

81. Alfred Stock, Hans Martini und Walther Sütterlin:
Borwasserstoffe, XVIII. Mitteil.¹⁾: Zur Darstellung des B_2H_6 aus
Borchlorid und Wasserstoff.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]
 (Eingegangen am 3. Februar 1934.)

Bis vor kurzem führte zu den Borhydriden und dem mit ihrer Hilfe zugänglichen Teil der Bor-Chemie²⁾ nur die von uns benutzte Zersetzung der Metallboride, in erster Reihe des Magnesiumborids, mit wäßriger Säure. Der dabei hauptsächlich erhaltene Borwasserstoff ist B_4H_{10} , aus dem durch Erhitzen das einfachste Borhydrid, B_2H_6 , zu gewinnen ist. H. J. Schlesinger und Anton B. Burg (Schl.-B.), die im Jones Laboratory der University of Chicago — als erste außerhalb unseres Mitarbeiter-Kreises — über die Borhydride zu arbeiten begonnen haben, fanden einen neuen Zugang zu diesem noch manche Frucht verheißenden Gebiet³⁾: Sie setzen ein strömendes Gemisch von Wasserstoff und Bortrichlorid-Dampf unter verminderter Druck einer elektrischen Entladung aus. Dabei wird ein Teil des BCl_3 zu B_2H_5Cl reduziert: $2 BCl_3 + 5 H_2 = B_2H_5Cl + 5 HCl$. Das B_2H_5Cl zerfällt, wie wir bereits früher beobachteten und mitteilten⁴⁾, schon bei niedriger Temperatur nach $6 B_2H_5Cl \rightleftharpoons 5 B_2H_6 + 2 BCl_3$. Man kommt so, und zwar mit recht befriedigender Ausbeute, unmittelbar zum B_2H_6 . Bei der Reaktion zwischen Magnesiumborid und Säure läßt sich B_2H_6 , auch wenn es (was wahrscheinlich ist) zunächst entsteht, nicht fassen, weil es von Wasser in wenigen Sekunden zu Borsäure und Wasserstoff hydrolysiert wird. Das unter Ausschluß von Wasser arbeitende Verfahren von Schl.-B. ist eine begrüßenswerte Vereinfachung der Darstellung des B_2H_6 und der daraus zu gewinnenden Verbindungen⁵⁾. Für die Gewinnung des B_4H_{10} und seiner Reaktionsprodukte ist vorläufig noch die Zersetzung des Magnesiumborids vorzuziehen; ob ein von Schl.-B. gezeigter Weg zur Darstellung von B_4H_{10} aus B_2H_6 Vorteile bietet, steht noch nicht fest.

Die Hauptzüge des Verfahrens von Schl.-B. seien an Hand eines von Schl.-B. beschriebenen Versuches (angewendet 17800 ccm BCl_3) geschildert⁶⁾. Der O- und H_2O -freie Wasserstoff wird bei etwa -40° und Atmosphärendruck mit BCl_3 gesättigt. Das Gasgemisch strömt durch eine Drossel-Capillare in den Teil der Apparatur (Abbildung 1. c., S. 4324; vergl. auch unsere nachstehende Mitteilung), in dem ein gleichmäßiger Unterdruck (im Entladungsraum 9 mm) erhalten wird. Nachdem es durch die Entladungsstrecke (wasser-gekühlte Cu-Elektroden in 7 cm Abstand) hindurchgegangen ist, wird ihm in zwei, in flüssiger Luft stehenden, geräumigen Kondensationsgefäßern (das zweite auch innen, mit unter 20—30 mm siedender Luft, gekühlt) alles Kondensierbare (im wesentlichen HCl , B_2H_6 , B_2H_5Cl , BCl_3) entzogen.

¹⁾ XVII. Mitteil.: B. 65, 1711 [1932].

²⁾ Zusammenfassende Darstellung: Alfred Stock: „Hydrides of Boron and Silicon“, Cornell University Press, Ithaca, N. Y.; London, Humphrey Milford, 1933.

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 53, 4321 [1931].

⁴⁾ A. Stock, E. Kuss u. O. Priess, B. 47, 3121 [1914].

⁵⁾ z. B. B_5H_9 , B_5H_{11} ; vergl. Schl.-B., 1. c. u. Journ. Amer. chem. Soc. 55, 4009 [1933].

⁶⁾ Alle in dieser Mitteilung angeführten Volume beziehen sich, soweit nichts anderes erwähnt, auf Gas von 0° , 760 mm, auch bei Substanzen, die (wie Bor) keine Gase sind.

Im Entladungsgefäß setzen sich reichliche Mengen von Nebenprodukten, Bor und nicht-flüchtige Hydride, ab. Sch1.-B. nehmen an, daß die Entladung zu einem Gleichgewicht der Reaktionsprodukte führt. Das Kondensat wird im Hochvakuum weiter verarbeitet. Sch1.-B. trennen daraus mittels einer besonderen Kolonne (Kühlung in einem großen Aluminiumblock, Beschreibung: 1. c., S. 4329) den flüchtigsten Anteil ab: 14060 ccm HCl (entspr. 4690 ccm „zerstörtem“ BCl_3) und 150 ccm unmittelbar gebildetes B_2H_6 . Dieses wird aus dem Gemisch durch wiederholtes fraktioniertes Kondensieren (Bad von -140°), noch verunreinigt mit etwa 10 % HCl, abgeschieden. Wegen ihrer benachbarten Siedepunkte lassen sich B_2H_6 (-92.5°) und HCl (-85°) durch Fraktionieren nicht quantitativ trennen. Der Rest des ersten Kondensats, BCl_3 und $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (die trotz recht verschiedener Flüchtigkeit ebenfalls nicht zu trennen sind; Sch1.-B. vermuten ein konstant siedendes Gemisch), wird mehrere Stunden auf 0° gebracht. Dabei zerfällt das $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$ zum größeren Teil unter Bildung von B_2H_6 , nicht vollständig, weil die Reaktion zu einem Gleichgewicht führt. 700 ccm B_2H_6 waren entstanden und wurden abdestilliert. Stehenlassen bei 0° und Abdestillieren des B_2H_6 wiederholten sich, bis die neugebildete B_2H_6 -Menge nur noch geringfügig war. Das gesamte, aus dem $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$ entstandene B_2H_6 wurde gereinigt (Destillation durch ein Bad von -140° hindurch); Ausbeute: 1150 ccm. Da die Tension bei -112° (224 mm) derjenigen des reinen B_2H_6 entsprach, betrachteten es Sch1.-B. als rein. Im ganzen ließ sich die Bildung von 1300 ccm B_2H_6 nachweisen, entspr. 2600 ccm BCl_3 oder 55 % des bei dem Versuch zerstörten BCl_3 (Ausbeute an dem als rein anzusehenden B_2H_6 : 49 %).

