

an Flüchtigem außer dem $B_{10}H_{14}$ nur etwas Wasserstoff (je wenige ccm) und eine kleine Menge B_5H_9 (im ganzen 8 ccm Gas⁵⁾) enthielten; das unbeständige B_5H_9 (vgl. VII, 568) war in der langen Zeit zerfallen.

Der nicht-flüchtige Rückstand in den Rohren⁶⁾.

Nach Heraussublimieren des $B_{10}H_{14}$ blieb in den Rohren nichts (selbst beim Erwärmen bis auf 200°) Flüchtiges mehr. Schon früher (III, 3361) hatten wir festgestellt, daß der die Rohrwände überziehende, gelbe, feste Rückstand nicht einheitlich ist, sondern aus einem farblosen, in Schwefelkohlenstoff leicht löslichen, gegen Wasser unempfindlichen, von Natronlauge mit gelber Farbe aufgenommenen Hydrid besteht, das nach der Molekulargewichts-Bestimmung 12 Atome Bor im Molekül haben dürfte und sich aus B_4H_{10} wahrscheinlich auf dem Wege über das B_5H_9 bildet (VII, 568), und aus einem gelben, schwefelkohlenstoff-unlöslichen, dagegen in Wasser mit gelber Farbe löslichen Anteile, der die Elemente B und H etwa im Verhältnis 5 : 4 enthält und aus B_4H_{10} über B_5H_9 zu entstehen scheint. Während sich von diesem gelben Produkt einige Zehntel g vorfanden, war die Menge des farblosen Hydrids diesmal so klein (in einem Rohr einige mg, in den anderen kaum nachweisbar⁷⁾), daß wir auf seine Untersuchung verzichten mußten, zumal es auch noch durch etwas von dem gelben Stoffe verunreinigt war, der sich im Schwefelkohlenstoff mitgelöst hatte.

Auch mit dem gelben, nach der Extraktion mit Schwefelkohlenstoff zurückbleibenden, überaus feuchtigkeits-empfindlichen Rückstand war wenig anzufangen. Kaum löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroläther, Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, wurde er von Alkohol, Aceton und Pyridin mit gelber bis roter Farbe ziemlich gut aufgenommen, wobei man aber den Eindruck gewann, daß es sich um ein Gemisch mehrerer Stoffe handelte. Aus der Pyridin-Lösung ließen sich beim Eindunsten vielleicht einheitliche, stark doppelbrechende, gelbe Krystalle gewinnen. Sie gaben, bis auf 200° erhitzt, zurückgehaltenes Pyridin ab und zersetzen sich bei dieser Temperatur, ohne zu schmelzen, indem spurenweise Wasserstoff und etwas flüchtiges Borhydrid entstanden; der Rückstand löste sich noch in Pyridin, nicht mehr in Alkohol. Weitere Beschäftigung mit diesen nicht-flüchtigen Hydriden versprach kein dem Aufwand an Zeit und Mühe entsprechendes Ergebnis.

Versuche mit dem B_5H_9 .

Wie erwähnt, fand sich in den Reaktionsgefäßen auch etwas B_5H_9 vor, das wohl schon beim Erhitzen des B_4H_{10} entstanden, beim schnellen Herausdestillieren des B_2H_6 in den Rohren zurückgeblieben war und die jahrelange Aufbewahrung überdauert hatte; ein neuer Beweis für die verhältnismäßig große Beständigkeit dieses Hydrides. Wir verwendeten es dazu, unsere früheren Versuche (vgl. III, 801 und VII, 570) in einem Punkte zu ergänzen.

⁵⁾ Alle Gasvolumina gelten für 0°, 760 mm.

⁶⁾ Von Hrn. Egon Wiberg untersucht.

⁷⁾ III, 3358 war schon darauf aufmerksam gemacht worden, daß man fast nur den gelben Stoff bekommt, wenn man, wie es hier geschehen war, die Rohre mit dem B_4H_{10} in ihrer ganzen Ausdehnung und lang erhitzt, weil das farblose Hydrid dann allmählich in das gelbe übergeht.

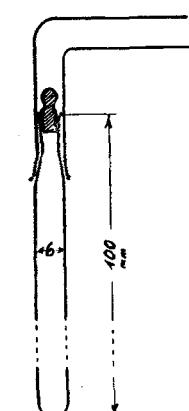
Die physikalische Prüfung bewies, daß fast reines B_5H_9 vorlag: 0°-Tension 67.8 mm (statt 66.0 mm); Schmp. —51° (statt —47°); Mol.-Gew.⁸⁾ 62.6 (ber. 63.2). Wir stellten daraus das schon früher beschriebene salzartige $B_5H_9 \cdot 4NH_3$ dar⁹⁾ und erwärmen im Einschlußrohr 3 Stdn. auf 200°. Dabei bildeten sich an Flüchtigem: 49.6 ccm H_2 und 1.56 ccm einer in der Kälte schön kristallisierenden Borverbindung, die sich als $B_3N_3H_6$ ¹⁰⁾ erwies. Die Tensionen, von —64° bis —25° zu 0.9—19.8 mm gemessen, stimmten mit den früher angegebenen überein; Schmp. —59.0° statt —58.0° Analyse: 1.31 ccm gaben, durch 4-stdg. Erhitzen mit 1 ccm $n/10$ -Salzsäure zersetzt, 3.99 ccm H_2 (für vollständige Hydrolyse ber. 3.93 ccm), 3.61 ccm NH_3 (ber. 3.93 ccm) und 4.12 ccm B (als „B“-Gas ber.) (ber. 3.93 ccm).

