

Valenzausgleich⁵⁾ zwischen den zunächst eingesetzten Haupt- und Nebenvalenzen, so entsteht ein Molekül (II) von starker Dipolarität, in der die Ursache von Kettenverlängerungen liegen mag. Durch Hinzufügen von F⁻ bzw. O⁻⁻ unter Einbeziehung in den Valenzausgleich erhält man die harmonisierten unipolaren Ketten (III) (Fluoro-tetraborat) bzw. (IV) (Oxo-tetraborat), in denen B die Normalvalenz 3, die Koordinationszahl 3 und eine Hülle von 6 Elektronen zeigt, also zahlenmäßig genau dieselben Verhältnisse, wie sie vom Verf.⁶⁾ für die Borwasserstoff-Verbindungen geltend gemacht wurden. F⁻ und O⁻⁻ (oder F und O⁻ in der ausgeglichenen Schreibung (III) und (IV)) erscheinen ihrer nahen Verwandtschaft entsprechend beide koordinativ einwertig. Als Träger der negativen Überschußladung befriedigen die Atome der beiden wirklich stärker elektronen-affinen Elemente mehr als die von Bor, die nach manchen Ansichten die negativen Ladungsträger sein sollen.

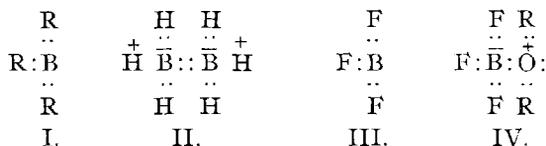
128. Egon Wiberg und Walther Mathing: Über den Parachor von Borfluorid und Borfluorid-Äther.

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

(Eingegangen am 4. März 1937.)

Vor kurzem haben A. Stock, E. Wiberg und W. Mathing¹⁾ den Parachor des Diborans B₂H₆ bestimmt und mit dem aus den Atom-Parachoren des Bors und Wasserstoffs zu berechnenden Wert verglichen. Als Atom-Parachor des Bors wurde dabei ein aus Bestimmungen am Bortrichlorid, Borsäure-methyl- und Borsäure-äthyl-ester hervorgehender Mittelwert von 16.4²⁾ benutzt.

Hiergegen könnte der Einwand erhoben werden, daß sich der Wert 16.4 auf Boratome mit Elektronen-Sextetten (I) beziehe, während das Bor im Diboran Elektronen-Oktette (II) aufweise, was möglicherweise einen



wesentlich anderen Atomparachor³⁾ bedinge.

⁵⁾ Dieser Valenzausgleich bezweckt die Herstellung lauter einfacher Bindungen im Molekül und ist keinesfalls im Widerspruch zu den mitunter als Valenzart-Nachweis angesehenen Parachor-Messungen, da diese, wie A. Sippel, B. **63**, 2185 [1930]), gezeigt hat, mit beliebigen Valenzverhältnissen in Einklang stehen.

⁶⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **185**, 65 [1929], wegen KZ 3: Walter Hellriegel, „Zur Kritik der Borbindungstheorie“ (Stuttgart 1930).

¹⁾ B. **69**, 2811 [1936].

²⁾ J. J. Etridge u. S. Sugden, Journ. chem. Soc. London **1928**, 989.

³⁾ So nimmt N. V. Sidgwick („The Electronic Theory of Valency“, Oxford 1927, S. 128; Journ. chem. Soc. London **1930**, 2027; Journ. chem. Soc. London **1931**, 807) an, daß eine Vergrößerung der normalen Valenzschale eines Atoms um zwei Elektronen eine Verminderung des Parachors — beim Wasserstoff beispielsweise um 12, beim Phosphor um 26 Einheiten — zur Folge habe.

Zur Klärung dieses berechtigten Einwandes haben wir den Parachor von Borfluorid (III) und Borfluorid-Äther (IV) ermittelt, bei denen entsprechende Bindungsverhältnisse des Bors vorliegen. Kommt dem Bor in beiden Molekülen der gleiche Atom-Parachorwert zu, so muß der Parachor von Borfluorid-Äther gleich der um 1.6 (semipolare Doppelbindung) verminderten Summe der Parachore von Borfluorid und Äther sein⁴⁾.

Die Bestimmung der zur Ermittlung des Parachors

$$P = \gamma^{1/4} \times M / (d_{fl} - d_g) \dots \dots \dots (1)$$

notwendigen Oberflächenspannung γ erfolgte nach der Steighöhenmethode:

$$\gamma = gr/6 \times (d_{fl} - d_g) \times (3h + r) \dots \dots \dots (2)$$

(γ = Oberflächenspannung in dyn/cm; g = Erdbeschleunigung = 980.6 cm/sec²; r = Capillarenradius in cm; d_{fl} = Dichte der Flüssigkeit in g/ccm; d_g = Dichte des darüberstehenden Dampfes in g/ccm; h = Steighöhe der Flüssigkeit in cm). Um die bei der Messung von h möglichen Fehlerquellen auszuschalten, wurde mit drei dicht nebeneinander befindlichen Capillaren gearbeitet⁵⁾ und die Oberflächenspannung mit Hilfe der Differenz der Steighöhen h' und h in je zwei Capillaren vom Radius r' und r berechnet (s. Beschreibung der Versuche). Die hierfür gültige Beziehung folgt aus Gleichung (2) und lautet:

$$\gamma = gr r' / 6 (r - r') \times (d_{fl} - d_g) \times [3(h' - h) + (r' - r)]. \dots \dots \dots (3)$$