Nach Sch1.-B. wird der HCl-Gehalt eines Gemisches von B_2H_6 und HCl bei mehrmonatigem Stehen unter Bildung von BCl_3 und $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (sowie von H und höheren Borhydriden) so klein, daß sich danach durch Fraktionieren ein B_2H_6 „nearly free from HCl“ (-112° -Tension 228 statt 224 mm; nach Zersetzen mit Wasser kein Farbenumschlag von Methylorange)⁷⁾ erhalten läßt.

Wir haben uns mit dem Verfahren von Sch1.-B. eingehend beschäftigt, mehrfach B_2H_6 danach hergestellt und dabei die Angaben über den Reaktionsverlauf und die Ausbeuten bestätigt gefunden. Dagegen zeigte sich, daß die völlige Befreiung des B_2H_6 von HCl erheblichere Schwierigkeiten machte, als wir nach den Mitteilungen von Sch1.-B. annahmen.

Unsere Apparatur und Arbeitsweise entsprachen im ganzen den Vorschriften von Sch1.-B.⁸⁾. Die Drossel-Capillare ersetzten wir durch ein Quecksilber-Ventil mit porösem Konus⁹⁾, das die Regelung des Gasstromes auch während des Versuches erlaubt. Die Abtrennung der HCl-Fraktion aus dem ersten Kondensat nahmen wir teils mit der von Sch1.-B. benutzten Kolonne¹⁰⁾, teils durch Fraktionieren in unserer gewöhnlichen Vakuum-Apparatur vor.

Dabei wurde das erste Kondensat (50 ccm flüssig; ausgegangen war von 13000 ccm BCl_3 und 180000 ccm H_2) folgendermaßen fraktioniert:

⁷⁾ Über die Reaktion mit Ag wird nichts gesagt.

⁸⁾ Strom: primär 110 Volt Wechselstrom, 2 Ampere; sekundär 15000 Volt. Einfacher Transformator der Firma Thordarson Electric Mfg. Co., Chicago Ill., wie ihn auch Sch1.-B. benutzen. ⁹⁾ Stock, Ztschr. Elektrochem. **39**, 256 [1933].

¹⁰⁾ Für Überlassung der Maßzeichnung sind wir Hrn. Schlesinger, für die Herstellung des Aluminiumblockes Hrn. Direktor E. Roth von den Lauta-Werken dankbar.

langsamem Erwärmen in einem leeren, zuvor mit flüssiger Luft abgekühlten Vakuum-Gefäß; Vorlage I. -115° , II. -135° , III. flüssige Luft; Dauer der Destillation 3 Stdn. In III HCl und das von vornherein entstandene $B_2H_6^{11})$. In I und II BCl_3 , B_2H_5Cl und noch etwas HCl; die Hauptmenge in I (dessen Temperatur so gewählt war, daß das Kondensat flüssig blieb und das U-Rohr nicht verstopte), in II kaum 1 ccm, teils flüssig, teils fest. Der vereinigte Inhalt von I und II lieferte, auf 0° oder Zimmer-Temperatur gebracht, das B_2H_6 . Zur Abtrennung des B_2H_6 vom BCl_3 und nicht zersetzen B_2H_5Cl ließen wir die zunächst in flüssiger Luft gekühlte Substanz an freier Luft sich erwärmen, bis das deutlich erkennbare Absieden des B_2H_6 beendet war. Die Destillation wurde dann unterbrochen und der Rückstand für die nächste B_2H_6 -Darstellung zurückgestellt. Die B_2H_6 -haltigen Gase gingen durch die Vorlagen I. -120° , II. -150° , III. flüssige Luft. Es kondensierten sich: in I die Hauptmenge des mitgenommenen BCl_3 und B_2H_5Cl , flüssig, in II der kleinere Rest, fest, in III das B_2H_6 mit sehr wenig HCl. Der Inhalt von I und II wurde zu dem nichtdestillierten Rückstand gegeben und mit diesem weiter auf B_2H_6 verarbeitet.

Es gelang auch uns niemals, das B_2H_6 durch Fraktionieren von HCl zu befreien. Zur Ermittlung des HCl-Gehalts wurde eine gemessene Menge B_2H_6 in der Vakuum-Apparatur hydrolysiert und das Cl in der Lösung als $AgCl$ bestimmt. Dies ist der einzige zuverlässige Nachweis des HCl-Gehalts. Eine nennenswerte Tensions-Änderung wird selbst durch HCl-Gehalte von mehreren Prozenten nicht bewirkt. Durch Messung des bei der Hydrolyse des B_2H_6 entwickelten H lässt sich der HCl-Gehalt nicht mehr bestimmen, sobald er auf Zehntelprozente heruntergeht. Wegen der starken katalytischen Wirkung, die schon sehr kleine HCl-Mengen auf die Umsetzungen des B_2H_6 ausüben, ist die vollständige Befreiung des B_2H_6 von HCl von Bedeutung. Sie kann auf zwei Arten geschehen: nach Sch1.-B. durch monatelanges Stehenlassen des B_2H_6 bei Zimmer-Temperatur (vergl. hierzu den späteren Abschnitt (S. 402) über die Reaktion zwischen B_2H_6 und HCl) oder durch Behandeln des B_2H_6 mit metallischem Kalium. Wir beschreiben je einen Versuch:

I. 462 ccm B_2H_6 mit etwa 6% HCl in einem 2000-ccm-Kolben im zerstreuten Tageslicht aufgehoben. Der entwickelte Wasserstoff von Zeit zu Zeit abgepumpt: nach 3 Monaten 23.4 ccm, nach weiteren 5 Wochen 7.3 ccm, nach nochmals 5 Wochen 6.0 ccm. Jetzt entstand täglich nur etwa 0.1 ccm H_2 , offenbar von der langsamen Selbstzersetzung des B_2H_6 herrührend. zieht man den auf den Selbstzerfall des B_2H_6 kommenden H von den 37.0 ccm, die sich insgesamt gebildet hatten, ab, so entspricht die entwickelte H-Menge ungefähr der Reaktion $B_2H_6 + HCl = B_2H_5Cl + H_2$. Das B_2H_5Cl geht auch hier größtenteils in B_2H_6 und BCl_3 über. Wir unterwarfen das Gas schließlich einer fraktionierten Kondensation: Vorlage I. -160° , II. -185° . In I blieben 10.3 ccm, die sich der Analyse zufolge¹²⁾ aus 1.7 ccm B_2H_5Cl und 8.6 ccm BCl_3 zusammensetzten. In

¹¹⁾ Bei schnellem Arbeiten, wenn das Material möglichst kurze Zeit auf Zimmer-Temperatur kam, war die B_2H_6 -Menge so klein (hier nur 60 ccm), daß sich ihre Isolierung nicht lohnte. Das B_2H_6 im ersten Kondensat entstammt ersichtlich nicht einem im Entladungsgefäß zustande gekommenen Gleichgewicht, sondern dem beginnenden Zerfall des B_2H_5Cl . Hierfür sprechen auch unsere Beobachtungen bei der Reaktion zwischen BBR_3 und H (s. die auf S. 407 folgende Mitteilung).