Wir schrieben früher (a. a. O., S. 2220): „Da sich aus B_5H_{11} und NH_3 wahrscheinlich zunächst das Ammin $B_5H_9(NH_3)_4$ bildet, dürfte auch dieses beim Erhitzen $B_3N_3H_6$ liefern.“ Diese Vermutung ist nun experimentell bestätigt, was wieder zeigt, wie groß die Neigung zur Bildung des merkwürdigen, so auffallend beständigen, auch aus B_2H_6 , $2NH_3$ entstehenden $B_3N_3H_6$ ist.

Untersuchung des $B_{10}H_{14}$.

Einige Änderungen des gewöhnlichen Vakuum-Verfahrens waren durch die Schwerflüchtigkeit des $B_{10}H_{14}$ (Dampfdruck bei 50° nur wenige Zehntel mm) geboten und sind allgemein bei der Untersuchung ähnlicher Stoffe angebracht. Da jede Verengung an der Apparatur das Sublimieren außerordentlich hemmte, waren die Verbindungsrohre mindestens 6 mm weit. Die Verflüchtigung, die nur bei gutem Vakuum (unter 0.01 mm Druck) erfolgte, ließ sich durch Erwärmen auf 25—30° beschleunigen. Dabei kondensierte sich $B_{10}H_{14}$ zunächst schon an Stellen von Zimmer-Temperatur und ging nur langsam in die mit flüssiger Luft gekühlten Vorlagen weiter. Beim Abschmelzen von Apparateilen, in denen sich $B_{10}H_{14}$ befand, mußte dieses auf mindestens —30° gekühlt werden, wenn Zersetzung und Borabscheidung an der Abschmelzstelle vermieden werden sollten.

Die Hauptschwierigkeit war, die Verunreinigung des $B_{10}H_{14}$ durch mitkondensiertes Quecksilber zu verhindern, das, einmal darin, sich nur sehr schwer wieder entfernen ließ. Zwischen dem Teil der Apparatur, in dem $B_{10}H_{14}$ hin und her destilliert wurde, und dem übrigen blieb ein mit flüssiger Luft gekühlter Quecksilber-Fänger dauernd eingeschaltet. Natürlich durfte das $B_{10}H_{14}$ niemals durch quecksilber-gefüllte Ventile u. dergl. hindurchdestilliert werden. Gewogen wurde es in Stöpselrörchen (s. d. Figur), die mit einem marineleim-gedichteten Schliff an die Vakuum-Apparatur anzusetzen waren.



Die Trennung des $B_{10}H_{14}$ und der kleinen Mengen flüchtigerer Hydride, die es enthielt, geschah durch fraktionierte Kondensation: Destillations-Temperatur 30°; Vorlage I 0°, II in flüssiger Luft. In I kondensierte sich das $B_{10}H_{14}$ quantitativ und rein, wie die Prüfung durch Fraktionierung und Schmelzpunkts-Messung zeigte. An das Gefäß, das unseren gesamten

⁸⁾ Aus der Dampfdichte. 120.6 ccm (19.2°; 49.3 mm) = 7.31 ccm (0°; 760 mm) wogen 20.4 mg, d. h. 1 ccm 2.79 mg.

⁹⁾ 7.28 ccm B_5H_9 mit 77.81 ccm NH_3 zusammengebracht; gebunden wurden 29.6 ccm NH_3 , d. h. das 4.07-fache des B_5H_9 -Volumens.

¹⁰⁾ A. Stock und E. Pohland, B. 59, 2215 [1926].

$B_{10}H_{14}$ -Vorrat enthielt und das auf 25^0 gehalten wurde, schlossen sich 5 U-Rohre als Vorlagen an, deren jedes unten in ein dünnwandiges Röhrchen für die Schmelzpunkts-Bestimmung auslief. Ihre Temperaturen waren 22^0 , 20^0 , 18^0 , 16^0 und 0^0 . In 6 Stdn. sublimierte alles; jede Vorlage enthielt etwas $B_{10}H_{14}$. Als Schmelzpunkte fanden wir I. 99.6^0 , II. 99.6^0 , III. 99.5^0 , IV. 99.6^0 , V. 99.7^0 . Alle Fraktionen schmolzen innerhalb $1/10$ — $2/10^0$ wasser klar. Reinstes $B_{10}H_{14}$ schmilzt bei 99.6 — 99.7^0 .

Dampfdruck-Messungen¹¹⁾:

55.0 ⁰	65.0 ⁰	74.0 ⁰	83.0 ⁰	93.5 ⁰	100.0 ⁰	104.3 ⁰	111.0 ⁰	118.0 ⁰	122.0 ⁰	128.0 ⁰
ca. 0.3	1.4	3.1	6.2	12.7	*19.0 ¹²⁾	25.5	32.2	42.3	51.2	62.4 mm
					133.0 ⁰	136.0 ⁰	144.0 ⁰	146.0 ⁰	150.0 ⁰	156.0 ⁰
					75.6	*82.2	108.7	*117.6	132.2	162.4 mm.

