

statischen Oberflächenspannung des Wassers, wenigstens teilweise, als ein Zeichen der in der Zeit verlaufenden Adsorption der Eigen-Ionen des Wassers betrachten zu können.

Die verschieden große Oberflächen-Aktivität der H^+ - und OH^- -Ionen muß zu einer (relativen) Verschiebung des H^+ - OH^- -Gleichgewichtes in der Grenzfläche führen. Daß es sich aber in unserem Falle nicht um die ausschließliche Wirkung der pH-Änderung handelt, beweist das entgegengesetzte Verhalten der sauren und basischen Farbstoffe.

Zur Annahme einer veränderten Dissoziation des Wassers führt auch der Umstand, daß an der Oberfläche die Gesamtkonzentration des Wassers nicht in jeder Richtung des Raumes überwiegend groß und konstant ist, somit auch das Produkt $[OH^-] \cdot [H^+]$ nicht konstant sein kann. Zum Schluß sei noch bemerkt, daß die Anwendung des für dreidimensionale Konzentrationen bestimmten Massenwirkungsgesetzes für Gleichgewichte in der zweidimensionalen Oberfläche nicht ohne weiteres zulässig ist.

Für sein hohes Interesse an diesen Untersuchungen, sowie für seine Förderung möchte ich auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Freylich meinen besten Dank aussprechen.

**186. Alfred Stock: Zur Konstitution der Borverbindungen.
Bemerkungen zu der Mitteilung von M. Ullmann¹⁾.**

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

(Eingegangen am 23. März 1927.)

Mit den merkwürdigen, aus dem heute angenommenen Bau des Boratoms nicht ohne weiteres zu erklärenden Borhydriden und ihren Reaktionen beschäftigen sich Atom-Theoretiker sehr lebhaft. An die zehn Hypothesen sind schon der Öffentlichkeit unterbreitet. Bisher kann keine voll befriedigen²⁾. Dies gilt auch für die jüngste, im letzten Berichte-Heft von Hrn. M. Ullmann vorgetragene. Ihr liegt die Annahme zugrunde, daß im einfachsten Borhydrid, dem B_2H_6 , ein B-Atom elektropositiv und dreiwertig, das andere elektronegativ und fünfwertig sei, und daß die beiden Teile elektrostatisch aneinander haften: nach dem Schema $(B^{III}H_2) \cdot (B^VH_4)$. Die zwei H-Atome der ersten Gruppe werden als elektronegativ — wie H im LiH — angesehen, die vier der zweiten als elektropositiv. Ähnliche Formeln konstruiert Ullmann für die übrigen Verbindungen.

Schon die Grundannahme erweckt schwere Bedenken. Sie verlangt vom B_2H_6 Eigenschaften, die es nicht besitzt. Bestände die von Ullmann vermutete Ähnlichkeit zwischen LiH und B_2H_6 wirklich, so sollte dieses wie jenes Salzcharakter haben, nicht aber so flüchtig wie C_2H_6 sein. Auch das Absorptionsspektrum im Ultrarot müßte bei so ausgesprochen polarem Bau des Moleküls Eigenheiten aufweisen, die ihm durchaus fehlen³⁾.

¹⁾ B. 60, 610 [1927].

²⁾ Unsere eigenen, von uns ausdrücklich als schematisch und vorläufig bezeichneten Strukturbilder mit 3- und 4-wertigem Bor (B. 59, 2229 [1926]) beanspruchen natürlich auch nicht den Wert einer sich auf den Atombau stützenden Theorie. — Hier sei ein auf der angegebenen Seite stehender Druckfehler berichtet: Es muß am Anfang von Zeile 7 heißen: B_nH_{11-n+2} statt B_nH_{2n+2} .

³⁾ vergl. B. 59, 2227 [1926].