¹²⁾ Hier wie in den ähnlichen Fällen durch Hydrolyse mit entlüftetem H_2O in der Vakuum-Apparatur vorgenommen. Entwickelt: 8.4 ccm H_2 (ber. 8.5 ccm); durch Titration gefunden: 12.1 ccm B (ber. 12.0) und 26.9 ccm Cl (ber. 27.5).

II reines B_2H_6 (429 ccm); 16.5 ccm¹³⁾ lieferten bei der Hydrolyse 99.4 ccm H_2 (ber. 99.0 ccm) und eine Lösung, die mit Ag keine Trübung gab. Ein Nachteil dieses Verfahrens für die Reinigung des B_2H_6 ist, daß es, wie weiter unten gezeigt wird, bei Mischungen von reinem B_2H_6 und reinem HCl versagt und daß es so lange dauert. Das zweite arbeitet schneller und ist allgemein anwendbar.

II. 432 ccm des auch bei I verwendeten B_2H_6 mit 6% HCl wurden in einen mit Kalium beschlagenen 1000-ccm-Kolben (Näheres unten) gebracht. In den ersten 12 Std. entstanden 6.3 ccm H_2 entsprechend 12.6 ccm (nach $2 HCl + 2 K = 2 KCl + H_2$ zersetzt) HCl. Nach 1-wöchiger Einwirkung des K ging auch hier die H-Entwicklung auf täglich 0.1 ccm zurück. Das jetzt durch ein —160°-Bad hindurchdestillierte B_2H_6 war völlig rein: 13.4 ccm ergaben bei der Hydrolyse 80.6 ccm H_2 (ber. 80.4 ccm); die ganz chlor-freie Lösung enthielt 26.65 ccm B (ber. 26.8 ccm); Tensionen und Schmelzpunkt stimmten mit denen des reinen B_2H_6 überein.

Später fanden wir, daß es vorteilhafter ist, das BCl_3 bei dem Verfahren von Schl.-B. durch BBr_3 zu ersetzen (s. die auf S. 407 folgende Mitteilung), so daß jenes seine praktische Bedeutung verliert. Gelegentlich unserer Versuche mit BCl_3 behandelten wir verschiedene spezielle Fragen, über die im folgenden berichtet sei.

Die Entstehung von B_2Cl_4 bei der Reaktion zwischen BCl_3 und H.

B_2Cl_4 wurde zum ersten Mal durch Einwirkung des Zn-Lichtbogens auf BCl_3 in kleinen Mengen erhalten¹⁴⁾. Wir prüften, ob es sich bei der Reduktion von BCl_3 mit H als Nebenprodukt gewinnen läßt. Es müßte sich im wenigst-flüchtigen Teil des Kondensats finden und durch die H-Entwicklung bei der Hydrolyse ($B_2Cl_4 + 3 H_2O = B_2O_3 + 4 HCl + H_2$) nachzuweisen sein. In den Reaktionsprodukten eines nach Schl.-B. durchgeführten Versuchs war es nicht enthalten: das Kondensat zeigte beim langsam Abdestillieren bis zum letzten Tröpfchen keine Tensions-Erniedrigung. Bei einem besonderen Versuch unterwarfen wir, unter Beibehaltung der übrigen Arbeitsweise, ein Gemisch von viel BCl_3 mit wenig H (Volum-Verhältnis $1\frac{1}{2} BCl_3 : 1 H_2$, sonst $1 BCl_3 : 14 H_2$) der Einwirkung der elektrischen Entladung; der Wasserstoff wurde bei 0° mit BCl_3 gesättigt. Verwendet: 4000 ccm BCl_3 , Strömungs-Geschwindigkeit minütlich 100 ccm H_2 . Die Entladung ging auch bei dieser Gaszusammensetzung glatt vonstatten. Aus der BCl_3 -Fraktion des Kondensats wurde der wenigst-flüchtige Teil (0.6 ccm flüssig) durch fraktioniertes Kondensieren isoliert. Beim langsam Abdestillieren zeigte er die Tensionen (—65°-Tension des $BCl_3 : 12\frac{1}{2}$ mm):

Volum (flüssig), ccm	0.6	0.4	0.3	0.25	0.2	0.15
Tension bei —65°, mm	$8\frac{1}{2}$	$8\frac{1}{2}$	$8\frac{1}{2}$	8	7.0	6.0

Hier war also eine Substanz von kleinerer Flüchtigkeit als BCl_3 entstanden. Die 0.6 ccm entwickelten mit Natronlauge 10.1 ccm H_2 . Dies entspricht auch 10.1 ccm B_2Cl_4 (77 mg). Es ist anzunehmen, daß B_2Cl_4

¹³⁾ Vor Entnahme der Analysen-Probe wurde die ganze Substanz vergast und bis zur gleichmäßigen Durchmischung stehen gelassen. Die für die Analyse bestimmte Menge entnahmen wir mittels eines porösen Doppelventils (B. 58, 2058 [1925]). So kommt bei nichteinheitlichem Material eine Durchschnittsprobe zur Analyse, was nicht der Fall ist, wenn man die Substanz kondensiert und den für die Analyse bestimmten Teil abdestilliert. In derselben Weise muß bei der Analyse von Gemischen immer verfahren werden.

¹⁴⁾ A. Stock, A. Brand u. H. Fischer, B. 58, 653 [1925].

vorlag. Die kleine Tension dieser Fraktion schloß aus, daß die H-Entwicklung durch einen B_2H_5Cl -Gehalt des BCl_3 veranlaßt wurde. Das verwendete BCl_3 war sehr sorgfältig gereinigt, insbesondere praktisch frei von Si (es enthielt $\frac{5}{1000}\%$ Si), so daß es sich hier nicht etwa um Si_2Cl_6 handeln konnte (das mit Natronlauge ebenfalls H liefert). Für die Darstellung von B_2Cl_4 kommt dieser umständliche Weg wegen der kleinen Ausbeute nicht in Betracht.

Gehört BH_2Cl zu den Reaktionsprodukten?

Diese Frage haben schon Schl.-B. aufgeworfen. Aus der Tatsache, daß die zur B_2H_6 -Bildung führende Zersetzung mit einer Vergrößerung des Gasvolums verbunden ist, schlossen sie mit Recht, daß jedenfalls das Hauptprodukt der Reaktion B_2H_5Cl und nicht BH_2Cl ist. Eine Isolierung des B_2H_5Cl wird durch dessen Zersetzlichkeit vereitelt.

