

# 81. Alfred Stock, Hans Martini und Walther Sütterlin: Borwasserstoffe, XVIII. Mitteil.<sup>1)</sup>: 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-Chemie<sup>2)</sup> 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 Gebiet<sup>3)</sup>: Sie setzen ein strömendes Gemisch von Wasserstoff und Bortrichlorid-Dampf unter vermindertem 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 mitteilten<sup>4)</sup>, 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 Verbindungen<sup>5)</sup>. 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  $BCl_3$ ) geschildert<sup>6)</sup>. Der O- und  $H_2O$ -freie Wasserstoff wird bei etwa  $-40^\circ$  und Atmosphärendruck mit  $BCl_3$  gesättigt. Das Gasgemisch strömt durch eine Drossel-Capillare in den Teil der Apparatur (Abbildung l. 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 Kondensationsgefäßen (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.

<sup>1)</sup> XVII. Mitteil.: B. **65**, 1711 [1932].<sup>2)</sup> Zusammenfassende Darstellung: Alfred Stock: „Hydrides of Boron and Silicon“, Cornell University Press, Ithaca, N. Y.; London, Humphrey Milford, 1933.<sup>3)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 4321 [1931].<sup>4)</sup> A. Stock, E. Kuss u. O. Priess, B. **47**, 3121 [1914].<sup>5)</sup> z. B.  $B_5H_9$ ,  $B_5H_{11}$ ; vergl. Schl.-B., l. c. u. Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4009 [1933].<sup>6)</sup> Alle in dieser Mitteilung angeführten Volume beziehen sich, soweit nichts anderes erwähnt, auf Gas von  $0^\circ$ , 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. Schl.-B. nehmen an, daß die Entladung zu einem Gleichgewicht der Reaktionsprodukte führt. Das Kondensat wird im Hochvakuum weiter verarbeitet. Schl.-B. trennen daraus mittels einer besonderen Kolonne (Kühlung in einem großen Aluminiumblock, Beschreibung: l. c., S. 4329) den flüchtigsten Anteil ab: 14060 ccm HCl (entspr. 4690 ccm „zerstörtem“  $\text{BCl}_3$ ) und 150 ccm unmittelbar gebildetes  $\text{B}_2\text{H}_6$ . Dieses wird aus dem Gemisch durch wiederholtes fraktioniertes Kondensieren (Bad von  $-140^\circ$ ), noch verunreinigt mit etwa 10 % HCl, abgeschieden. Wegen ihrer benachbarten Siedepunkte lassen sich  $\text{B}_2\text{H}_6$  ( $-92.5^\circ$ ) und HCl ( $-85^\circ$ ) durch Fraktionieren nicht quantitativ trennen. Der Rest des ersten Kondensats,  $\text{BCl}_3$  und  $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$  (die trotz recht verschiedener Flüchtigkeit ebenfalls nicht zu trennen sind; Schl.-B. vermuten ein konstant siedendes Gemisch), wird mehrere Stunden auf  $0^\circ$  gebracht. Dabei zerfällt das  $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$  zum größeren Teil unter Bildung von  $\text{B}_2\text{H}_6$ , nicht vollständig, weil die Reaktion zu einem Gleichgewicht führt. 700 ccm  $\text{B}_2\text{H}_6$  waren entstanden und wurden abdestilliert. Stehenlassen bei  $0^\circ$  und Abdestillieren des  $\text{B}_2\text{H}_6$  wiederholten sich, bis die neugebildete  $\text{B}_2\text{H}_6$ -Menge nur noch geringfügig war. Das gesamte, aus dem  $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$  entstandene  $\text{B}_2\text{H}_6$  wurde gereinigt (Destillation durch ein Bad von  $-140^\circ$  hindurch); Ausbeute: 1150 ccm. Da die Tension bei  $-112^\circ$  (224 mm) derjenigen des reinen  $\text{B}_2\text{H}_6$  entsprach, betrachteten es Schl.-B. als rein. Im ganzen ließ sich die Bildung von 1300 ccm  $\text{B}_2\text{H}_6$  nachweisen, entspr. 2600 ccm  $\text{BCl}_3$  oder 55 % des bei dem Versuch zerstörten  $\text{BCl}_3$  (Ausbeute an dem als rein anzusehenden  $\text{B}_2\text{H}_6$ : 49 %).

Nach Schl.-B. wird der HCl-Gehalt eines Gemisches von  $\text{B}_2\text{H}_6$  und HCl bei mehrmonatigem Stehen unter Bildung von  $\text{BCl}_3$  und  $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$  (sowie von H und höheren Borhydriden) so klein, daß sich danach durch Fraktionieren ein  $\text{B}_2\text{H}_6$  „nearly free from HCl“ ( $-112^\circ$ -Tension 228 statt 224 mm; nach Zersetzen mit Wasser kein Farbenumschlag von Methylorange<sup>7)</sup>) erhalten läßt.

