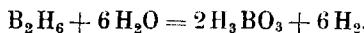


**48. Alfred Stock und Ernst Kuss: Atomgewichts-Bestimmung des Bors (Vorläufige Mitteilung).**

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 11. Dezember 1922.)

Das gasförmige Diboran,  $B_2H_6$ , wird durch Wasser schon bei Zimmertemperatur schnell quantitativ in Borsäure und Wasserstoff zersetzt:



Nimmt man die Reaktion mit einer gewogenen Menge  $B_2H_6$  vor und mißt den Wasserstoff, so ergibt sich eine Bestimmung des Bor-Atomgewichtes, welche den bisherigen, auf der Analyse des Borax oder des Bortrichlorids fußenden Verfahren in verschiedener Hinsicht überlegen ist. Die Hauptschwierigkeit besteht dabei in der Darstellung des reinen, von anderen Borhydriden und von Siliciumhydriden freien  $B_2H_6$ . Sie ließ sich durch das Vakuum-Verfahren<sup>1)</sup> überwinden.

Hier soll nur ein Überblick gegeben werden. Die Veröffentlichung in der Ausführlichkeit, wie sie bei der Neuartigkeit des Verfahrens angebracht ist, wird demnächst in der »Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie« erfolgen.

5 kg »Magnesiumborid«<sup>2)</sup> wurden mit Salzsäure zersetzt. Aus dem dabei entwickelten »Rohgas«, einer Mischung von Wasserstoff,  $B_4H_{10}$ ,  $B_5H_9$ ,  $B_6H_{10}$ ,  $SiH_4$ ,  $Si_2H_6$ ,  $Si_3H_8$ ,  $Si_4H_{10}$ ,  $CO_2$  u. a., isolierten wir fast reines, nur noch Spuren von Siliciumhydriden enthaltendes  $B_4H_{10}$ , stellten daraus durch Erwärmen  $B_2H_6$  her und reinigten dieses vollständig durch oft wiederholte fraktionierte Destillation. An reinem  $B_2H_6$  stand uns an nähernd 1 l zur Verfügung. Ein Teil diente zur analytischen Prüfung der Reinheit. Den Rest zerlegten wir durch sorgfältige Destillation in 6 Fraktionen für ebensoviiele unabhängige Atomgewichts-Bestimmungen.

Zur einzelnen Bestimmung wurden etwa 110 mg  $B_2H_6$  genommen. Wägung auf  $1/100$  mg. Kompensation der Ungleicharmigkeit der Wage nach Gauß, des wechselnden Luftauftriebs durch Tarieren mittels eines dem Wägegefäß genau gleichen Gefäßes. Das Endestillieren des  $B_2H_6$  in das Wägegefäß und die weitere experimentelle Behandlung geschahen unter Ausschluß von Luft, Fett usw. nach dem Vakuum-Verfahren.

Das abgewogene  $B_2H_6$  erwärmen wir 12 Std. mit einigen ccm Wasser im Einschlußrohr auf 80—90°. Nach Abpumpen des Wasserstoffs wurde das Einschlußrohr zur Prüfung auf die Voll-

<sup>1)</sup> vergl. B. 54, A. 142 [1921].

<sup>2)</sup> Stock und Massenez, B. 45, 3543 [1912].

ständigkeit der Hydrolyse noch einmal erhitzt. Der Wasserstoff (etwa 500 ccm) wurde in einem Gefäß von bekanntem Volumen bei Zimmertemperatur (Wassermantel; Meßraum von wenig schwankender Temperatur) auf etwa 0.05 ccm genau gemessen. Druckablesungen kathetometrisch. Alle Temperatur-, Druck und Volumen-Korrektionen wurden berücksichtigt. Gewichte, Maßstäbe, Thermometer und Meßgefäß waren geeicht.

Das Atomgewicht des Bors berechnet sich (Litergewicht des Wasserstoffs: 0.089873 g, Atomgewicht: 1.0077) aus den 6 Bestimmungen zu I. 10.810, II. 10.804, III. 10.803, IV. 10.802, V. 10.810 VI. 10.804. Mittelwert: 10.8055. Mittlerer Fehler der Einzelbestimmungen:  $\pm 0.0036$ . Mittlerer Fehler des Mittelwertes:  $\pm 0.0015$ .

Die Abweichungen vom Mittelwert entsprechen den Genauigkeitsgrenzen der Wägungen und Messungen. Ein »Gang« der Zahlen von Fraktion zu Fraktion ist nicht zu erkennen, was die Einheitlichkeit des benutzten Hydrids bestätigt.