BH_2Cl (und $BHCl_2$) wäre als erster Halogen-Abkömmling des für sich nicht existierenden BH_3 ¹⁵⁾ bemerkenswert. Die folgende Tabelle enthält die normalen Siedepunkte in absoluten Temperaturen von Chlor-Abkömmlingen des CH_4 , des SiH_4 und des hypothetischen BH_3 , wobei die Analogie von CH , SiH und B hervorgehoben ist und die Sdpp. der Mono- und Dichloride des SiH_4 und BH_3 aus denjenigen der entsprechenden CH_4 -Abkömmlinge und dem Verhältnis der bekannten Sdpp. der Trihalogenide berechnet sind (die berechneten Werte in []):

$(CH)Cl_3$	$(CH)HCl_2$	$(CH)H_2Cl$
334	313	249
$(SiH)Cl_3$	$(SiH)HCl_2$	$(SiH)H_2Cl$
305	281 [286]	243 [230]
BCl_3	$BHCl_2$	BH_2Cl
286	[268]	[213]

Daß diese rohe Berechnungsweise einiges Vertrauen verdient, zeigt die annähernde Übereinstimmung der bekannten und der berechneten Sdpp. bei SiH_2Cl_2 und SiH_3Cl ¹⁶⁾. Der Sdp. des BH_2Cl ist danach bei etwa 213° absolut. = -60° anzunehmen, nicht allzu verschieden von den Sdpp. des B_2H_6 und HCl , doch viel niedriger als diejenigen des BCl_3 und auch des B_2H_5Cl . BH_2Cl müßte also vornehmlich in den B_2H_6 - HCl -Fraktionen der ersten Kondensate enthalten sein. Wir haben diese Fraktionen besonders genau analytisch untersucht, doch weder bei ihnen, noch bei anderen Fraktionen ein Anzeichen für die Anwesenheit merklicher Mengen von BH_2Cl (oder $BHCl_2$) finden können.

Die Anwendung des metallischen Kaliums als präparatives und analytisches Hilfsmittel.

Wie erwähnt, haben wir B_2H_6 mit K vom beigemengten HCl befreit. Das metallische Kalium kann auch sonst bei präparativen und analytischen Untersuchungen mit der Vakuum-Apparatur gute Dienste leisten. Wir gehen deshalb etwas näher darauf ein.

¹⁵⁾ $BH(OCH_3)_2$ ist kürzlich aus B_2H_6 und Methylalkohol erhalten worden (Burg u. Schlesinger, Journ. Amer. chem. Soc. 55, 4020 [1933]).

¹⁶⁾ Beim Übergehen auf die Hydride CH_4 und SiH_4 wird der Fehler allerdings größer.

Um das Metall mit großer Oberfläche zur Einwirkung zu bringen, benutzen wir es in Gestalt eines dünnen Spiegels. Ein Kolben (200–1000 ccm Inhalt) trägt unten ein weiteres Rohr, das zum Kondensieren der flüchtigen Ausgangs- und Reaktionsstoffe dient, und oben ein engeres, zur Vakuum-Apparatur führendes Rohr. Dieses ist zwischen dem Kolben und dem nächsten Quecksilber-Schwimmerventil U-förmig gebogen. Das dadurch gebildete kleine U-Rohr hält, mit flüssiger Luft gekühlt, das Kondensierbare zurück, wenn z. B. bei einer Reaktion entstandener Wasserstoff abgepumpt werden soll. An dem Kolben sitzt zunächst seitlich noch ein weiteres, dicht am Kolben auf 1 mm verengtes Ansatzrohr, das zum Einführen des K dient. Man bringt das K (0.2–2 g) in einem Nickel-Schiffchen in dieses Rohr, schmilzt letzteres am Ende zu, evakuiert und destilliert das K mit freier Flamme langsam unter dauerndem Pumpen in den Kolben. Er überzieht sich, wenn man durch Erwärmen der Rohr-Ansatzstelle verhütet, daß sich dort zu viel K niederschlägt, in seiner ganzen Ausdehnung mit einem gleichmäßigen K-Spiegel. Schließlich wird das Ansatzrohr an der Capillare abgeschmolzen. Wir verwendeten in der Regel bei jedem Versuch einen frischen K-Beschlag; gelegentlich kann man die K-Oberfläche auch durch Umdestillieren innerhalb des Kolbens erneuern. Kalium verdient den Vorzug vor Natrium, weil es flüchtiger ist und schon bei Temperaturen destilliert werden kann, bei denen das Glas noch nicht angegriffen wird.

Wir machten mit dem K-Kolben zunächst eine Reihe von Vorversuchen: Wasserstoff reagiert mit dem K auch beim Erwärmen bis gegen 70° nicht. Um eine genau bekannte Menge reinsten Wasserstoffs in die Vakuum-Apparatur zu bekommen, zersetzen wir ein gemessenes Volum B_2H_6 mit H_2O , ein Verfahren, das sich für ähnliche Fälle empfiehlt.

B_2H_6 verhält sich im K-Kolben nicht anders als in einem leeren Gefäß. Wie wir schon früher feststellten, reagiert es mit dem reinen Alkalimetall nicht, während es mit flüssigem Amalgam in $K_2B_2H_6$ übergeht.

HCl wird durch das K unter Entstehung des halben Volums H schnell und quantitativ zersetzt: 5.1 ccm HCl geben in 2 Stdn. bei Zimmer-Temperatur 2.50 ccm H_2 (statt 2.55). Bei größeren HCl-Mengen empfiehlt es sich, die Temperatur gegen 70° zu erhöhen (wir benutzten einen „Fön“-Luftwärmer): aus 11.0 ccm HCl entstanden in $\frac{1}{4}$ Stde. 5.5 ccm H_2 .

BCl_3 wird vom K anfangs schneller, später nur langsam aufgenommen, augenscheinlich unter Bildung von elementarem B neben KCl . Der K-Kolben war zur Verfolgung der Reaktion mit einem Hg-Manometer verbunden. Angewendet: 33.8 ccm BCl_3 ; Anfangsdruck (nicht unmittelbar zu bestimmen; aus den Versuchsdaten abgeleitet): 100 mm.

Nach Tagen.....	2/3	2	5	10	20	38
Druck, mm	66	51	45	36	28	19
Druckabnahme je Tag, mm ..	50	11	2	1	3/4	1/2

Nach Abschluß des Versuchs fanden sich noch 6.5 ccm reines BCl_3 vor; B_2Cl_4 war nicht entstanden. Der Kolben-Inhalt wurde mit Wasser behandelt: es löste sich alles bis auf braunes Bor. Die alkalische Lösung enthielt 82.9 ccm Cl, entspr. 27.6 ccm BCl_3 , in Übereinstimmung mit der verschwundenen BCl_3 -Menge ($33.8 - 6.5 = 27.3$ ccm). Offenbar hemmt der Bor-Beschlag, der sich bildet, den Fortgang der Reaktion zwischen K und BCl_3 . Wohl aus demselben Grund reagiert auch HCl, wenn BCl_3 zugegen ist, mit dem K viel langsamer als sonst. Als wir 10.25 ccm HCl und 10.3 ccm

BCl_3 in den K-Kolben brachten, bedurfte es 1-stdg. Erwärmens auf 70° , bis die erwartete H-Menge annähernd erreicht war. Auch danach enthielt das BCl_3 noch HCl, wie sich aus seiner Tension (bei -70° 11 mm statt $6\frac{1}{2}$ mm) ergab. Die Tensions-Messung bei tiefen Temperaturen, d. h. bei kleiner BCl_3 -Tension, ist eine empfindliche Probe auf einen HCl-Gehalt des BCl_3 ; wir fanden z. B. bei einem BCl_3 mit 2% HCl 30 mm, während reines BCl_3 bei derselben Temperatur nur 8 mm Tension hatte.

