

säure in einem Reagensglas erhitzt und die Temperatur langsam auf 298—300° gesteigert. Diese Temperatur wurde 45 Min. innegehalten. Unter diesen Bedingungen trat praktisch keine Gasentwicklung ein. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt aus Methanol umgelöst und unverändert zurückgehalten. Der wiedergewonnene Katalysator wurde mit Methanol ausgekocht, getrocknet und nun mit 80 mg Neoergosterin vermischt. Bei 250° begann die Entwicklung von Gasblasen; nach der Aufarbeitung wurde das Dehydrierungsprodukt des Neoergosterins von Honigmann⁶⁾ mit allen seinen Eigenschaften erhalten.

8. W. A. Roth und Erika Börger: Zur Thermochemie des Bors.

[Aus d. Physikal.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig; vorgetragen in der Sitzung vom 7. Dezember 1936 von W. A. Roth.]

(Eingegangen am 25. November 1936.)

Die Thermochemie des Bors steht auf besonders schwachen Füßen: der einzige thermochemische Versuch, der bislang mit elementarem Bor gemacht worden ist, stammt von Troost und Hautefeuille¹⁾ aus dem Jahre 1876. Das von diesen Forschern benutzte „amorphe“ Bor war sicherlich unrein. Sie verbanden es in einem Quecksilbercalorimeter mit Chlor zu (BCl_3) und fanden als Bildungswärme +104 kcal. Berthelot²⁾ reduzierte diesen Wert etwas willkürlich auf 89.1 kcal, weil Troost und Hautefeuille in anderen Versuchen einen um etwa 25% zu hohen Wert gefunden hätten; Berthelot hydrolysierte (BCl_3) zu HCl , aq und Borsäure-Lösung und leitete so für die Bildungswärme von $[\text{B}_2\text{O}_3]$ + 282 kcal ab, während aus der Originalzahl von Troost und Hautefeuille mit neueren Hilfsgrößen und Berthelots Wert für die Hydrolysiierungswärme des Chlorids 311 kcal folgen würden. Aus der Hydrolysiierungswärme von BBr_3 folgert Pohland³⁾ mit Berthelots Wert für die Bildungs- und Lösungswärme von $[\text{B}_2\text{O}_3]$ für die Bildungswärme von BBr_3 (allerdings mit aller Reserve) den sehr kleinen Wert + 45 kcal.

Vergleicht man diese recht unsicheren Zahlen mit denen für die „homo-logen“ Aluminium-Verbindungen im gleichen Aggregatzustande, so ergibt sich ein auffallend großer Unterschied:

Tabelle I.

(AlCl_3)	(BCl_3)
139 kcal	104 bzw. 89 kcal
AlBr_3	BBr_3
119 kcal	60 bzw. 45 kcal
$[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\alpha^4)}$	$[\text{B}_2\text{O}_3]$
393 kcal	311 bzw. 282 kcal.

1) Ann. chim. physique [5] **9**, 77 [1876].

2) Ann. chim. physique [5] **15**, 215 [1878] und Thermochem. **2**, 122 [1897].

3) Pohland, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **201**, 284 [1931].

4) Da Korund viel härter ist und einen weit höheren Schmelzpunkt hat als B_2O_3 , ist die Bildungswärme des Korunds infolge der größeren Gitterenergie abnorm hoch. Extrapoliert man die Bildungswärme von normalem Al_2O_3 nach der Ordnungszahl aus den Werten für In_2O_3 und Ga_2O_3 , so erhält man für Al_2O_3 den wesentlich niedrigeren Wert 310 kcal.

Wir fanden für $[\text{B}_2\text{O}_3] + 349$ kcal und berechnen mit den Hydrolyswärmen und modernen Hilfsgrößen für $\text{BBr}_3 + 80$ und für $(\text{BCl}_3) + 122$ kcal. Man sieht, daß die Unterschiede gegen die entsprechenden Aluminiumverbindungen viel kleiner werden, was bei der schweren Reduzierbarkeit der Bor-Verbindungen und nach den allgemeinen Erfahrungen über den Zusammenhang von Bildungswärmen und Ordnungszahl zu erwarten war.

