 ccm. Das hinterbleibende Ammin verflüchtigte sich im Vakuum äußerst leicht und bildete bei kurzem Stehen vielflächige, stark lichtbrechende Krystalle, die in ihrer Pracht an die Krystalle des farblosen Phosphors erinnerten.

Tensionen:	0	5.6	10.0	15.2	31.2	36.9°
	1.0	1.8	2.0	3.2	11.0	16.5 mm.

Beim Wiederabkühlen auf 0° ging die Tension augenblicklich auf 1.0 mm zurück. Auch im Dampf kam genau ein Mol $B(CH_3)_3$ auf ein Mol. NH_3 : Wir ließen einen Teil des Dampfes, der bei Zimmertemperatur über der Substanz stand, in ein anderes Gefäß strömen, kühlten dieses auf 0° ab und fanden den dabei bleibenden Druck wieder genau zu 1.0 mm.

¹⁾ Diese Werte entsprechen einer Tensionsgleichung $\log p = -\frac{3502.8}{T} + 1.75 \log T - 0.01809 T + 14.5020$. Der Siedepunkt bei 760 mm sollte danach bei 102° liegen. Frankland gab 95° an.

²⁾ 1.251, 1.258, 1.250 (ber. 1.259).

Um zu sehen, ob das Ammin auch in Dampfform unzersetzt existieren kann, machten wir Dampfdichte-Bestimmungen bei möglichst niedrigen Temperaturen. Wegen der kleinen Tensionen des Ammins konnten wir dafür nur wenig Substanz nehmen.

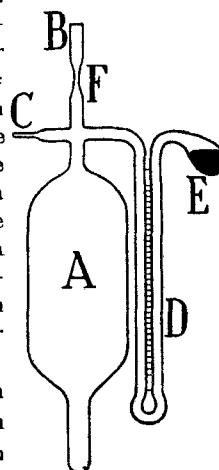
Die Apparatur (Abb. 4) zeigt eine weitere, allgemein benutzbare Anwendung des Vakuum-Verfahrens. An das etwa 350 ccm fassende Gefäß A von genau bekanntem Inhalt schlossen sich das zur Vakuumapparatur führende Rohr B, eine für den »Vakuum-Rohröffner« bestimmte Capillare C und ein Manometer D¹⁾ mit dem Kölbchen E an. E enthielt soviel Quecksilber, wie nötig war, um das Manometer bis zur halben Höhe zu füllen. Wir evakuierten den Apparat, destillierten eine gewogene Menge Ammin hinein, schmolzen die Verengung F ab und ließen das Quecksilber aus E durch Neigen des Apparates in das Manometer fließen, während das untere Ende von A mit der Substanz noch durch flüssige Luft gekühlt wurde und im Innern der Apparatur der Druck Null herrschte.

Für die Dampfdichte-Bestimmung senkten wir den ganzen Apparat in ein Wasserbad von konstanter Temperatur und lasen die Drucke am Manometer ab. Bei der Berechnung der Dichten trugen wir der thermischen Ausdehnung des Glases und des Quecksilbers Rechnung. Nach längerem Erhitzen war auch hier eine geringe Zersetzung der Substanz zu beobachten, welche darin zum Ausdruck kam, daß die 0°-Tension über 1 mm stieg. Wir prüften die 0° Tension nach jeder Messung und geben hier nur Bestimmungen wieder, nach denen sich die Substanz als gänzlich unverändert erwies:

Substanz- gewicht	Temperatur	Gefäßinhalt	Druck (in mm Hg von 0°)	Molekular- gewicht (M)
0.01175 g	25.0°	790.0 cem	6.87 mm	40.25
»	30.0°	790.1 »	6.96 »	40.4
»	35.0°	790.25 »	7.15 »	40.0
»	39.5°	790.3 »	7.30 »	39.7
»	50.0°	790.5 »	7.78 »	38.5
0.0932	60.0°	790.9 »	63.80 »	38.4
»	65.3°	791.0 »	65.72	37.8
»	70.0°	791.1 »	66.45 »	37.9

Für unzersetzes $B(CH_3)_3 \cdot NH_3$ berechnet sich $M = 73.1$, für das völlig dissozierte Gemisch von $B(CH_3)_3$ und $NH_3 = 36.5$. Die Messungen lassen keinen Zweifel darüber, daß bei niedrigeren Tempera-

Fig. 4.



¹⁾ Hier in einer Ebene mit den anderen Teilen gezeichnet; in Wirklichkeit der Raumersparnis halber vor A liegend.

turen ein erheblicher Teil, bei 25—30° etwa 10 %, des Ammins auch in Dampfform unzersetzt vorhanden ist. Dies trotz der gezwungenermaßen angewendeten sehr kleinen Versuchsdrucke, welche die Dissoziation stark begünstigen müssen.

Im Einklang hiermit fanden wir bei der kryoskopischen Untersuchung der benzolischen Lösung, in der die Konzentration der Moleküle viel größer war als bei den Gasdichte-Bestimmungen, das dem unzersetzten Ammin entsprechende Molekulargewicht. 0.02275 g Substanz, gelöst in 12.91 g Benzol (»zur Molekulargewichts-Bestimmung: Kahlbaum, über Natrium getrocknet; im Vakuum zum Ammin destilliert); Gefrierpunkterniedrigung: 0.127°; $M = 70.8$ (ber. für $B(CH_3)_3, NH_3$ 73.1). Die benzolische Lösung war luftbeständig. Sie roch schwach nach $B(CH_3)_3$, nicht nach NH_3 ; letzteres war darin also frei in merklichen Mengen nicht enthalten, denn es ist schon in ganz verdünnten benzolischen Lösungen sehr deutlich zu riechen. — Ehe wir die Amminlösung untersuchten, prüften wir das kryoskopische Verhalten benzolischer NH_3 -Lösungen. Benzol löst bei Zimmertemperatur etwa das Fünffache seines Volumens an NH_3 -Gas. Das NH_3 wird an der Luft schnell wieder abgegeben. Wir ermittelten deshalb den NH_3 -Gehalt der untersuchten Lösungen, indem wir ein gemessenes Volumen der letzteren sofort nach der Gefrierpunktsbestimmung mit titrierter Salzsäure schüttelten und den Überschuß an HCl zurücktitrierten. Kontrollanalysen bewiesen, daß der NH_3 -Gehalt auf diese Weise bis auf einige Prozente genau gefunden wurde.

Beispielsweise ergab eine Bestimmung folgende Zahlen: Gefrierpunkterniedrigung 0.148°; zur Analyse 10 ccm = 8.79 g der benzolischen NH_3 -Lösung mit 6.15 ccm $\frac{v}{10}$ -Salzsäure geschüttelt; hierbei neutralisiert 2.60 ccm $\frac{v}{10}$ -Salzsäure entspr. 4.40 mg NH_3 ; $M = 17.3$ (ber. für NH_3 17.0). Freies NH_3 zeigt also in Benzol das einfache Molekulargewicht.

Daß $B(CH_3)_3, NH_3$, welches wie einige ähnlich zusammengesetzte Stoffe, $BF_3, NH_3, BC_6, NOCl$ u. a.¹⁾, von der Koordinationslehre als nicht-elektrolytische Komplexverbindung, als Beispiel für das Auftreten der Koordinationszahl 4 bei dreiwertigen Elementen, betrachtet wird, auch in Gasform unzersetzt auftritt, ist für die Beurteilung der Affinitätsverhältnisse des Bors von Interesse.

¹⁾ Vergl. Weinland, Einführung in die Chemie der Komplex-Verbindungen, Stuttgart 1919, S. 183.