Wir kommen zum Verhalten der Gemische von B_2H_6 und HCl im K-Kolben. Wegen der Zersetzungswärme ist hier bei Zimmer-Temperatur zu arbeiten. Daß man einen kleinen HCl-Gehalt im B_2H_6 restlos entfernen kann, wurde schon mitgeteilt. Man läßt das Gas mehrere Tage im K-Kolben und destilliert es danach zur Beseitigung des BCl_3 und $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$, die sich gebildet haben, durch ein Bad von -150° oder -160° hindurch. Auch aus Mischungen mit viel HCl läßt sich B_2H_6 ohne größere Verluste isolieren, wofür bisher keine Möglichkeit bekannt war.

Bei kleinen Substanzmengen geht es ganz glatt: I. 18.7 ccm B_2H_6 und 3.8 ccm HCl 15 Stdn. im K-Kolben; es entstanden 2.6 ccm H_2 , während sich für die Zersetzung des angewendeten HCl nur 1.9 ccm berechneten¹⁷⁾. Wir erhielten (nach Destillieren durch ein U-Rohr von -150°) 18.5 ccm B_2H_6 , das praktisch rein war: Hydrolyse: 112.1 ccm H_2 (entspr. 18.7 ccm B_2H_6); Lösung mit Ag nur Opalescenz. — II. 95.8 ccm B_2H_6 und 10.0 ccm HCl 1 Woche im K-Kolben; 8.0 ccm H_2 entwickelt; 94.7 ccm B_2H_6 erhalten, praktisch rein wie bei I.

Bei großen HCl-Mengen bringt man die Substanz in einen frischen K-Kolben, sobald die H-Entwicklung nachläßt. Ein Beispiel: 485 ccm HCl mit etwa 3% B_2H_6 ; 8 Tage im K-Kolben (1000 ccm, 1 g K); entwickelt 217.6 ccm H_2 (entspr. 435 ccm HCl). Jetzt in anderen kleineren K-Kolben; in einigen Tagen weiter entstanden 22.1 ccm H_2 (entspr. 44 ccm HCl); erhalten 15.2 ccm wieder praktisch reines B_2H_6 (89.7 ccm Hydrolyse- H_2 entspr. 14.9 ccm B_2H_6 ; 30.2 ccm B statt 30.4; Lösung mit Ag schwache Trübung). Selbst unter diesen ungünstigen Verhältnissen tut der K-Kolben seine Schuldigkeit.

Die Reaktion zwischen B_2H_6 und HCl.

B_2H_6 und HCl reagieren bei langem Stehen miteinander, und das HCl verschwindet im Laufe der Zeit (s. oben). Schl.-B. (l. c., S. 4327) hoben 65 ccm einer Mischung von 70% B_2H_6 und 30% HCl in einem 200-ccm-Einschlußrohr 3 Monate bei Zimmer-Temperatur auf. Nach Entfernen des H (Menge nicht angegeben) zerlegten sie das Reaktionsprodukt in 3 Fraktionen: 0.6 ccm B_5H_{11} ; 12 ccm einer nicht zu trennenden Mischung von BCl_3 , $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$ und wahrscheinlich B_4H_{10} ; 33.5 ccm fast HCl-freies B_2H_6 .

Wir haben auch diese Reaktion näher untersucht. Ein quantitativer Versuch mit großem B_2H_6 -Überschuß (462 ccm B_2H_6 mit 6% HCl) wurde bereits oben mitgeteilt.

Es ist anzunehmen, daß B_2H_6 und HCl zuerst nach $\text{B}_2\text{H}_6 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{B}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{H}_2$ reagieren und daß sich dann die Disproportionierung $6\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightleftharpoons 5\text{B}_2\text{H}_6 + 2\text{BCl}_3$ anschließt. Dieses Gleichgewicht ist druck-abhängig und verschiebt sich mit fallendem Druck nach der BCl_3 - B_2H_6 -Seite. Das B_2H_6 wird bei Gegenwart von viel HCl nach der ersten Gleichung zerstört. Demzufolge geht bei sehr kleinen B_2H_6 - und großen HCl-Konzentrationen das B_2H_6 schnell fast ganz in BCl_3 über, so daß sich praktisch die Reaktion

¹⁷⁾ Bei Anwesenheit von viel HCl entstand immer etwas mehr H, als dem HCl entsprach; offenbar traten hier unter Beteiligung des B_2H_6 Nebenreaktionen ein.

$B_2H_6 + 6 HCl = 2 BCl_3 + 6 H_2$ abspielt: 419 ccm HCl mit 0.1% B_2H_6 (0.4 ccm) in 1000-ccm-Kolben; entwickelt: in den ersten 2 Tagen 2.0 ccm H_2 , in weiteren 6 Tagen 0.24 ccm H_2 ; dann hörte die H-Bildung auf; Gesamt- H_2 -Volum: 2.24 ccm, während die letzte Gleichung 2.4 ccm verlangte. Bei verhältnismäßig mehr B_2H_6 verläuft die Reaktion langsamer:

I. 193.5 ccm eines HCl- B_2H_6 -Gemisches, das von einer B_2H_6 -Darstellung nach Schl.-B. herührte und, wie der Verlauf dieses Versuches zeigte, 17.6 ccm B_2H_6 , also 175.9 ccm HCl enthielt, wurde bei Zimmer-Temperatur in einem 500-ccm-Kolben aufgehoben. Die nach den Zwischenzeiten t entstandenen und abgepumpten H_2 -Mengen waren:

t (Tage)	4	3	5	6	9	15	13	21	17	23
ccm H_2	4.0	3.1	4.5	7.8	15.6	22.2	11.8	12.6	6.8	2.3

Die entwickelte H_2 -Menge betrug anfangs täglich 1 ccm, stieg dann, besonders im Verhältnis zu dem noch unzersetzenen B_2H_6 , an und wurde zum Schluß ganz gering. Insgesamt hatten sich in den 4 Monaten 90.7 ccm H_2 gebildet. An kondensierbarem Gas waren noch 118.1 ccm vorhanden. Die übliche Analyse ergab 17.3 ccm Hydrolyse- H_2 (entspr. 2.9 ccm B_2H_6), 35.3 ccm B und 175.7 ccm Cl. Hiernach bestand das Restgas aus 2.9 ccm B_2H_6 (oder etwas weniger und der entsprechenden kleinen Menge B_2H_6Cl), 29.5 ccm BCl_3 und 87.2 ccm HCl. Für ein solches Gemisch berechnen sich: 119.6 ccm Gesamtvolum, 17.4 ccm Hydrolyse- H_2 , 35.3 ccm B und 175.7 ccm Cl, in befriedigender Übereinstimmung mit den gefundenen Daten. Auch die insgesamt gefundene H_2 -Menge (90.7 + 17.3 = 108.0 ccm) weicht von der für die Zersetzung des B_2H_6 berechneten (17.6 × 6 = 105.6 ccm) kaum mehr ab, als durch die vielen einzelnen Volum-Messungen zu erklären ist. Nebenreaktionen, wie Bildung von etwas höherem Borhydrid, werden auch hier nicht gefehlt haben. Zum Schluß war ersichtlich im wesentlichen ein Gleichgewicht erreicht.