Fast gleichzeitig regte Hr. Stock die thermochemische Untersuchung von (B_2H_6) und Hr. von Wartenberg die Neubestimmung der Bildungswärme von $[\text{B}_2\text{O}_3]$ an; beiden Hrn. danken wir auch an dieser Stelle für die Anregung und Bereitstellung von reinen Präparaten. Beide Untersuchungen boten unerwartete Schwierigkeiten, die wir auf komplizierte Weise überwinden mußten.

I) Bildungswärme von $[\text{B}_2\text{O}_3]$.

Das zu den definitiven Versuchen benutzte Bor war frei von Nitrid, es war durch Reduktion von reinstem (BCl_3) im Wasserstoffstrom an glühendem Wolframdraht hergestellt. Bei der hohen Gitterenergie des Bors tritt, wie bei Silicium und Graphit bzw. Diamant, die Umsetzung mit komprimiertem Sauerstoff nur bei sehr hohen Temperaturen ein. Die Verwendung der so oft mit Erfolg benutzten Hilfssubstanzen Paraffin und Vaseline, die dem Bor zugemischt wurden, führte nicht zum Ziel. Die Wärmetönungen fielen kleiner aus, als wir erwartet hatten; vor allem aber streuten die Resultate merklich. Daneben trat beim Öffnen der Bombe ein peinlicher Geruch auf, der entfernt an den von Diboran erinnerte. Jedenfalls verlief die Reaktion nicht glatt, sondern mit einer unbekanntenen Nebenreaktion, deren thermischer Effekt nicht bekannt war und wechselte. Es mußte also versucht werden, das Bor auf hohe Temperatur zu bringen, ohne daß es mit einer reaktionsfähigen Substanz in Berührung kam. Theoretisch hätte man eine elektrische Heizung verwenden können, wie Franck und Hochwald, Neumann, Kröger und Kunz es beim Azotieren von Calciumcarbid und Metallen mit Erfolg getan haben. Aber der Platindraht, der zur Erreichung der erforderlichen hohen Temperaturen benutzt werden müßte, ändert seinen spezifischen Widerstand so stark, daß man Spannung und Stromstärke laufend messen muß, was nur mit Zeigerinstrumenten geht; und diese waren uns für solche Zwecke nicht genau genug.

Das Problem war ähnlich wie beim Frischen von Roheisen, wo das unreine Heizmaterial (Steinkohle oder Koks) den Stahl erhitzen sollte, ohne mit ihm in Berührung zu kommen. Henry Cort löste die Aufgabe durch Einschaltung der Feuerbrücke (im Puddelverfahren); ein solcher Weg war bei dem beschränkten Raum in der calorimetrischen Bombe nicht gangbar.

Wir halfen uns damit, daß wir zwei Schälchen verwendeten: im unteren Platinschälchen befand sich die Hilfssubstanz, auf einem kleinen Dreifuß aus dickem Platindraht ruhte ein Quarzschälchen, das die zu untersuchende Substanz aufnahm („Pythia-Methode“). Die Höhe des Dreifußes mußte ausprobiert werden, so daß ohne Rußbildung dem oberen Schälchen möglichst viel Hitze zugeführt wurde. Es ergab sich, daß bei Verdoppelung der Paraffinmenge mehr als doppelt so viel Bor oxydiert wurde. Für die Oxydationswärme des Bors blieben nur 15–19% des Gesamtwärmeumsatzes übrig. Also mußten die anderen Korrekturgrößen möglichst klein gehalten werden. Das gilt vor allem von der Menge Salpetersäure, die sich sekundär bildet,