Die fettgedruckten Drucke wurden bei der Abkühlung bestimmt. Sie fallen genau in die beim Erwärmen erhaltene Dampfdruck-Kurve; das $B_{10}H_{14}$ war durch das lange Erhitzen also nicht verändert worden. Aus den drei mit * bezeichneten Werten ergibt sich die Dampfdruck-Formel:

$$\log p = -3218.5 \cdot 1/T + 1.75 \log T - 0.005372 T + 7.4106.$$

Mit dieser berechnet sich der Siedepunkt bei Atmosphärendruck zu ca. 213^0 ; die Verdampfungswärme beim Siedepunkt zu 10600 cal, beim absoluten Nullpunkt zu 14700 cal; die Troutonsche Konstante zu 21.8 , übereinstimmend mit dem gewöhnlichen Werte 22 .

Beim Erhitzen des $B_{10}H_{14}$ auf etwa 170^0 beginnt allmählich eine leichte Zersetzung: gelbstichige Färbung; spurenweise H-Entwicklung; geringe Tensionserhöhung und Schmelzpunktsänderung.

Dichte des festen $B_{10}H_{14}$ (bei Zimmer-Temperatur: 0.94 ¹³⁾) bei 99.0^0 0.92 , des geschmolzenen bei 100.0^0 0.78 .

Die Dampfdichte bestimmten wir in einer ähnlichen Apparatur wie die Dampfdrucke, nur mit einem größeren Gefäß, dessen Volumen durch Auswägen mit Wasser ermittelt wurde. 41.94 mg Sbst.: 115.86 ccm (145.5^0 ; 76.8 mm) entspr. 7.646 ccm (0^0 ; 760 mm). Gewicht von 1 ccm: 5.485 mg. Mol.-Gew.: 122.9 (ber. für $B_{10}H_{14}$: 122.4).

Analyse: I. Durch Erhitzen im Quarzrohr auf 800^0 ¹⁴⁾; H gemessen; B gewogen, in HNO_3 gelöst und als Borsäure titriert. 83.54 mg Sbst. Gef. 107.5 ccm H_2 (ber. 107.1); 73.1 mg B (gewogen), 73.3 mg B (titriert) (ber. 73.9 mg)¹⁵⁾. — II. Durch Hydrolyse: 6.27 mg Sbst. mit 2 ccm Wasser im Einschluß-Quarzrohr 24 Stdn. auf 200^0 erhitzt. Gef. 25.38 ccm H_2 ; ber. nach $B_{10}H_{14} + 15H_2O = 5B_2O_3 + 22H_2$; 25.28 ccm. Die geruchlose, Permanganat nicht reduzierende Lösung enthielt (Titration mit $n/20$ -Barytlauge) 5.55 mg B (ber. 5.55 mg). — Die Formel $B_{10}H_{14}$ ist somit sicher.

Beständigkeit. Nach vielmonatigem Aufbewahren bei Zimmer-Temperatur im Vakuum zeigten sich keine Anzeichen von Zersetzung: unveränderter Dampfdruck und Schmelzpunkt; keine H-Entwicklung. — 48.44 mg $B_{10}H_{14}$ (entspr. 8.87 ccm Gas) zersetzen sich bei 48 -stdg. Erwärmen im evakuierten Einschlußrohr auf 200^0 nur wenig; es bildeten sich Spuren einer amorphen, gelben, nicht-flüchtigen Substanz; das absublimierte un-

¹¹⁾ Apparatur: A. Stock und E. Kuß, B. **47**, 3115 [1914].

¹²⁾ Von hier an flüssig. ¹³⁾ III, 3360.

¹⁴⁾ Nach A. Stock und E. Kuß, B. **56**, 796 [1923].

¹⁵⁾ Auch unsere früheren, noch mit $B = 11.0$ berechneten Analysen (III, 3360), die zwischen den Formeln $B_{10}H_{14}$ und $B_{10}H_{15}$ lagen, stimmen besser auf $B_{10}H_{14}$, wenn sie mit dem jetzt geltenden Atomgewicht 10.82 berechnet werden.

veränderte $B_{10}H_{14}$ schmolz bei 98^0 . Bei weiterem 24-stdg. Erhitzen auf 250^0 trat weitgehender Zerfall ein: nur noch 3.16 mg (7%) $B_{10}H_{14}$ unzersetzt (Schmp. 99.6 0); 33.84 ccm H_2 entstanden; außer dem $B_{10}H_{14}$ nichts Flüchtiges; das ganze Rohr mit dem erwähnten gelben Stoff überzogen. Über dessen Einheitlichkeit lässt sich nichts sagen. Die Zusammensetzung (40.05 mg B, 2.16 mg H) entsprach etwa $B_{10}H_6$. Er war unlöslich in CS_2 . Mit $\frac{1}{2}$ ccm H_2O 15 Stdn. auf 100^0 erwärmt, gab er 28.3 ccm H_2 (ber. für vollständige Hydrolyse bis zu Borsäure: 150 ccm) und eine gelbe Lösung. Diese hinterließ, bei Zimmer-Temperatur eingedampft, einen gelblichweißen Rückstand, der sich in Wasser und Natronlauge wieder mit gelber Farbe löste. Die Lösung reduzierte Permanganat, aber weder Kupfer(II)- noch Ni(II)-Lösung (Unterschied von anderen, früher erhaltenen, teil-oxidierten B-Verbindungen); beim Ansäuern zersetzte sie sich unter H-Entwicklung und Entfärbung. Für eine eingehendere Untersuchung dieser neuen, wegen ihrer Beständigkeit bemerkenswerten, wasserlöslichen B-Verbindung fehlte es uns an Material.