II. Wir stellten aus 20.2 ccm reinem B_2H_6 und 196.8 ccm reinem HCl ein Gemisch her (Gesamtvolum 217.0 ccm), das dem bei I verwendeten (von der B_2H_6 -Darstellung herstammenden) sehr ähnlich war, und ließen es ebenfalls bei Zimmer-Temperatur im 500-ccm-Kolben stehen. H_2 -Mengen:

t (Tage)	4	3	3	5	6	6	15	147	20
ccm H_2	0.8	1.1	0.5	0.6	0.7	0.7	1.1	16.5	6.0

Nach 7 Monaten waren hier insgesamt erst 28.0 ccm H_2 entstanden.

Die Reaktion vollzog sich also bei diesem „künstlichen“ Gemisch viel langsamer als bei dem „natürlichen“. Das Kondensierbare wurde (vergl. die früheren Versuche und den folgenden Abschnitt) durch fraktionierte Kondensation (-150° und -185° -Bäder) in eine BCl_3 - B_2H_6Cl -Fraktion (A) und eine B_2H_6 -HCl-Fraktion (B) zerlegt.

Analyse von A (7.5 ccm): 9.3 ccm Hydrolyse- H_2 , 16.8 ccm Cl. Dies entspricht $9.3 : 5 = 1.9$ ccm B_2H_6Cl und $(16.8 - 1.9) : 3 = 5.0$ ccm BCl_3 . Für dieses Gemisch berechnen sich: 6.9 ccm Gesamtvolum, 9.5 ccm Hydrolyse- H_2 und 16.9 ccm Cl. Daß das gefundene Gesamtvolum um 0.6 ccm größer war, ist darauf zurückzuführen, daß diese Fraktion eine nicht unbedeutende Menge höherer Borhydride enthielt, die sich bei dem langen Stehen des B_2H_6 in Gegenwart von HCl bilden mußten und die mit Wasser nicht vollständig hydrolysiert wurden.

Analyse von B (191.2 ccm): 84.1 ccm Hydrolyse- H_2 (entsprechend 14.0 ccm B_2H_6), 179.2 ccm Cl. Für ein Gemisch von 14.0 ccm B_2H_6 und 179 ccm HCl berechnen sich: 193 ccm Gesamtvolum, 84 ccm Hydrolyse- H_2 , 179 ccm Cl. Offenbar ist die Reaktion auch hier im ganzen in der angenommenen Weise und nicht anders als bei Versuch I gegangen, doch war ihre Geschwindigkeit viel kleiner als dort und ihr Ende noch nicht annähernd erreicht.

Man muß annehmen, daß das von der B_2H_6 -Darstellung herrührende B_2H_6 -HCl-Gemisch eine geringfügige Beimengung unbekannter Art enthält, die die Reaktion katalytisch beschleunigt, während sie in dem aus B_2H_6 und HCl hergestellten Gemisch fehlt. Quecksilber ist dieser Katalysator nicht: Als wir Versuch II in einem mit Quecksilber beschlagenen Kolben wiederholten, waren Wasserstoff-Entwicklung und Reaktions-Geschwindigkeit nicht größer.

Die Reaktion zwischen B_2H_6 und BCl_3 .

Auch hierzu haben Schl.-B. (I. c., S. 4327) schon einen Versuch qualitativer Art gemacht, um nachzuweisen, daß es sich bei der zur Bildung von B_2H_6 führenden Zersetzung des B_2H_5Cl um das Gleichgewicht $6 B_2H_5Cl \rightleftharpoons 5 B_2H_6 + 2 BCl_3$ handelt. Sie ließen ein Gemisch von 144 ccm BCl_3 und 121 ccm B_2H_6 in einem 600-ccm-Kolben in Berührung mit fein verteilem Quecksilber stehen. Nach 8 Stdn. waren 16 ccm B_2H_6 verschwunden, und die Eigenschaften des -130° -Kondensats zeigten die Anwesenheit von B_2H_5Cl an. Unsere Absicht war, das obige Gleichgewicht in quantitativer Hinsicht zu untersuchen. Zunächst seien einige Versuche über die Trennung von B_2H_6 und BCl_3 beschrieben¹⁸⁾.

Wir mischten 15.0 ccm B_2H_6 und 15.6 ccm BCl_3 (in flüssiger Luft kondensiert, schnell vergast und sofort wieder kondensiert) und unterwarfen die Mischung fraktionsreicher Kondensation (aus dem gekühlten Vakuum-Gefäß heraus verdampft; Vorlage I. -155° , II. -185° ; Destillationsdauer $\frac{1}{4}$ Stde.). Kondensat in I.: 15.6 ccm; bei der Hydrolyse 0.09 ccm H_2 , entspr. 0.016 ccm B_2H_6 ; also praktisch B_2H_6 -freies BCl_3 . Kondensat in II.: 16.3 ccm; bei der Hydrolyse 89.8 ccm H_2 , entspr. 15.0 ccm B_2H_6 ; in der Lösung etwa 1.1 ccm Cl. Dieser Cl-Gehalt, in Verbindung mit der Tatsache, daß die Summe der Volume beider Kondensate (31.9 ccm) um etwa 1 ccm größer war als das Ausgangsvolum, bewies, daß Kondensat II etwa 1 ccm HCl enthielt.

Ähnliche Ergebnisse hatten weitere derartige Versuche. Der Chlorwasserstoff konnte nur durch die Feuchtigkeit entstanden sein, die den Glas-Apparaturen (vielleicht auch dem Hg der Ventile und Manometer) trotz sorgfältigster Trocknung noch anhaftete. Wir hatten übrigens schon früher beobachtet, daß gewisse Nichtmetallhalogenide auch in der gründlichst getrockneten Vakuum-Apparatur noch Halogenwasserstoff entwickeln.

Der folgende Versuch verlief im übrigen wie der erste, doch wurden die benutzten Apparat-Teile zu möglichst intensiver Trocknung zunächst 48 Stdn. mit BCl_3 (100 mm Druck) behandelt. Angewendet 15.5 ccm B_2H_6 und 15.3 ccm BCl_3 (Gesamtvolum: 30.8 ccm). -150° -Kondensat: 15.2 ccm; weniger als 0.1 ccm Hydrolyse- H_2 ; titrimetrisch gefunden: 15.9 ccm B, 44.8 ccm Cl. -185° -Kondensat: 15.9 ccm (Volumsumme: 31.1 ccm); 92.6 ccm Hydrolyse- H_2 , entspr. 15.5 ccm B_2H_6 ; 30.4 ccm B, etwa 0.5 ccm Cl. Auch hier war also noch etwas HCl entstanden, allerdings nicht halb so viel wie ohne die BCl_3 -Vorbehandlung der Apparatur.