wenn viel Stickstoff in der Bombe vorhanden ist. Die Luft wurde also sorgfältig durch Sauerstoff verdrängt. Die kleine Menge Salpetersäure, die trotzdem noch entstand, wurde in Blindversuchen mit Paraffinöl allein bestimmt; es ergab sich ein linearer Zusammenhang zwischen Temperaturerhöhung und Salpetersäuremenge. Das Boroxyd sublimierte aus dem oberen Schälchen an die Wandungen und wurde in warmem Wasser gelöst, die entstandene Borsäure wurde mit Natronlauge-Mannit titrimetrisch bestimmt⁵⁾. Versuche mit reinem B_2O_3 ergaben, daß die Analyse auf 0.2—0.3% sicher war. Von den verbrauchten ccm NaOH mußte die der Salpetersäure äquivalente Menge abgezogen werden. Dadurch steigt die Unsicherheit jedes Versuches auf etwa 0.7% an; denn es ergab sich später, daß die Salpetersäuremenge sehr von der Sorgfalt abhängig ist, mit der die Luft verdrängt wurde.

Da $[B_2O_3]$ sehr hygroskopisch ist und nach Berthelot die ziemlich große Lösungswärme von + 7.3 kcal pro Mol besitzt⁶⁾, wurde kein Wasser in die Bombe einpipettiert. Aus dem Paraffin bildete sich eine ziemlich genau zu berechnende Menge Wasser, von dem bei 18° 4.9 mg als Wasserdampf im Bombenraum (320 ccm) vorhanden waren, ein Teil sich mit $[B_2O_3]$ zu $[H_3BO_3]$ umsetzte, der Rest eine gesättigte Lösung von $[H_3BO_3]$ bildete (bei 18° 4.4% H_3BO_3). Für die Lösungswärme von $[B_2O_3]$ muß korrigiert werden. Da die Korrektur klein ist, benutzten wir unseren, nicht sehr sicheren Wert von rund 10 kcal/Mol. Für 1 g Wasser, das nicht als Dampf oder chemisch in der Borsäure gebunden vorliegt, ergibt sich aus dem Gesagten eine Korrektur von — 3.3 cal, während sie für die Sättigung des Bombenraumes bei 18° + 2.9 cal beträgt. Letztere Korrektur überwiegt zahlenmäßig. Die übrigen Korrekturen (für 1 g Paraffinöl 10936 ± 3 cal, für 1 mg Zündfaden 3.92 cal, ferner für die Zündungswärme und die gebildete Salpetersäure, für die sehr geringen Rußmengen [8.1 cal/mg]) wurden in der üblichen Weise angebracht. Der erste Versuch mußte ausgeschieden werden, weil sich infolge des zu kleinen Abstandes zwischen den beiden Schälchen sehr viel Ruß gebildet hatte; wenn viel Ruß auftritt, ist nicht nur die Korrektur unsicher, sondern es pflegt sich auch (CO) zu bilden, so daß das Resultat zu klein ausfällt (312 statt etwa 349 kcal).

Tabelle II.

g Paraffin	Σ cal	Σ Korrektur	cal für $[B_2O_3]$	Millimole $[B_2O_3]$	kcal/Mol $[B_2O_3]$
0.20860	2689. ₄	2299. ₉	389. ₅	1.13 ₄	343. ₅
0.20805	2776. ₆	2295. ₁	481. ₅	1.42 ₈	337. ₂
0.28965	3735. ₄	3181. ₁	554. ₃	1.57 ₄	352. ₂
0.30645	4011. ₈	3351. ₉	659. ₉	1.88 ₆	349. ₄
0.32215	4393. ₈	3540. ₄	853. ₄	2.37 ₈	358. ₄
0.34420	4629. ₃	3782. ₂	847. ₁	2.47 ₆	342. ₁

Die Streuung der Werte in der letzten Spalte ist größer, als sich aus der Unsicherheit der Titration und der Abschätzung der Salpetersäuremenge ergibt. Vielleicht war bei einigen Versuchen ein wenig (CO) entstanden. Das

⁵⁾ Wir vergewisserten uns durch Blindversuche, daß sich auch feinst verteiltes Bor nicht mit der verwendeten Natronlauge-Mannit-Lösung umsetzt.