Luft und Sauerstoff wirkten bei Ausschluß von Feuchtigkeit auch bei tagelangem Erwärmen auf $50-60^0$ auf $B_{10}H_{14}$ nicht ein. Als wir 14 mg $B_{10}H_{14}$ mit 43 ccm O_2 in einem 75-ccm-Einschlußrohr auf 100^0 erhitzten, erfolgte nach 10 Min. eine heftige Explosion; das Rohr wurde zertrümmert, die Scherben waren braun beschlagen. Auch bei anderen Borhydriden, z. B. B_4H_{10} , hatten wir gelegentlich mit Sauerstoff Explosionen erlebt, manchmal schon unterhalb Zimmer-Temperatur.

Verhalten gegenüber H_2O : $B_{10}H_{14}$ ist in Wasser unlöslich. Die quantitative Hydrolyse bei 200^0 im Quarzrohr war oben zur Analyse benutzt worden. Auch schon bei 100^0 macht die Zersetzung schnelle Fortschritte; nach 20 Stdn. (etwa 5 mg $B_{10}H_{14}$; 0.2 ccm Wasser) betrug sie etwa 94%, nach 36 war sie praktisch vollständig. Bei Zimmer-Temperatur verlief sie sehr langsam: 4.74 mg $B_{10}H_{14}$ (0.87 ccm) lieferten, in einem evakuierten 150-ccm-Gefäß 10 Tage lang bei 20^0 mit 0.2 ccm Wasser in Berührung, nur 2.0 ccm H_2 (9% Hydrolyse). Anwesenheit von Luft beschleunigte die Hydrolyse: 4.79 mg $B_{10}H_{14}$ (0.875 ccm) gaben mit 0.2 ccm Wasser und 200 ccm Luft in 30 Tagen bei 15^0 19.9 ccm H_2 (ber. für vollständige Hydrolyse: 19.3 ccm¹⁶⁾); in der — nicht reduzierenden — Lösung fanden wir 4.08 mg B (ber. 4.23 mg).

Bei diesen Versuchen mit H_2O -Überschuß waren, wenn die Hydrolyse unvollständig blieb, keine anderen Borhydride zu beobachten; das noch nicht zerstörte $B_{10}H_{14}$ hatte den richtigen Schmelzpunkt. Dagegen ließ sich bei der Einwirkung von wenig Wasser auf überschüssiges $B_{10}H_{14}$ das vorübergehende Auftreten einer Borverbindung nachweisen, die dem Wasser an Flüchtigkeit glich. Ein Versuch als Beispiel: 22.84 mg $B_{10}H_{14}$ (4.18 ccm) wurden mit 14.31 mg H_2O (ber. für vollständige Hydrolyse: 50.5 mg) in einem 100-ccm-Einschlußrohr 40 Stdn. auf 65^0 erwärmt; alles Wasser war dabei dampfförmig. Es entstanden 2.34 ccm H_2 , entsprechend 0.1 ccm oder $2\frac{1}{2}\%$ hydrolysiertem $B_{10}H_{14}$. 19.94 mg $B_{10}H_{14}$ (3.66 ccm) waren unverändert. Wir destillierten das noch vorhandene Wasser bei möglichst niedriger Temperatur in eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage hinein

¹⁶⁾ Die Genauigkeit der H-Bestimmung wurde durch die große Luftmenge beeinträchtigt.

ab. Das Kondensat enthielt in kleiner Menge eine beim Schmelzen des Wassers mit diesem sofort unter H-Entwicklung reagierende B-Verbindung (die Titration ergab 0.13 mg B). Ob es sich um ein B-Hydrid oder um eine außer H auch O enthaltende Verbindung des Bors handelte, muß dahingestellt bleiben. Versuche, diese unbeständige, wasser-empfindliche Substanz von dem begleitenden Wasser durch Fraktionieren oder mit Hilfe von Phosphorpentoxid zu trennen oder näher zu kennzeichnen, führten zu keinem Ziele.

In Natronlauge löst sich $B_{10}H_{14}$ auf, und zwar, wenn ganz rein, farblos, sonst mit schwach gelber, schnell verschwindender Farbe¹⁷⁾. Die Lösung entwickelt anhaltend Wasserstoff; beim Ansäuern trübt sie sich weißlich, wird bald wieder klar, wobei Borwasserstoff-Geruch auftritt und starkes Reduktionsvermögen gegenüber Permanganat bestehen bleibt. 19.8 mg $B_{10}H_{14}$ (3.63 ccm) wurden mit 0.3 ccm *n*-Natronlauge im Vakuum zusammengebracht. In 48 Stdn. entstanden 7.6 ccm H_2 , was 10% vollständiger Hydrolyse (bis zu Borat) entsprechen würde. Nun wurde die Lösung durch Hinzudestillieren von 14.2 ccm gasförmigem Chlorwasserstoff sauer gemacht. Eine zunächst einsetzende lebhafte H-Entwicklung hörte nach 2 Stdn. fast ganz auf; es waren 4.5 ccm H_2 (neben 2.0 ccm CO_2 — aus dem Carbonat der Lauge) entstanden; keine flüchtigen B-Verbindungen. Wir erhitzten die Lösung 16 Stdn. auf 100° und bekamen noch 62.6 ccm H_2 . Nun näherte sich die insgesamt gefundene H-Menge (74.7 ccm) der für vollständige Hydrolyse und Oxydation des $B_{10}H_{14}$ berechneten (79.9 ccm), ohne sie ganz zu erreichen. Dementsprechend reduzierte die Lösung noch Permanganat und roch borhydrid-artig. Also auch hier lagen offenbar wieder sehr beständige, teil-oxydierte B-Verbindungen vor, deren es eine große Zahl geben muß.