Bei den quantitativen Versuchen über die Reaktion von B_2H_6 mit BCl_3 wurde das Substanzgemisch, nachdem es eine bestimmte Zeit gestanden hatte, mit flüssiger Luft kondensiert, schnell verdampft und durch Hindurchleiten durch ein -150° -Bad und ein Bad von flüssiger Luft in eine „ -150° -Fraktion“ (BCl_3 , B_2H_5Cl) und eine „ -185° -Fraktion“ (B_2H_6 , HCl) zerlegt; vorhandener Wasserstoff wurde abgepumpt und gemessen. Wir zersetzten beide Kondensate in der Vakuum-Apparatur mit

¹⁸⁾ Ausgeführt haben wir sie erst nach den folgenden Gleichgewichts-Versuchen, durch gewisse Unstimmigkeiten bei diesen veranlaßt.

Wasser, maßen den dabei entwickelten „Hydrolyse-Wasserstoff“ und titrierten in den Lösungen Bor und Chlor. Den Analysen zufolge traten flüchtige Stoffe außer den genannten bei den Reaktionen nicht auf.

Die ersten Versuche nahmen wir in der Vakuum-Apparatur bei Zimmer-Temperatur vor. Die Reaktion setzte sehr langsam ein und beschleunigte sich später so wesentlich, daß wenige Stunden nach Reaktionsbeginn ein Gleichgewicht erreicht war. Neben dessen Hauptteilnehmern B_2H_6 , BCl_3 und B_2H_5Cl traten als Produkte von Nebenreaktionen, die sich deutlich in Verbindung mit der Hauptreaktion abspielten und nach deren Beendigung aufhörten, erhebliche Mengen H und HCl (weit mehr, als durch den H_2O -Gehalt der Apparatur zu erklären war), sowie dünne, weiße, nicht-flüchtige, Cl-haltige Beschläge an der Wand der Reaktionskolben auf. Infolgedessen ergab die Vergleichung der angewendeten und analytisch nachzuweisenden Substanzmengen keine stimmenden Versuchs-Bilanzen. Da diese Nebenreaktionen bei den späteren Einschlußrohr-Versuchen ausblieben, muß man sie auf in der Vakuum-Apparatur wirksame katalytische Einflüsse, wahrscheinlich auf das Quecksilber, zurückführen. Dieses scheint auch die Hauptreaktion zu katalysieren, denn sie verlief im Einschlußrohr ebenfalls viel träger. Schl.-B. nahmen offenbar auch einen Einfluß des Quecksilbers an, da sie ihren obigen Versuch in Gegenwart fein verteilten Quecksilbers anstellten.

Unsere weiteren Versuche spielten sich in Einschlußrohren von etwa 80 ccm Inhalt bei 15° (Thermostat) ab. Wegen der erwähnten störenden Nebenreaktionen sahen wir von der Anwendung größerer Hg-Mengen als Katalysator ab; Spuren Hg destillierten ohnehin aus den Ventilen usw. in das Reaktionsrohr mit hinein. Die Mengen B_2H_6 und BCl_3 , in ihrem Verhältnis bei den einzelnen Versuchen wechselnd, wurden so gewählt, daß die Gesamtdrücke bei allen Versuchen ungefähr gleich waren.

Die Nebenreaktionen traten jetzt zurück; es entstand nur so wenig H (beim einzelnen Versuch 0.1—0.2 ccm H_2), wie dem Selbstzerfall des B_2H_6 entsprach, und nur soviel HCl , wie auf das unvermeidliche Wasser zurückzuführen war. Die Versuchs-Bilanzen stimmten jetzt, soweit es bei den vielen Einzel-Volummessungen und -Analysen zu erwarten war.

Die ersten drei Versuche dauerten 40 Stdn. Überraschenderweise war bei zweien von ihnen, abgesehen von der Bildung kleiner HCl -Mengen, noch keine nachweisbare Reaktion erfolgt:

	I.	II.
Angewendet, ccm	27.1 B_2H_6 u. 26.7 BCl_3	17.5 B_2H_6 u. 35.4 BCl_3
Verhältnis $B_2H_6:BCl_3$	1:1	1:2
Gefunden: B_2H_6 , ccm	27.1	17.6
HCl , ccm	ca. 1	ca. 0.5
BCl_3 , ccm	26.3	35.1
B_2H_5Cl , ccm	<0.1	<0.1

Beim dritten dagegen, dessen Zahlen in die folgende Zusammenstellung aufgenommen sind (III), schien, wie der Vergleich mit den Versuchen längerer Dauer zeigt, das Gleichgewicht erreicht zu sein.

Drei weitere Versuche dehnten wir auf 5 Tage aus. Ihre Daten (alle Zahlen bedeuten ccm in Gasform) seien mit denen des eben erwähnten (III) vollständig mitgeteilt. Den Analysen-Ergebnissen sind die Werte in () bei-

gefügt, die der angegebenen Zusammensetzung der betreffenden Fraktion entsprechen. Die Konstanten K am Schluß sind nach der Massenwirkungsgesetz-Gleichung $k = p^5_{B_2H_6} \cdot p^2_{BCl_3} / p^6_{B_2H_6Cl}$ berechnet; weil wir mit konstantem Volum arbeiteten, werden der Einfachheit halber als p-Werte die gefundenen Volume der einzelnen Stoffe eingesetzt.

Versuch.....	III.	IV.	V.	VI.
Dauer, Stdn.	40	120	120	120
Angewend. B_2H_6	35.2	34.8	28.0	18.0
" BCl_3	12.5	12.0	27.9	36.3
Verhältn. $B_2H_6 : BCl_3$	$1:1\frac{1}{3}$	$1:1\frac{1}{3}$	$1:1$	$1:2$
Bei d. Reakt. entstand. H_2 ..	<0.1	0.2	0.2	0.2
— 185°-Fraktion:				
Gesamtvolume.....	31.5 (31.7)	31.8 (31.9)	23.4 (23.8)	18.1 (18.1)
Hydrolyse- H_2	186.4 (185.4)	183.5 (182.4)	136.7 (136.8)	96.8 (96.0)
Gefunden B	61.5 (61.8)	60.4 (60.8)	45.6 (45.6)	31.9 (32.0)
" Cl	ca. 0.8	ca. 1 $\frac{1}{2}$	ca. 1	ca. 2
(ca. 0.8)	(ca. 1 $\frac{1}{2}$)	(ca. 1)	(ca. 2)	
Zusammensetz.: B_2H_6	30.9	30.4	22.8	16.0
HCl	ca. 0.8	ca. 1 $\frac{1}{2}$	ca. 1	ca. 2
— 150°-Fraktion:				
Gesamtvolume.....	16.3 (15.2)	16.1 (15.2)	34.3 (31.4) ¹⁹⁾	37.8 (37.0)
Hydrolyse- H_2	26.0 (26.0)	26.6 (26.5)	32.7 (32.5)	11.1 (10.5)
Gefunden B	20.5 (20.4)	20.9 (20.5)	37.2 (37.9)	39.1 (39.1)
" Cl	35.0 (35.2)	33.9 (35.0)	82.6 (81.2)	106.2 (106.8)
Zusammensetz.: B_2H_5Cl	5.2	5.3	6.5	2.1
BCl_3	10.0	9.9	24.9	34.9
Versuchs-Bilanz:				
B, angewendet	82.9	81.6	83.9	72.3
B, gefunden	82.0	81.3	82.8	71.0
Cl, angewendet	37.5	36.0	83.7	108.9
Cl, gefunden	35.8	35.6	83.7	108.2
Hydrolyse- H_2 , ber.	211.2	208.8	168.0	108.0
" gef.	212.4	210.1	169.4	107.9
K	1.4×10^5	0.3×10^5	5.5×10^5	150×10^5