⁶⁾ Nach unseren Bestimmungen ist die Lösungswärme höher (vergl. S. 53).

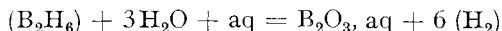
arithmetische Mittel der sechs Einzelwerte ist + 347.3 mit einer errechneten Unsicherheit von 3.2 kcal. Es ist in unserem Falle aber richtiger, nach „Gewicht“ zu mitteln⁷⁾; so erhält man bei konstantem Volumen + 348.2, bei konstantem Druck + 349 kcal, mit einer Unsicherheit von 2—3 kcal.

Der Wert ist um 24% höher als der von Berthelot angegebene, er liegt nur 13% unter dem Wert für $[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\alpha}$.

Als wir zur Umrechnung auf H_3BO_3 , aq die Lösungswärme von $[\text{B}_2\text{O}_3]$ bestimmen wollten, stießen wir auf große Schwierigkeiten: die Substanz löst sich zwar ziemlich rasch, aber es dauert außerordentlich lange, bis wieder ein konstanter Gang auftritt. Berthelot betont ausdrücklich, daß sich mit $[\text{B}_2\text{O}_3]$ und NaOH, aq sofort der Endwert einstellt, daß die vom $[\text{P}_2\text{O}_5]$ her bekannten Schwierigkeiten hier nicht auftreten; er bezweifelt daher die Existenz verschiedener Hydratstufen in Borsäure-Lösungen. Wir haben mit $[\text{B}_2\text{O}_3]$ und Wasser, auch bei Zusatz von etwas HCl, ebenso mit NaOH, aq, auch bei Mannit-Zusatz, stets die gleichen Schwierigkeiten gehabt, so daß die sich ergebende Lösungswärme davon abhängt, wie lang man die „Hauptperiode“ wählt: einen endgültigen Wert vermögen wir nicht anzugeben.

II) Bildungswärme von (B_2H_6) .

Das Gas wurde uns verabredungsgemäß per Eilpost in zylindrischen Glasgefäßen (mit Stiel und angeblasener, dünnwandiger Kugel am unteren Ende) zugesandt. Der Inhalt jeder Kugel an (B_2H_6) war uns genau bekannt (etwa 1.5 Millimol) und wurde von uns durch Titration der Endlösung mit NaOH-Mannit bestätigt. Bei der Hydrolyse entsteht nach der Gleichung:



ein starker Überdruck im Gefäß, der durch die anfängliche Wärme-Entwicklung noch vermehrt wird. Das Gas muß also mit weniger als $\frac{1}{6}$ Atmosphäre eingefüllt sein. Nach Ablauf der Vorperiode wurde das Glasgefäß durch Aufstoßen auf den Calorimeterboden zertrümmert, worauf die Hauptreaktion schnell unter heftigen Druckschwankungen eintrat. Nur bei einem Versuch entwich eine Spur überliechendes Gas. Das sich an der Glaswand abscheidende $[\text{B}_2\text{O}_3]$ konnte durch Umschwenken des Glasgefäßes leicht in Lösung gebracht werden, während das Ende der Reaktion nicht sicher zu bestimmen war, namentlich da wegen der Zersetzlichkeit des Diborans schnell gearbeitet werden mußte. Wir brachen den Versuch daher ab, nachdem der Gang klein geworden war, und berechneten den Wärmeaustausch mit der Umgebung mit Hilfe der Abkühlungskonstanten K (der „spezifischen Gangänderung“), die wir bei den elektrischen Eichungen gefunden hatten⁸⁾. Der Wasserwert betrug 634 cal für 1^o.