Zur Erprobung des Apparates bei den für die Untersuchung des Borfluorids erforderlichen tiefen Temperaturen ermittelten wir zunächst den Parachor des Äthylens, das uns in hohem Reinheitsgrade zur Verfügung stand:

Die im Temperaturgebiet —109.8 bis —100.2° gemessenen Oberflächenspannungen folgen sehr genau der linearen Beziehung

$$\gamma = 18.22 - 0.18 (t + 110.0). \dots \dots \dots (4)$$

Der aus den Oberflächenspannungen errechnete Parachor beträgt im Mittel 100.44, bei einer Streuung der Werte von 100.37 bis 100.52.

Dieser Wert **100.4** stimmt weit besser mit dem aus den Einzelparachoren von Kohlenstoff und Wasserstoff zu berechnenden Wert 101.2 überein als der aus den bisher einzigen Messungen der Äthylen-Oberflächenspannung von O. Maaß und C. H. Wright⁶⁾ folgende Wert 99.5⁷⁾. Wir glauben daher, daß unsere Werte der Oberflächenspannung von Äthylen größeres Vertrauen verdienen als die durchschnittlich um 4% kleineren Werte von Maaß-Wright; um so mehr, als eine zweite Messung im Temperaturbereich von —107.0 bis —92.5° mit einer neuen Äthylenprobe und mit drei Capillaren von anderem Durchmesser zur gleichen Beziehung (4) und zum gleichen Parachor 100.44 (bei einer Streuung der Einzelwerte von 100.39 bis 100.53) führte.

Die aus den Oberflächenspannungen sich ergebenden molekularen Oberflächenenergien $\omega = \gamma \cdot (M/d_{fl})^{2/3}$ werden durch die Gleichung

$$\omega = 242.4 - 2.05 (t + 110.0) \dots \dots \dots (5)$$

⁴⁾ S. Sugden (Journ. chem. Soc. London **1932**, 1492) hat aus einer ähnlichen Fragestellung heraus die Parachore einer Reihe von Additionsverbindungen des Borfluorids gemessen und mit den aus den Atom-Parachoren berechneten Werten verglichen. Diese Art der Gegenüberstellung ist aber zur eindeutigen Beantwortung der oben angeschnittenen Frage ungeeignet, da — wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden wird — der Parachor des Borfluorids erheblich vom berechneten Wert abweicht.

⁵⁾ H. Mills u. P. L. Robinson, Journ. chem. Soc. London **1927**, 1823.

⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 1098 [1921].

⁷⁾ S. Sugden, Journ. chem. Soc. London **125**, 1177 [1924].

wiedergegeben. Die Eötvössche Konstante beträgt hiernach 2.05 (Maaß-Wright: 2.14). Für $t = 8^\circ$ (Maaß-Wright: 0°) wird $\omega = 0$; der experimentell gefundene Wert der kritischen Temperatur von Äthylen beträgt 10° ⁸⁾.

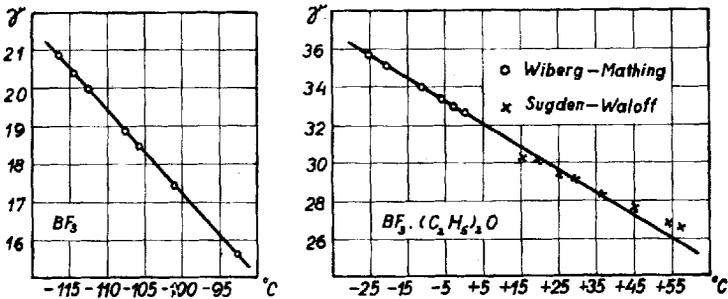
Borfluorid.