Vergleicht man die Versuche III und IV mit ihrer verschiedenen Dauer und ihren gleichen Ergebnissen, so muß man schließen, daß bei beiden das Gleichgewicht erreicht war, und weiter, daß dies auch bei V und VI der Fall war. Auch die früheren Versuche lehrten, wie schon erwähnt, daß die Reaktionen, sobald sie erst eingesetzt hatten, schnell verliefen.

Die Nebeneinanderstellung von III und IV, wo alle experimentellen Daten innerhalb der Versuchs-Fehler übereinstimmen, zeigt, wie stark der Wert von K durch kleine Unterschiede in den Versuchs-Zahlen beeinflußt wird. Trotzdem kann man die K-Werte aller Versuche²⁰⁾ nicht als konstant

¹⁹⁾ Vielleicht war diese Volum-Bestimmung fehlerhaft. Doch fällt auf, daß die gefundenen Gesamtvolume der — 150°-Fraktionen durchweg die Summen der berechneten B_2H_5Cl - und BCl_3 -Volume um Beträge überschreiten, die über die sonstigen Fehlerstreuungen hinausgehen.

²⁰⁾ Für den im vorhergehenden Abschnitt (Reaktion zwischen B_2H_6 und HCl) angeführten Versuch II ist $K = 3 \times 10^5$.

ansehen; sie weichen zu stark voneinander ab und zeigen auch einen vom Verhältnis der angewendeten B_2H_6 - und BCl_3 -Mengen abhängigen Gang. Wir haben die Versuche nicht fortgesetzt, weil sich der dafür erforderliche Aufwand nicht zu lohnen schien. Die vorliegenden Ergebnisse ermöglichen schon einen in praktischer Hinsicht genügenden Einblick in die Reaktion, die sich zwischen B_2H_6 und BCl_3 abspielt.

Zusammenfassung: Das Verfahren von Schlesinger und Burg zur Darstellung des B_2H_6 aus BCl_3 und H durch Einwirkung einer elektrischen Entladung wurde in seinen Einzelheiten untersucht. In der Entladungsstrecke entsteht augenscheinlich zunächst nur B_2H_5Cl ; das im Reaktionsgas auftretende B_2H_6 bildet sich erst sekundär durch den Zerfall des B_2H_5Cl in B_2H_6 und BCl_3 . — Für die völlige Befreiung des B_2H_6 von dem bei der Reaktion entstehenden HCl erwies sich Behandlung mit metallischem Kalium als brauchbares, genügend schnelles Verfahren. — B_2Cl_4 trat unter den Reaktionsprodukten nur dann und in sehr kleiner Menge auf, wenn ein Gemisch von besonders viel BCl_3 und wenig H mit der elektrischen Entladung behandelt wurde. BH_2Cl oder $BHCl_2$ waren nicht nachzuweisen. — Die Reaktion von B_2H_6 und HCl führt über B_2H_5Cl zu einem Gleichgewicht zwischen diesem und dessen Zerfallsprodukten B_2H_6 und BCl_3 . Kleine Mengen von HCl wie von B_2H_6 verschwinden dabei allmählich praktisch vollständig. Die Reaktion verläuft mit einem von der B_2H_6 -Darstellung herrührenden B_2H_6 -HCl-Gemisch viel schneller als mit einem aus reinem B_2H_6 und HCl hergestellten. Ersteres muß eine katalytisch wirksame Beimischung unbekannter Art in kleiner Menge enthalten. Quecksilber beeinflußt die Reaktionsgeschwindigkeit nicht. — Das Gleichgewicht $6B_2H_5Cl \rightleftharpoons 5B_2H_6 + 2BCl_3$ wurde quantitativ untersucht. — Für die praktische Gewinnung des B_2H_6 eignet sich BBr_3 wesentlich besser als BCl_3 (s. die anschließende Mitteilung).

82. Alfred Stock und Walther Sütterlin: Borwasserstoffe, XIX. Mitteil.¹⁾: Darstellung von B_2H_6 aus Bortribromid und Wasserstoff.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]
(Eingegangen am 3. Februar 1934.)

Wie aus Bortrichlorid und Wasserstoff (s. die voranstehende XVIII. Mitteil.) läßt sich B_2H_6 auch aus Bortribromid und Wasserstoff durch die Einwirkung der elektrischen Entladung und den späteren Selbstzerfall des dabei nach $2BBr_3 + 5H_2 = B_2H_5Br + 5HBr$ gebildeten B_2H_5Br gewinnen. B_2H_5Br zersetzt sich ebenfalls schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch etwas langsamer als B_2H_5Cl , größtenteils in B_2H_6 und Bortribromid²⁾: $6B_2H_5Br \rightleftharpoons 5B_2H_6 + 2BBr_3$.

BBr_3 bietet gegenüber dem BCl_3 als Ausgangsmaterial mehrere wesentliche Vorteile: Mit dem flüssigen Bromid arbeitet es sich schon im ganzen angenehmer als mit dem gasförmigen Chlorid. Bei der Sättigung des Wasserstoffstroms mit BBr_3 bedarf es keines Kühlbades. Die Umsetzung in der Entladungsstrecke vollzieht sich glatter; es entstehen weniger Bor, feste Borhydride usw. als mit BCl_3 . Die Weiterverarbeitung der Reaktionsprodukte zu B_2H_6 gestaltet sich recht einfach. In dem Bromwasserstoff, der aus dem ersten Kondensat abdestilliert wird, befindet sich fast kein B_2H_6 ³⁾. Und

¹⁾ XVIII. Mitteil. voranstehend.

²⁾ vergl. A. Stock u. E. Kuss, B. 56, 800 [1923].

³⁾ B_2H_6 entsteht also nicht schon in der Entladungsstrecke, eine Stütze für die Annahme, daß dies beim BCl_3 ebensowenig geschieht (vergl. XVIII. Mitteil.).