⁷⁾ Die Wärmetönung steigt scheinbar mit der Menge des entstandenen $[\text{B}_2\text{O}_3]$ an. Nimmt man das Mittel von je zwei Versuchen, so ist die Bildungswärme 340 kcal bei 1.28 Millimolen $[\text{B}_2\text{O}_3]$, 351 kcal bei 1.73 und 350 kcal bei 2.42 Millimolen $[\text{B}_2\text{O}_3]$.

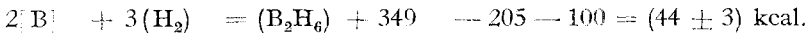
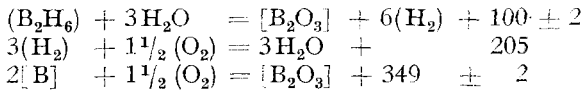
⁸⁾ vergl. H. Zeumer u. W. A. Roth, Ztschr. Elektrochem. **40**, 778 [1934], wo der Kniff unseres Wissens zum erstenmal bei der Bestimmung der Verbrennungswärme von H_2S angewendet worden ist, vergl. ferner W. A. Roth u. A. Bertram, Ztschr. physikal. Chem. (A) im Druck [1937] (Bildungswärme von AgJ).

Tabelle III.

Millimole (B ₂ H ₆)	Anzahl der Intervalle zu je 1/2 Min.	Temperatur- erhöhung	cal	kcal/Mol (B ₂ H ₆)	korrig. f. d. Lösungs- wärme (vergl. S. 53)	Be- merkungen
1.467	19	0.2415 ^o	153.6	104.7	95.5	nicht ganz sicher, 1. Versuch.
1.450	22	0.2440 ^o	155.2	107.0	97.6	
1.463	22	0.2620 ^o	166.6	113.9	104.5	Spur Geruch
1.459	39	0.2615 ^o	165.8	113.6	100.7	

Für die Reaktion $(\text{B}_2\text{H}_6) + 3\text{H}_2\text{O} = 6(\text{H}_2) + [\text{B}_2\text{O}_3]$ ergibt sich die Wärmetönung $(+99.6 \pm 1.9)$ kcal. Bei kritischer Wertung erscheint $(+100 \pm 2)$ kcal sicherer.

Die Bildungswärme von (H_2) ergibt sich nach Hess folgendermaßen:



III) Lösungswärme von $[\text{B}_2\text{O}_3]$.

Wie oben erwähnt, stellt sich das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Hydratstufen des Bortrioxyds so langsam ein, daß ein definitiver Wert für die Lösungswärme nicht anzugeben ist. Man mußte sich also damit behelfen, daß man etwa die gleiche, bei der Zersetzung des Diborans entstandene Menge von reinem $[\text{B}_2\text{O}_3]$ in Wasser löste und die Wärmetönung maß, die in den 19—39 Intervallen (vergl. Tab. III) entwickelt wurde. Hierbei ist der Verteilungsgrad der Borsäure zu berücksichtigen. Grob pulverisiertes, vorher geschmolzenes $[\text{B}_2\text{O}_3]$ löste sich langsam; das bei der Zersetzung von Diboran ganz fein abgeschiedene Oxyd ging sofort in Lösung. Feinst gepulvertes $[\text{B}_2\text{O}_3]$ schwamm auf der Oberfläche des Wassers oder setzte sich an der Calorimeterwand ab. Folgende Versuchsanordnung entsprach den Verhältnissen bei der Diboran-Zersetzung am ehesten: 2—3 Millimole $[\text{B}_2\text{O}_3]$ wurden auf ein dünnmaschiges Platindrahtnetz aufgeschmolzen; zu Beginn der Hauptperiode wurde das Drahtnetz in nächster Nähe des Rührers in das Calorimeter gebracht; die Hauptmenge des Boroxyds löste sich ziemlich schnell auf. Die nach je 10 Ables-Intervallen entwickelte Wärme pro Millimol $[\text{B}_2\text{O}_3]$ wurde graphisch aufgetragen und für die bei der Zersetzung des Diborans in Frage kommenden Intervalle interpoliert, wobei wegen der geringeren Lösungsgeschwindigkeit drei Intervalle zugeschlagen wurden; doch fällt die dadurch entstehende Unsicherheit von 0.2—0.4 kcal vollständig in die Versuchsfehler. Daß die Zahlen in Tab. IV etwas schwanken, liegt daran, daß die Geschwindigkeit des Inlösengehens nicht ganz gleichmäßig und die Temperaturerhöhung sehr klein war (<0.10). Die Unsicherheit ist aber geringer als die der Bildungswärme des Trioxyds und der Zersetzungswärme des Diborans.