Eingehend untersuchten wir das Verhalten von $B_{10}H_{14}$ gegenüber NH_3 . Die flüchtigeren Borhydride, B_2H_6 , B_5H_9 usw., liefern mit NH_3 wohldefinierte salzartige Verbindungen, aus denen beim Erhitzen das flüchtige, beständige $B_3N_3H_6$ entsteht. $B_{10}H_{14}$ verhält sich wesentlich anders. In der Kälte bindet es etwa 6 NH_3 locker, um sie bei Zimmer-Temperatur wieder abzugeben. In der Hitze reagiert es mit NH_3 in komplizierter Weise unter H-Entwicklung, ohne daß sich $B_3N_3H_6$ bildet.

Wir brachten 37.25 mg $B_{10}H_{14}$ (6.82 ccm) mit 100.1 ccm NH_3 bei tiefer Temperatur zusammen. Das $B_{10}H_{14}$ löste sich im verflüssigten NH_3 bei dessen Schmelzpunkt (—75°) leicht auf. Bei dieser Temperatur ließen sich 57.42 ccm reines NH_3 wieder abdestillieren¹⁸⁾; der feste, weiße Rückstand hielt 42.68 ccm, entspr. 6.25 Mol., NH_3 fest. Das Reaktionsgefäß wurde nun einige Stunden auf Zimmer-Temperatur gebracht und dann wieder auf —75° abgekühlt. Danach waren noch 2.44 ccm NH_3 abzudestillieren, so daß der Rückstand jetzt 40.24 ccm NH_3 enthielt und der Formel $B_{10}H_{14}$, 5.9 NH_3 entsprach. Als wir ihn langsam auf Zimmer-Temperatur erwärmen, wurde das gesamte NH_3 bis auf 0.5 ccm wieder frei, und es blieb fast reines $B_{10}H_{14}$ zurück (35.09 mg, entspr. 95% des Ausgangsmaterials, wurden rein wiedergewonnen), verunreinigt durch eine kleine Menge eines gelblichen, schwach N-haltigen, nicht weiter untersuchten Stoffes, der durch eine Nebenreaktion entstanden war. Wasserstoff trat bei dem ganzen Versuch nicht auf.

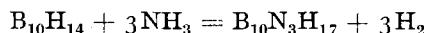
¹⁷⁾ Die frühere Beobachtung einer gelben Lösung (III, 3361) muß durch geringere Reinheit des $B_{10}H_{14}$ erklärt werden.

¹⁸⁾ Bei weiterem mehrstündigen Verweilen im Hochvakuum ging kein NH_3 mehr in die Vorlage.

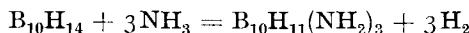
In der Wärme verlief die Reaktion je nach der Temperatur sehr verschieden:

I. 35.09 mg $B_{10}H_{14}$ (6.4 ccm) mit 39.3 ccm NH_3 in einem 100-ccm-Gefäß 16 Stdn. auf 120° erhitzt. Gef. 20.3 ccm unverändertes NH_3 ; kein $B_{10}H_{14}$ mehr; 15.1 ccm H_2 . Im nicht-flüchtigen weißen Rückstand blieben also 19.0 ccm NH_3 , entspr. der Reaktion von 1 $B_{10}H_{14}$ mit 3 NH_3 , wobei etwa $2\frac{1}{2}$ H_2 entwickelt worden waren. Bei weiterem 8-stdg. Erwärmen des Rückstandes wurden noch 1.74 ccm H_2 und 0.42 ccm NH_3 abgegeben.

Im ganzen waren also 18.6 ccm NH_3 zurückgehalten und 16.9 ccm H_2 entwickelt, so daß die Reaktion im wesentlichen nach der Gleichung:



also wohl unter Bildung von NH_2 -Gruppen:



vor sich gegangen war.

Das feste Reaktionsprodukt löste sich in Natronlauge ohne H -Entwicklung unter Freiwerden von NH_3 . Die Lösung reduzierte Permanganat und gab nach dem Ansäuern (nur schwache H -Entwicklung) mit $Cu(II)$ -Lösung einen braunroten Niederschlag, hatte also ein besonders hohes Reduktionsvermögen.

II. 23.62 ccm $B_{10}H_{14}$ (4.33 ccm), 41.8 ccm NH_3 , 110 Stdn. bei 170° . Das ganze Rohr überzog sich mit einem weißen Beschlag. An Flüchtigem nur vorhanden: 5.2 ccm unverändertes NH_3 und 58.8 ccm H_2 . Zusammensetzung des Rückstandes (43.3 ccm „B“, 36.6 ccm „N“, 52.8 ccm „H“): $B_{10}N_{8.5}H_{12.3}$.

Gesamtreaktion: $B_{10}H_{14} + 8.5NH_3 = B_{10}N_{8.5}H_{12.3} + 13.6H_2$, ersichtlich tiefer gehend und weniger einheitlich verlaufend als bei I, wohl unter Spaltung des B_{10} -Moleküls. Das Produkt war vielleicht ein Gemisch von Borstickstoff, Borimid ($B_2(NH_3)_3$) oder dergleichen mit B-H-haltigen Stoffen; ein Teil löste sich beim Kochen mit Wasser, ein anderer erst in Natronlauge unter Freiwerden von NH_3 . Beide Lösungen reduzierten noch Permanganat, doch nicht mehr $Cu(II)$ (Unterschied von I).