Wir haben uns mit dem Verfahren von Schl.-B. eingehend beschäftigt, mehrfach  $\text{B}_2\text{H}_6$  danach hergestellt und dabei die Angaben über den Reaktionsverlauf und die Ausbeuten bestätigt gefunden. Dagegen zeigte sich, daß die völlige Befreiung des  $\text{B}_2\text{H}_6$  von HCl erheblichere Schwierigkeiten machte, als wir nach den Mitteilungen von Schl.-B. annahmen.

Unsere Apparatur und Arbeitsweise entsprachen im ganzen den Vorschriften von Schl.-B.<sup>8)</sup>. Die Drossel-Capillare ersetzten wir durch ein Quecksilber-Ventil mit porösem Konus<sup>9)</sup>, 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 Schl.-B. benutzten Kolonne<sup>10)</sup>, teils durch Fraktionieren in unserer gewöhnlichen Vakuum-Apparatur vor.

Dabei wurde das erste Kondensat (50 ccm flüssig; ausgegangen war von 13000 ccm  $\text{BCl}_3$  und 180000 ccm  $\text{H}_2$ ) 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 Schl.-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 Lautawerken dankbar.

langsames Erwärmen in einem leeren, zuvor mit flüssiger Luft abgekühlten Vakuum-Gefäß; Vorlage I.  $-115^{\circ}$ , II.  $-135^{\circ}$ , III. flüssige Luft; Dauer der Destillation 3 Stdn. In III HCl und das von vornherein entstandene  $B_2H_6$ <sup>11)</sup>. 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 verstopfte), in II kaum 1 ccm, teils flüssig, teils fest. Der vereinigte Inhalt von I und II lieferte, auf  $0^{\circ}$  oder Zimmer-Temperatur gebracht, das  $B_2H_6$ . Zur Abtrennung des  $B_2H_6$  vom  $BCl_3$  und nicht zersetzten  $B_2H_5Cl$  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.  $-120^{\circ}$ , II.  $-150^{\circ}$ , 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 Zehntelprocente 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 Schl.-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.  $-160^{\circ}$ , II.  $-185^{\circ}$ . In I blieben 10.3 ccm, die sich der Analyse zufolge<sup>12)</sup> aus 1.7 ccm  $B_2H_5Cl$  und 8.6 ccm  $BCl_3$  zusammensetzten. In

<sup>11)</sup> 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).

<sup>12)</sup> 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 ccm<sup>13)</sup> 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 Stdn. entstanden 6.3 ccm  $H_2$  entsprechend 12.6 ccm (nach  $2 HCl + 2 K = 2 KCl + H_2$  zer-setzt) HCl. Nach 1-wöchiger Einwirkung des K ging auch hier die H-Entwicklung auf täglich 0.1 ccm zurück. Das jetzt durch ein  $-160^\circ$ -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 Schmelz-punkt 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 Ver-suche 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 erhalten<sup>14)</sup>. 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. durch-geführten Versuchs war es nicht enthalten: das Kondensat zeigte beim langsamen Abdestillieren bis zum letzten Tröpfchen keine Tensions-Er-niedrigung. Bei einem besonderen Versuch unterwarfen wir, unter Bei-behaltung der übrigen Arbeitsweise, ein Gemisch von viel  $BCl_3$  mit wenig H (Volum-Verhältnis  $1^{1/2} BCl_3 : 1 H_2$ , sonst  $1 BCl_3 : 14 H_2$ ) der Einwirkung der elektrischen Entladung; der Wasserstoff wurde bei  $0^\circ$  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 langsamen Abdestillieren zeigte er die Tensionen ( $-65^\circ$ -Tension des  $BCl_3 : 12^{1/2}$  mm):

Volum (flüssig), ccm .....	0.6	0.4	0.3	0.25	0.2	0.15
Tension bei $-65^\circ$ , mm .....	$8^{1/2}$	$8^{1/2}$	$8^{1/2}$	8	7.0	6.0

Hier war also eine Substanz von kleinerer Flüchtigkeit als  $BCl_3$  ent-standen. 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  $B_2Cl_4$

<sup>13)</sup> 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 ver-fahren werden.

<sup>14)</sup> 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  $BH_3$ <sup>15)</sup> bemerkenswert. Die folgende Tabelle enthält die normalen Siedepunkte in absol. 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  $SiH_3Cl$ <sup>16)</sup>. Der Sdp. des  $BH_2Cl$  ist danach bei etwa  $213^0$  absol. =  $-60^0$  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-Fractionen der ersten Kondensate enthalten sein. Wir haben diese Fractionen besonders genau analytisch untersucht, doch weder bei ihnen, noch bei anderen Fractionen 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.