Das chemische Verhalten der Borwasserstoffverbindungen zeigt ebenfalls viele Widersprüche gegenüber Ullmanns Theorie. Einige seien kurz erwähnt:

B_2H_6 wird von H_2O , selbst bei vorsichtigster Einwirkung⁴⁾, mit größter Geschwindigkeit vollständig, sofort bis zu $B(OH)_3$ und H , hydrolysiert. Nach Ullmann müßte man bei den positiven H-Atomen mehr Widerstandsfähigkeit gegen H_2O erwarten.

Träfe Ullmanns Formulierung zu, so sollte das Dichlorid $(BCl_2)(BH_4)$ beständig sein, was nicht der Fall ist.

Ullmann nimmt an, daß in den NH_3 -Anlagerungsverbindungen je ein „negatives H-System“ ein NH_3 binden kann. Danach wäre zu erwarten, daß B_4H_{10} , dem er drei solcher Systeme zuschreibt, drei NH_3 bindet. In Wirklichkeit sind es mindestens vier⁵⁾.

Ullmanns Formel für $B_3N_3H_6$ ist unwahrscheinlich. Der darin angenommene negative Wasserstoff müßte wie im B_2H_6 von H_2O mit größter Leichtigkeit hydrolysiert werden. Tatsächlich kann $B_3N_3H_6$ Wasser anlagern, ohne daß H entwickelt wird⁶⁾.

Von einer guten Übereinstimmung zwischen experimentellen Tatsachen und Theorie kann also keine Rede sein. Es ist nicht zu erkennen, inwiefern „die vorgeschlagenen Molekülmodelle für die weitere Bearbeitung dieses experimentell so schwierigen Gebietes von Nutzen sein dürften“. Wenn ich dazu das Wort nehme, so geschieht es hauptsächlich, um nicht bei dem Gegenstande Fernerstehenden die Meinung aufkommen zu lassen, das Rätsel der Borchemie sei nun gelöst.

187. Hans Werner: Studien über die Stabilität grobdispergierter Teilchen in Lösungen (I.).

[Aus d. Chem. Staatsinstitut Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 10. März 1927.)

Im Zusammenhang mit der Frage nach dem Einfluß des Lösungsmittels und mit kolloidchemischen Problemen ist es interessant, grobdisperse Systeme, deren Dispersionsmittel eine Lösung ist, in ihrem Verhalten zu studieren. Derartige Untersuchungen haben auch praktische Bedeutung. Ich erinnere hier an die Abscheidung von Fullererde aus den Gemischen mit Ölen, wie sie eine der häufigsten Aufgaben in der Speiseöl¹⁾ und Mineralöl-Industrie sind, ferner an die Trüben, wie sie bei der Bearbeitung von Salzen²⁾, Erzen³⁾ und anderen Mineralstoffen auftreten. In all diesen Fällen ist eine mehr oder minder konzentrierte Lösung Dispersionsmittel. Der Einfluß der gelösten Stoffe verdient hierbei besondere Beachtung.

I. Einfluß von Magnesiumchlorid auf die Klärung einer Suspension von *Bolus alba* in Wasser.

Läßt man eine Reihe von $MgCl_2$ -Lösungen steigender Konzentration, die die gleiche Menge *Bolus alba* suspendiert enthalten, längere Zeit stehen, so zeigt sich, daß Elektrolyt-Konzentrationen über 0.001-Molarität die Klärung der Suspension beschleunigen. Doch besteht keine direkte Proportionalität zwischen der Klärgeschwindigkeit der *Bolus*-Suspension und der Elektrolyt-

⁴⁾ B. 59, 2212 [1926]. ⁵⁾ B. 56, 808 [1923]. ⁶⁾ B. 59, 2221 [1926].

¹⁾ Diese Abscheidung führte H. Schmalfuß nach einer Privatmitteilung (1921) technisch mittels Natriumcarbonat-Lösung durch.

²⁾ Amer. Pat. 1562863 vom 13. 6. 1922 (24. 11. 1925).

³⁾ Franz. Pat. 601573 vom 2. 7. 1925 (8. 12. 1925).