$B_3N_3H_6$ trat weder bei I noch bei II, nicht einmal spurenweise, auf. Es hätte sich leicht finden lassen und wäre, einmal entstanden, auch bei 170° nicht wieder zersetzt worden.

Elektrolytische Versuche mit der Lösung des $B_{10}H_{14}$ in flüssigem NH_3 ¹⁹⁾: Es veranlaßte uns hierzu die Frage nach dem Wesen der Borhydrid-Ammoniakate überhaupt. Sind z. B. B_2H_6 , 2 NH_3 oder B_5H_9 , 4 NH_3 Salze? Haben sie den Charakter von Elektrolyten? Sobald uns diese Verbindungen wieder zur Verfügung stehen, sollen auch sie der Elektrolyse unterworfen werden, wofür sie wahrscheinlich geeigneter sind als die loseren NH_3 -Anlagerungsprodukte des $B_{10}H_{14}$, die wir hier für die ersten derartigen Versuche benutztten.

Wir unterwarfen die (etwa $\frac{1}{2}$ -mol.-proz.) Lösung von 9.9 mg $B_{10}H_{14}$ (1.82 ccm) in 0.5 ccm flüssigem NH_3 (durch Auflösen von Na und Destillieren vollständig getrocknet) in der Vakuum-Apparatur bei -70° der Einwirkung einer bis zu 4 Volt gehenden Spannung. Als Elektroden dienten zwei 8×8 mm große Pt-Bleche, die sich mit 1 mm

¹⁹⁾ Elektrolysen in flüssigem NH_3 sind bisher wenig untersucht worden; O. Ruff (B. 34, 2604 [1901]) beobachtete beim Elektrolysieren einer NH_4J -Lösung Entwicklung von N und H

Abstand gegenüberstanden. Das reine NH_3 zeigte bei 4 Volt kein merkliches Leitvermögen. Bei der $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ -Lösung war unterhalb 1 Volt ebenfalls kein Stromdurchgang zu beobachten. Bei 1.1 Volt setzte er mit einer Stärke von 3 Milliampere ein, indem sich an der Kathode ein Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff entwickelte; nach 14-stdg. Elektrolyse mit 2 Volt hörte er gleichzeitig mit der kathodischen Gasentwicklung auf und ließ sich auch durch Verdoppelung der Spannung nicht wieder hervorrufen. Nachgewiesene Produkte: 24.2 ccm H_2 , 4.45 ccm N_2 , eine kleine Menge eines flüchtigen B- und N-haltigen Stoffes (0.72 mg B enthaltend); brauner Beschlag auf den Elektroden, der sich in verd. Salzsäure unter Freiwerden von H löste (in der Lösung fanden wir 7.95 mg B und 7.1 mg NH_3). Unverändertes $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ war nicht mehr vorhanden.

Wenn der Verlauf dieser Elektrolyse auch in seinen offenbar komplizierten Einzelheiten noch unklar ist, so beweist er doch etwas Wesentliches, daß nämlich die Lösung des $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ in flüssigem NH_3 , d. h. die Lösung des NH_3 -Anlagerungsproduktes des $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ ($\text{B}_{10}\text{H}_{14} \cdot 6\text{NH}_3$), Elektrolyt-Charakter hat. Wir haben es bei dem Ammoniakat offenbar mit einem (in diesem Falle sehr leicht dissoziierenden) NH_4 -Salz zu tun.

Halogenierung des $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$: Frühere Versuche mit Cl und Br²⁰⁾ hatten ergeben, daß diese beiden Halogene langsam H substituieren; nachdem eine Lösung von $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ in Brom monatelang bei Zimmer-Temperatur aufgehoben und eingedampft war, lag die Zusammensetzung des Rückstandes zwischen $\text{B}_{10}\text{H}_{12}\text{Br}_2$ und $\text{B}_{10}\text{H}_{11}\text{Br}_3$. Wir ergänzten diese Beobachtungen jetzt nach zwei Richtungen.

HCl , mit dem sich B_2H_6 chlorieren läßt, indem Wasserstoff frei wird, reagierte auch bei 100° und in Gegenwart des dort gut katalytisch wirkenden AlCl_3 mit $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ nicht.

Dagegen läßt sich $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ ziemlich leicht jodieren.

I. 25.9 mg $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ (4.67 ccm) mit 582.5 mg J (102 ccm „J“) in einem 200-ccm-Gefäß 60 Stdn. auf 100° erhitzt. Es entstand kein H. Bei -80° (J noch nicht flüchtig) HJ abdestilliert, in Kalilauge aufgefangen, als AgJ bestimmt: 252.0 mg J (44.5 ccm „J“). Bei Zimmer-Temperatur das unveränderte J abdestilliert (es war B-frei) und gewogen: 77.0 mg (13.6 ccm „J“). Gebunden waren also $102 - (44.5 + 13.6) = 44.4$ ccm „J“, d. i. genau das Volumen des entstandenen HJ; Beweis für die glatte Substitution $-\text{BH}_3 + \text{I}_2 = -\text{BJ} + \text{HJ}$.