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

<sup>16)</sup> 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, zersetzten 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 gaben 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.....	$\frac{2}{3}$	2	5	10	20	38
Druck, mm .....	66	51	45	36	28	19
Druckabnahme je Tag, mm ..	50	11	2	1	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}$

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

$\text{BCl}_3$  in den K-Kolben brachten, bedurfte es 1-stdg. Erwärmens auf  $70^\circ$ , bis die erwartete H-Menge annähernd erreicht war. Auch danach enthielt das  $\text{BCl}_3$  noch HCl, wie sich aus seiner Tension (bei  $-70^\circ$  11 mm statt  $6\frac{1}{2}$  mm) ergab. Die Tensions-Messung bei tiefen Temperaturen, d. h. bei kleiner  $\text{BCl}_3$ -Tension, ist eine empfindliche Probe auf einen HCl-Gehalt des  $\text{BCl}_3$ ; wir fanden z. B. bei einem  $\text{BCl}_3$  mit 2 % HCl 30 mm, während reines  $\text{BCl}_3$  bei derselben Temperatur nur 8 mm Tension hatte.

Wir kommen zum Verhalten der Gemische von  $\text{B}_2\text{H}_6$  und HCl im K-Kolben. Wegen der Zersetzlichkeit des  $\text{B}_2\text{H}_6$  in der Wärme ist hier bei Zimmer-Temperatur zu arbeiten. Daß man einen kleinen HCl-Gehalt im  $\text{B}_2\text{H}_6$  restlos entfernen kann, wurde schon mitgeteilt. Man läßt das Gas mehrere Tage im K-Kolben und destilliert es danach zur Beseitigung des  $\text{BCl}_3$  und  $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , die sich gebildet haben, durch ein Bad von  $-150^\circ$  oder  $-160^\circ$  hindurch. Auch aus Mischungen mit viel HCl läßt sich  $\text{B}_2\text{H}_6$  ohne größere Verluste isolieren, wofür bisher keine Möglichkeit bekannt war.

Bei kleinen Substanzmengen geht es ganz glatt: I. 18,7 ccm  $\text{B}_2\text{H}_6$  und 3,8 ccm HCl 15 Stdn. im K-Kolben; es entstanden 2,6 ccm  $\text{H}_2$ , während sich für die Zersetzung des angewendeten HCl nur 1,9 ccm berechneten<sup>17)</sup>. Wir erhielten (nach Destillieren durch ein U-Rohr von  $-150^\circ$ ) 18,5 ccm  $\text{B}_2\text{H}_6$ , das praktisch rein war: Hydrolyse: 112,1 ccm  $\text{H}_2$  (entspr. 18,7 ccm  $\text{B}_2\text{H}_6$ ); Lösung mit Ag nur Opaleszenz. — II. 95,8 ccm  $\text{B}_2\text{H}_6$  und 10,0 ccm HCl 1 Woche im K-Kolben; 8,0 ccm  $\text{H}_2$  entwickelt; 94,7 ccm  $\text{B}_2\text{H}_6$  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 %  $\text{B}_2\text{H}_6$ ; 8 Tage im K-Kolben (1000 ccm, 1 g K); entwickelt 217,6 ccm  $\text{H}_2$  (entspr. 435 ccm HCl). Jetzt in anderen kleineren K-Kolben; in einigen Tagen weiter entstanden 22,1 ccm  $\text{H}_2$  (entspr. 44 ccm HCl); erhalten 15,2 ccm wieder praktisch reines  $\text{B}_2\text{H}_6$  (89,7 ccm Hydrolyse- $\text{H}_2$  entspr. 14,9 ccm  $\text{B}_2\text{H}_6$ ; 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 $\text{B}_2\text{H}_6$ und HCl.

$\text{B}_2\text{H}_6$  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 %  $\text{B}_2\text{H}_6$  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  $\text{B}_5\text{H}_{11}$ ; 12 ccm einer nicht zu trennenden Mischung von  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$  und wahrscheinlich  $\text{B}_4\text{H}_{10}$ ; 33,5 ccm fast HCl-freies  $\text{B}_2\text{H}_6$ .

Wir haben auch diese Reaktion näher untersucht. Ein quantitativer Versuch mit großem  $\text{B}_2\text{H}_6$ -Überschuß (462 ccm  $\text{B}_2\text{H}_6$  mit 6 % HCl) wurde bereits oben mitgeteilt.