Tabelle IV.

Lösungswärme des B_2O_3 ⁹⁾. — Anzahl der Intervalle (zu je $1/2$ Min.).

	10	20	30	40	50	60
	6.50	9.08	10.74	12.70	14.07	19.34 kcal
	5.18	7.95	10.48	12.22	14.74	18.04 „
	6.3	8.6	10.6	12.6		18.7 „
		8.7		13.0		„
				13.3		„
Mittel:	+ 6.0	+ 8.6	+ 10.6	+ 12.6	+ 14.4	+ 18.7 kcal/Mol
	± 0.4	± 0.2	± 0.1	± 0.2	± 0.3	± 0.4
			Endwert > 28 kcal.			

Diskussion.

In der folgenden Tabelle geben wir die wahrscheinlichsten Werte für die Bildungswärmen einiger Verbindungen von Be, B, C, Si und Al, auf gleiche Aggregatzustände bezogen. Die Werte weichen zum Teil erheblich von den bisher geltenden ab. Wo die Werte infolge von Schätzung dieser oder jener Einzelzahlen nicht ganz sicher sind, sind sie mit „etwa“ bezeichnet.

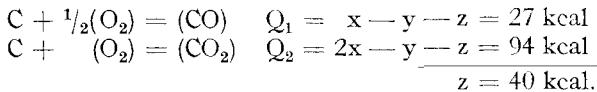
Tabelle V.
Bildungswärmen.

	Be	B	C	Si	Al	
Oxyde [BeO]	[BeO]	[B ₂ O ₃]	[CO ₂]	[SiO ₂]	Quarz [Al ₂ O ₃]	korrig. vergl. S. 48 Anm. 4
fest	138	349	98.5	208	(393)	310
pro g-Atom Sauerstoff	138	116	49.3	104	(131)	104
Hydride	—	(B ₂ H ₆)	(C ₂ H ₆)	(CH ₄)	(SiH ₄)	—
gasf.	—	44	20.6	18.1	18	—
pro g-Atom Wasserstoff	—	7.5	3.4	4.5	4.5	—
Fluoride (BeF ₂)	(BeF ₂)	(BF ₃)	(CF ₄)	(SiF ₄)	(AlF ₃)	
gasf. etwa	200	297	165	365	236	
pro g-Atom Fluor etwa	100	92	41	91	79	
Chloride (BeCl ₂)	(BeCl ₂)	(BCl ₃)	(CCl ₄)	(SiCl ₄)	(AlCl ₃)	
gasf. etwa	83	122	17.4	147	139	
pro g-Atom Chlor etwa	42	41	4.4	38	46	
Bromide	—	BBr ₃	CBr ₄	SiBr ₄	AlBr ₃	
flüss. —	—	120	etwa 0	98	119	
für gasförm. Zustand, auch des Broms	—	(BBr ₄)	(CBr ₄)	(SiBr ₄)	(AlBr ₃)	
pro g-Atom Brom	—	124	etwa + 8	104.5	112	
Nitride [Be ₃ N ₄]	[Be ₃ N ₄]	[BN]	[(CN) ₂]	[Si ₃ N ₄]	[AlN]	
fest	134	etwa 35	—62	etwa 168	56	
pro g-Atom Stickstoff	33.5	etwa 35	—31	etwa 42	56	

⁹⁾ Bei den beiden vollständigen Versuchsreihen hatte die Korrektur für den Wärmeaustausch mit der Umgebung entgegengesetztes Vorzeichen. Da die Versuchsreihen trotzdem übereinstimmen, ist der langsame Anstieg der Lösungswärme und ihr großer Betrag erwiesen.