Das von uns gefundene Atomgewicht ist noch etwas niedriger als die in letzter Zeit (Hönigschmid; Baxter und Scott) durch Analyse des  $\text{BCl}_3$  erhaltenen Werte (10.82—10.84)<sup>1)</sup>. Es entspricht dem von Aston aus dem »Massen-Spektrogramm« des Bors gezogenen Schluß, daß das Atomgewicht des Bors im Bereich 10.75  $\pm$  0.07 liegen müsse. Unser Verfahren kann übrigens keinesfalls zu viel Wasserstoff und darum auch keinesfalls eine zu kleine Zahl für das Atomgewicht des Bors ergeben. In abgeänderter Form wird es sich für manche weiteren Atomgewichts-Bestimmungen mit Vorteil anwenden lassen<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Die beste Bestimmung mit Borax (Smith und van Hagen) führte zu dem Wert 10.90, der sicher zu hoch ist. Der Borax mit seinem schwer zu entfernenden Wassergehalt und mit seiner komplizierten, die Konstanz des Verhältnisses  $\text{Na}:\text{B}$  nicht genügend verbürgenden Zusammensetzung ist offenbar keine geeignete Grundlage für die Atomgewichts-Bestimmung.

<sup>2)</sup> Wir haben eine ähnliche Atomgewichts-Bestimmung des Siliciums (Hydrolyse des  $\text{SiH}_4$  durch Natronlauge:  $\text{SiH}_4 + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 4\text{H}_2$ ) vor der vorliegenden Arbeit vorgenommen, noch nicht im vollen Besitze der späteren Erfahrungen auf dem für uns neuen Gebiet. Leider gelangen nur 3 Bestimmungen; bei den übrigen hielten die Reaktionsgefäße nicht stand. Die mit verschiedenen  $\text{SiH}_4$ -Fraktionen erhaltenen Zahlen (28.15, 28.16, 28.14) seien deshalb mit Vorbehalt angeführt. Es ist aber sicher, daß der bis vor kurzem für das Atomgewicht des Siliciums allgemein angenommene Wert 28.3 beträchtlich zu hoch ist, wofür ja auch andere Arbeiten aus neuester Zeit sprechen (vergl. den 2. Bericht der Deutschen Atomgewichts-Kommission, B. 53, Heft 7, LVII [1922]).

Wir danken Frau K. Petrasch für eifrige und geschickte Mitarbeit, der Reichsanstalt für Maß und Gewicht und der Physikalisch-technischen Reichsanstalt für entgegenkommende, wertvolle Unterstützung.

**44. Sten Kallenberg: Stereochemische Untersuchungen der Diketo-thiazolidine (I).**

(Eingegangen am 30. November 1922.)

Versuche, aus aktiven Ausgangsmaterialien optisch aktive Thiazolidine mit einem sog. beweglichen Wasserstoffatom am asymmetrischen  $\beta$ -Kohlenstoffsystem<sup>1)</sup> herzustellen, sind bis jetzt erfolglos geblieben. So erhielt K. J. Lenander<sup>2)</sup> durch Kondensation der *l*-Thio-milchsäure mit Cyanamid ein inaktives  $\beta$ -Methyl-pseudo-thiohydantoin und H. Baggesgaard-Rasmussen<sup>3)</sup> durch Umsetzung von *l*-Brom-bernsteinsäure mit Thio-harnstoff eine racemische Pseudo-thiohydantoin-essigsäure. Ferner konnte der Verfasser<sup>4)</sup> aus aktiven Ausgangsmaterialien durch verschiedene Reaktionen nur inaktive Rhodanine erhalten. Die Inaktivierung fand hierbei in Verbindung mit der Ringschließung beim Übergang der Säure-hydrate in Rhodanine statt, und es wurde ein Zusammenhang zwischen der Inaktivierung und einer tautomeren Umlagerung  $\text{CO}-\text{CH.R} \rightleftharpoons \text{C(OH)}=\text{C.R}$  vermutet, sei es, daß dieselbe zu einer vollständigen Enol-Umlagerung führt, wobei die Rhodanine als Thiazolin- statt Thiazolidin-Derivate aufzufassen wären, sei es, daß zwischen den Thiazolidin- und Thiazol-Formen ein Keto-Enol-Gleichgewicht besteht, bei dem die gegenseitige Umlagerungsgeschwindigkeit so groß ist, daß auch bei überwiegender Ketoform die Racemisierung so schnell vor sich geht, daß aktive Formen nicht isoliert werden können.

<sup>1)</sup> Die Bezifferung erfolgt nach A. Hantzsch, A. 249, 3 [1888].

<sup>2)</sup> Svensk kemisk tidskrift 29, 61 [1917]. Lenander beschreibt hier auch ein Methyl-di- $\alpha$ -phenyläthyl-pseudo-thiohydantoin mit optisch-aktiver Phenyläthylgruppe, das er sich auch mit optisch-aktivem  $\beta$ -Kohlenstoff hergestellt zu haben glaubt, was doch sehr fraglich ist.

<sup>3)</sup> Til den pharmaceutiske Laereanstalt, Kjöbenhavn 1917, 146.

<sup>4)</sup> B. 50, 90 [1917] und B. 52, 2057 [1919]. Später sind auch Versuche gemacht, die *N*-Athyl- $\beta$ -rhodanin-essigsäure mittels des aktiven  $\alpha$ -Phenyl-äthylamins zu spalten; doch habe ich keine aktiven Produkte erhalten können.