Es ist anzunehmen, daß  $\text{B}_2\text{H}_6$  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  $\text{BCl}_3$ - $\text{B}_2\text{H}_6$ -Seite. Das  $\text{B}_2\text{H}_6$  wird bei Gegenwart von viel HCl nach der ersten Gleichung zerstört. Demzufolge geht bei sehr kleinen  $\text{B}_2\text{H}_6$ - und großen HCl-Konzentrationen das  $\text{B}_2\text{H}_6$  schnell fast ganz in  $\text{BCl}_3$  über, so daß sich praktisch die Reaktion

<sup>17)</sup> Bei Anwesenheit von viel HCl entstand immer etwas mehr  $\text{H}_2$ , als dem HCl entsprach; offenbar traten hier unter Beteiligung des  $\text{B}_2\text{H}_6$  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. herrührte 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 unzersetzten  $B_2H_6$ , 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  $B_2H_5Cl$ ), 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 ( $17.6 \times 6 = 105.6$  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 ( $-150^\circ$ - und  $-185^\circ$ -Bäder) in eine  $BCl_3$ - $B_2H_5Cl$ -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  $B_2H_5Cl$  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. (l. 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 verteiltem Quecksilber stehen. Nach 8 Std. waren 16 ccm  $B_2H_6$  verschwunden, und die Eigenschaften des  $-130^\circ$ -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  $BCl_3$  beschrieben<sup>18)</sup>.

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 fraktionierter Kondensation (aus dem gekühlten Vakuum-Gefäß heraus verdampft; Vorlage I.  $-155^\circ$ , II.  $-185^\circ$ ; 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 Std. mit  $BCl_3$  (100 mm Druck) behandelt. Angewendet 15.5 ccm  $B_2H_6$  und 15.3 ccm  $BCl_3$  (Gesamtolum: 30.8 ccm).  $-150^\circ$ -Kondensat: 15.2 ccm; weniger als 0.1 ccm Hydrolyse- $H_2$ ; titrimetrisch gefunden: 15.9 ccm B, 44.8 ccm Cl.  $-185^\circ$ -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  $-150^\circ$ -Bad und ein Bad von flüssiger Luft in eine „ $-150^\circ$ -Fraktion“ ( $BCl_3$ ,  $B_2H_5Cl$ ) und eine „ $-185^\circ$ -Fraktion“ ( $B_2H_6$ , HCl) zerlegt; vorhandener Wasserstoff wurde abgepumpt und gemessen. Wir zersetzten beide Kondensate in der Vakuum-Apparatur mit

<sup>18)</sup> 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  $15^0$  (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 Gesamtdrucke 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  $k = p^5_{B_2H_6} \cdot p^2_{BCl_3} / p^6_{B_2H_5Cl}$  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. $B_2H_6$ .....	<b>35.2</b>	<b>34.8</b>	<b>28.0</b>	<b>18.0</b>
„ $BCl_3$ .....	<b>12.5</b>	<b>12.0</b>	<b>27.9</b>	<b>36.3</b>
Verhältn. $B_2H_6:BCl_3$ .....	1:1/3	1:1/3	1:1	1:2
Bei d. Reakt. entstand. $H_2$ ..	<0.1	0.2	0.2	0.2

—185°-Fraktion:

Gesamtvolum.....	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 1/2	ca. 1	ca. 2
	(ca. 0.8)	(ca. 1 1/2)	(ca. 1)	(ca. 2)
Zusammensetz.: $B_2H_6$ .....	<b>30.9</b>	<b>30.4</b>	<b>22.8</b>	<b>16.0</b>
HCl .....	ca. 0.8	ca. 1 1/2	ca. 1	ca. 2

—150°-Fraktion:

Gesamtvolum.....	16.3 (15.2)	16.1 (15.2)	34.3 (31.4) <sup>19)</sup>	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.: $B_2H_5Cl$ ....	<b>5.2</b>	<b>5.3</b>	<b>6.5</b>	<b>2.1</b>
$BCl_3$ .....	<b>10.0</b>	<b>9.9</b>	<b>24.9</b>	<b>34.9</b>

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 .....	$1.4 \times 10^5$	$0.3 \times 10^5$	$5.5 \times 10^5$	$150 \times 10^5$

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 Versuche<sup>20)</sup> nicht als konstant

<sup>19)</sup> Vielleicht war diese Volum-Bestimmung fehlerhaft. Doch fällt auf, daß die gefundenen Gesamtvolumen der —150°-Fraktionen durchweg die Summen der berechneten  $B_2H_5Cl$ - und  $BCl_3$ -Volumen um Beträge überschreiten, die über die sonstigen Fehler-Streuungen hinausgehen.

<sup>20)</sup> 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.  $BH_3Cl$  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  $6 B_2H_5Cl \rightleftharpoons 5 B_2H_6 + 2 BCl_3$  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.<sup>1)</sup>: 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  $2 BBr_3 + 5 H_2 = B_2H_5Br + 5 HBr$  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 Bortribromid<sup>2)</sup>:  $6 B_2H_5Br \rightleftharpoons 5 B_2H_6 + 2 BBr_3$ .

$BBr_3$  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  $B_2H_6$ <sup>3)</sup>. Und

<sup>1)</sup> XVIII. Mitteil. voranstehend.

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

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