Das ersichtlich uneinheitliche, an der Luft rauchende Jodierungsprodukt (270 mg) hatte die Bruttoformel $\text{B}_{10}\text{H}_{4.5}\text{J}_{9.5}$. Es war eine dunkle, strahlig-kristallinische Masse, bei 130° noch nicht flüchtig. Ein Teil löste sich in CS_2 ; die Lösung schied beim Konzentrieren Krystalle aus (50 mg), deren Analyse auf $\text{B}_{10}\text{H}_{12}\text{J}_2$ stimmte; in Lösung blieben (nicht näher untersuchte) höherjodierte Produkte.

Der CS_2 -unlösliche Teil gab an Benzol nur Spuren freies Jod ab, indem er sich heller braun färbte. Zur Analyse wurden 55.7 mg im Einschlußrohr mit Natronlauge auf 100° erhitzt. Dabei entwickelten sich 5.8 ccm H_2 , was etwa einem Jodid $\text{B}_{10}\text{H}_2\text{J}_{12}$ entspricht. In der Lösung fanden wir 4.2 mg B und 47.07 mg J, d. h. ungefähr 10 B : 10 J. Die Unstimmigkeit dürfte durch die Zersetzung (Hydrolyse) zu erklären sein, die die kleine Substanzmenge an der Luft erfahren hatte.

Augenscheinlich führt die Jodierung mit einem J-Überschuß zu zwei Gruppen von Jodierungs-Produkten: einer CS_2 -löslichen, niedrigjodierten, hauptsächlich $\text{B}_{10}\text{H}_{12}\text{J}_2$ enthaltenden, und einer CS_2 -unlöslichen, hoch-

²⁰⁾ A. Stock, E. Kuß und O. Priess, B. 47, 3119 [1914].

jodierten, mit 10 bis 12 J-Atomen im Molekül. Die mittleren Jodide sind offenbar unbeständig. BJ_3 entsteht nicht; es hätte sich aus dem Reaktions-Gemisch leicht heraussublimieren lassen.

Die auffallende Neigung zur Bildung von $\text{B}_{10}\text{H}_{12}\text{J}_2$ (vgl. die Bevorzugung auch des $\text{B}_{10}\text{H}_{12}\text{Br}_2$) veranlaßte uns zu dem folgenden Versuch, bei dem die Darstellung dieses Jodides das Hauptziel war:

II. 21.89 mg $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ (4.0 ccm) mit 103.1 mg J (18.2 ccm „J“) in einem 175-ccm-Gefäß 60 Stdn. auf 100° erhitzt. Es entstand wieder kein H. Das J war ganz verschwunden. 51.5 mg J (9.1 ccm „J“), d. i. genau die Hälfte des angewendeten (wie es die Substitution verlangt), waren in HJ übergegangen. Unverändertes $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ nicht mehr vorhanden.

Das feste Reaktionsprodukt enthielt nichts bei gewöhnlicher Temperatur Flüchtiges. Es löste sich restlos mit gelber Farbe in CS_2 . Die Lösung reagierte nicht mit Hg; ihr Gelb entstammte also nicht freiem J. Beim Eindampfen hinterließ sie schöne, ziemlich einheitlich aussehende Krystalle (sechskantige Prismen, doppeltbrechend mit gerader Auslöschung), die sich aus Benzol umkristallisierten ließen (sechseckige Täfelchen), bei 170° sinterten, bei 230° zu einer dunkelgelben Flüssigkeit schmolzen und beim Abkühlen wieder hellgelb erstarren. Die obigen Versuchsdaten führen zur Zusammensetzung $\text{B}_{10}\text{H}_{11.73}\text{J}_{2.27}$. Analyse durch Hydrolyse mit Natronlauge:

10.7 mg Sbst. mit *n*-Lauge 48 Stdn. auf 100° erhitzt. Die Hydrolyse war noch nicht vollständig (Permanganat-Probe mit einem Tropfen). Wir säuerten die alkalische Lösung (Hinzudestillieren verd. Salpetersäure im Vakuum) an; dabei erfolgte noch H-Entwicklung. Gef.: 10.85 ccm H_2 (6.2 aus der alkalischen Lösung, 4.6 aus der sauren); 7.25 mg J; 2.48 mg B. Ber. für $\text{B}_{10}\text{H}_{12}\text{J}_2$: 12.0 ccm H_2 (nach $\text{B}_{10}\text{H}_{12}\text{J}_2 + 15\text{H}_2\text{O} = 5\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{HJ} + 20\text{H}_2$); 6.8 mg J; 2.9 mg B.

Die Analyse zeigt, wie die Versuchsbilanz, daß hier im wesentlichen $\text{B}_{10}\text{H}_{12}\text{J}_2$ vorlag, mit etwas höherem Jodid vermischt. Durch Umkristallisieren größerer Mengen dürfte es sich rein darstellen lassen. Bemerkenswert ist, daß sich das Jodid, im Gegensatz zum $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ selbst, in Wasser und Lauge unter H-Entwicklung löst, offenbar eine Wirkung der bei der Hydrolyse im Molekül auftretenden Hydroxylgruppen.