Berechnet man die Bildungswärmen pro Gramm-Atom der Gase O, H, F, Cl, Br, N, so fällt es auf, daß die Werte für die Kohlenstoff-Verbindungen durchweg am kleinsten sind, selbst wenn die Verbindungen so stabil sind wie Methan und Äthan: für das wenig haltbare Diboran ist die Bildungswärme doppelt so groß als für das stabile Äthan! Der Grund kann nur der sein, daß beim Graphit eine weit größere Energie notwendig ist, um ein Atom aus dem Krystallverbande zu lösen als beim Bor: das heißt, die Gitterenergie des Kohlenstoffs ist weit größer als die der benachbarten Elemente. Die Gitterenergie der fünf hier herangezogenen Elemente ist nicht bekannt, die Reihenfolge läßt sich ungefähr schätzen nach der Höhe der Siedepunkte und Schmelzpunkte und der Verdampfungswärme.

Einen Minimalwert für Kohlenstoff kann man nach folgender Überlegung ableiten: Nimmt man an, daß bei der Anlagerung eines Gramm-Atoms Sauerstoff an ein einzelnes Kohlenstoffatom die gleiche Wärmemenge entwickelt wird, so ist die Gitterenergie des Kohlenstoffs nach folgendem Schema zu berechnen:



Hier bedeutet x die Wärmetönung für die Anlagerung eines Sauerstoffatoms an ein isoliertes Kohlenstoffatom, y die Dissoziationswärme von einem Mol Sauerstoff, z die Gitterenergie pro Gramm-Atom Kohlenstoff, z ergibt sich zu 40 kcal. Dieser Wert muß ein Minimalwert sein, weil die Wärmetönung beim Anlagern des ersten Sauerstoffatoms sicher größer ist als die bei der Anlagerung des zweiten, wie die Durchrechnung der Bildungswärme der Chlor- und Stickoxyde ergibt, wo die Dissoziationswärmen von Cl₂, N₂ und O₂ bekannt sind. Da die wahre Bindungswärme des ersten Sauerstoffatoms um etwa 30 kcal größer ist als die des zweiten, folgt für die Wärme, die notwendig ist um ein festes C-Atom aus dem Gitterverband des Graphits zu lösen, als wahrscheinlichster Wert 100 kcal.

Die Reihenfolge der Gitterenergien ist nach Schmelzpunkten, Siedepunkten und Verdampfungswärmen die folgende: C, B, Si, Be, Al.

Zusammenfassung.

Es wurde nach einer neuen Methode die Bildungswärme von festem, wahrscheinlich amorphem B₂O₃ aus metallischem Bor und Sauerstoff zu + 349 kcal bestimmt. Die Zersetzungswärme von Diboran durch Wasser zu Wasserstoff und festem B₂O₃ ist etwa + 100 kcal, woraus sich die Bildungswärme des Diborans doppelt so hoch als die des Äthans ergibt. Die Ursache ist, daß die Gitterenergie des Graphits abnorm groß ist, als Minimalwert ergeben sich 40 kcal pro Gramm-Atom Kohlenstoff (der wahre Wert wird etwa 100 kcal sein). Die Reihenfolge der Gitterenergie ist C, B, Si, Be, Al. — Es wird eine Liste der wahrscheinlichsten Bildungswärmen von einer Reihe Verbindungen gegeben; die Werte weichen von den bisher angegebenen erheblich ab.