Die krystallographische Untersuchung des $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ wurde im hiesigen Physikal.-chem. Institut von Hrn. Dr. Hermann Möller ausgeführt, der darüber Folgendes berichtet²¹⁾:

„Die Krystalle sind klar und farblos mit sehr gut spiegelnden, vollkommen glatten Flächen. Die Vermessung auf dem Reflexions-Goniometer ergibt rhombische Symmetrie mit einem Achsen-Verhältnis $a:b:c = 0.6935:1:0.2728$. Beobachtet wurden die Krystallformen $\{10\}$, $\{110\}$, $\{021\}$. Der Habitus war meist dicksäulig bis nadelig nach der c -Achse. Die Ausbildung entsprach, von den durch das Aufwachsen bedingten Störungen abgesehen, der rhombisch-bipyramidalen Symmetrieklasse V_h . Unter dem Mikroskop wurden nach kurzem Liegen an der Luft durch Verdampfung entstehende „Ätzgrübchen“ beobachtet, die ebenfalls bipyramidale Symmetrie zeigten.“

Die Röntgeninterferenz-Aufnahmen zur Bestimmung der Raumgruppe waren erschwert durch die schnelle Verdampfung der durch Röntgenlicht-Absorption warm werdenden Krystalle. Die Aufnahmen wurden erst dadurch ermöglicht, daß der auf dem Reflexions-Goniometer justierte Krystall mit Bienenwachs überzogen wurde. In dieser Weise wurden Schichtlinien-Aufnahmen und Aufnahmen mit dem Weißenbergschen Röntgen-Goniometer durchgeführt.

²¹⁾ Ausführliche Mitteilung erscheint in der Ztschr. Krystallogr.

Für den Elementarkörper ergeben sich aus Schichtlinien-Aufnahmen um die drei rhombischen Achsen die Dimensionen:

$$a = 14.46 \text{ \AA.-E.}, b = 20.85 \text{ \AA.-E.}, c = 5.69 \text{ \AA.-E.}$$

Der Vergleich mit der Dichte (0.94) führt auf die Zahl von 8 Formelgewichten $B_{10}H_{14}$ in diesem Elementarkörper.

Das Studium der Auslöschungsgesetze wurde mit dem Weissenbergschen Röntgen-Goniometer durchgeführt. Es ergab sich gesetzmäßige Auslöschung der Flächen $\{hkl\}$ für $h+k$ ungerade, der Flächen $\{hk0\}$ für h oder k ungerade. Dieses Auslöschungsgesetz wird von den Raumgruppen C_{2v}^{15} und V_h^{21} gefordert. Da die Symmetrieklasse C_{2v} durch die Symmetrie der Ätzgrübchen ausgeschlossen wird, ist die Raumgruppe des $B_{10}H_{14}$ eindeutig zu V_h^{21} bestimmt.

Die Raumgruppe V_h^{21} bietet für die Lokalisierung von Molekül-Schwerpunkten nur vierzählige Punktlagen dar, und zwar solche mit der Eigensymmetrie V , C_{2h} und C_{2v} . Da wir im Elementarkörper 8 Mol. $B_{10}H_{14}$ gefunden haben, ergibt sich, daß im Krystall 2 Mol. $B_{10}H_{14}$ zu einem Doppelmolekül assoziiert sein müssen. Für die Symmetrie des Doppelmoleküls b eiben die Möglichkeiten V , C_{2h} und C_{2v} offen. Das einfache Molekül $B_{10}H_{14}$ zeigt mindestens zweizählige Symmetrie; doch kann zwischen den Möglichkeiten C_1 , C_2 oder C_s nicht entschieden werden. Eindeutigen Aufschluß über Symmetrie und Form des Moleküls, insbesondere ob Kettenbildung oder Ringschluß nach Art der Naphthalin-Struktur vorliegt, kann nur die Kenntnis der Lage der einzelnen Atome geben. Der Versuch, die Atomlagen aus den Intensitäten der Interferenzen zu berechnen, scheitert jedoch an der zu großen Zahl der zu bestimmenden Parameter."

Es ist schade, daß sich aus der röntgenographischen Untersuchung nichts Näheres über den Bau des $B_{10}H_{14}$ -Moleküls ableiten läßt. Nach dem chemischen Verhalten scheint sich das $B_{10}H_{14}$ im ganzen den einfacheren Borhydriden, B_2H_6 , B_4H_{10} usw., anzuschließen. Man ist nicht gezwungen, bei ihm eine grundsätzlich andere Konstitution anzunehmen. Die immerhin sehr merklichen quantitativen Abweichungen, z. B. im Verhalten gegenüber Wasser, Ammoniak und Halogenen, könnten wohl durch die größere Länge der B-Kette erklärt werden.

Wir danken Hrn. Dr. H. J. Emeléus, der an unseren Untersuchungen teilgenommen hat, und auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für ihre Unterstützung.

10. Percy Brigl und Richard Schinle: Kohlenhydrate, VII.¹⁾: Zur Kenntnis des Stärke-acetates.

[Aus d. Landesanstalt für landwirtschaftl. Chemie an d. Landwirtschaftl. Hochschule Hohenheim.]

(Eingegangen am 19. November 1928.)

Während das Acetat der Cellulose wegen seiner technischen Wichtigkeit gut bekannt ist, war das Acetat der Stärke bis vor wenigen Jahren kaum untersucht. In Fortsetzung der Arbeiten des einen²⁾ von uns wurde die Acetyl-stärke dargestellt, um sie der Einwirkung von Phosphor-pentachlorid zu unterwerfen. Inzwischen ist, ohne daß darüber eine Ver-

¹⁾ VI. Mitteilung, Ztschr. physiol. Chem. **179** (im Druck) [1928].

²⁾ P. Brigl, Ztschr. physiol. Chem. **116**, 1 [1921]; P. Brigl und P. Mistele, ebenda **126**, 120 [1923].