Die im Temperaturbereich -116.4 bis -92.6° ermittelten Werte der Oberflächenspannung von Borfluorid lassen sich (vergl. Abbild. 1) durch die Gleichung

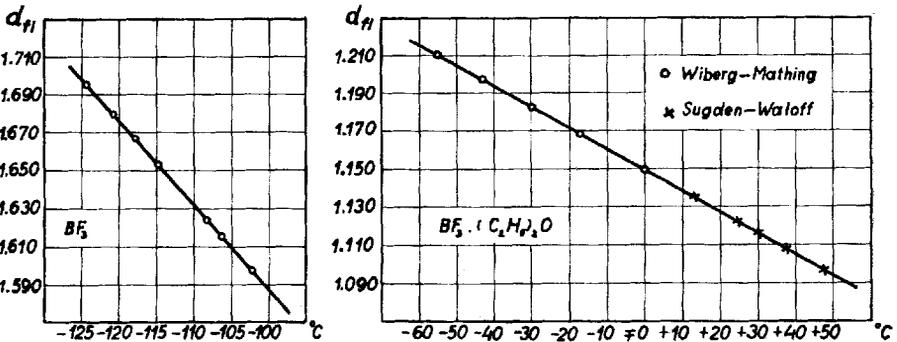
$$\gamma = 20.92 - 0.22 (t + 117.0) \dots\dots\dots (6)$$

wiedergeben. Die gefundenen Flüssigkeitsdichten folgen (s. Abbild. 2) im untersuchten Temperaturgebiet -124.3 bis -102.4° der Beziehung

$$d_{fl} = 1.699 - 0.00445 (t + 125.0). \dots\dots\dots (7)$$



Abbild. 1. Oberflächenspannungen von Borfluorid und Borfluorid-Äther.



Abbild. 2. Flüssigkeitsdichten von Borfluorid und Borfluorid-Äther.

Der Parachor ergibt sich aus den gemessenen Daten im Mittel zu **87.3**, bei einer Streuung der Einzelwerte von 87.20 bis 87.34.

Dieser Wert ist wesentlich kleiner als der aus den Einzelparachoren von Bor und Fluor zu berechnende Wert von $16.4 + 3 \times 25.0 = 91.4$. Da anzunehmen ist, daß das Bor im Borfluorid praktisch den gleichen Parachorwert wie im Borchlorid (15.9) aufweist, muß die Diskrepanz wohl auf den

⁸⁾ E. Mathias, C. A. Crommelin u. G. Watts, Compt. rend. Acad. Sciences **185**, 1240 [1927].

mit 25.0 offensichtlich zu hoch angesetzten Fluorwert zurückgeführt werden. Auch F. Hovorka und F. E. Geiger⁹⁾ kommen auf Grund ihrer Parachormessungen am Difluor-tetrachlor-äthan $C_2F_2Cl_4$ und Trifluor-trichlor-äthan $C_2F_3Cl_3$ zur Schlußfolgerung, daß der bisher angenommene Fluor-Parachor zu hoch sei. Aus ihren Bestimmungen ergeben sich die Werte (271.9—9.6—217.2) : 2 = 22.6 und (244.2—9.6—162.9) : 3 = 23.9. Aus unseren Messungen folgt ein Atom-Parachor von (87.3—15.9) : 3 = 23.8.

Die aus den Oberflächenspannungen und Flüssigkeitsdichten errechneten molekularen Oberflächenenergien lassen sich durch die Gerade

$$\omega = 249.0 - 2.35 (t + 117.0) \dots\dots\dots (8)$$

wiedergeben. Die Gleichung nimmt für $t = -11^\circ$ den Wert Null an; die experimentell gemessene kritische Temperatur beträgt $-129^{10)}$.

Die Dichten des flüssigen Borfluorids beim Schmelzpunkt (-128°) und Siedepunkt (-100°) betragen nach Gleichung (7) 1.71 und 1.59. W. Fischer und W. Weidemann¹¹⁾ fanden die niedrigeren Werte 1.68 und 1.57, O. Ruff und O. Bretschneider¹²⁾ die höheren Werte 1.77 und 1.60. Auch der von uns gefundene Temperaturkoeffizient (0.00445) liegt zwischen den von Fischer-Weidemann (0.00386) und Ruff-Bretschneider (0.00642) gefundenen Größen.

Äthyläther.

Aus den von T. Tonomura¹³⁾ neuerdings im Temperaturgebiet -108.24° bis $+30.00^\circ$ gemessenen Oberflächenspannungen des Äthyläthers errechnet sich als Mittel aus 19 Einzelbestimmungen ein Parachor von **209.7**, bei einer Streuung der Werte von 208.3 bis 210.8. Dieser Wert steht in bester Übereinstimmung sowohl mit dem aus den Messungen von J. L. R. Morgan und E. G. Thomssen¹⁴⁾ folgenden Parachor von 209.5¹⁵⁾ wie auch mit dem aus den Atom-Parachoren von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zu berechnenden Wert von 210.2.

Borfluorid-Äther.

Im untersuchten Temperaturbereich -25.3 bis $\pm 0.0^\circ$ liegen die gemessenen Oberflächenspannungen des Borfluorid-Äthers auf der Geraden

$$\gamma = 32.60 - 0.12 t \dots\dots\dots (9)$$

Die Gleichung gibt — wie Abbild. 1 zeigt — auch die von S. Sugden und M. Waloff¹⁶⁾ im Temperaturgebiet $+15.5$ bis $+57.5^\circ$ ermittelten Werte der Oberflächenspannung einigermaßen befriedigend wieder.

Die Flüssigkeitsdichten zwischen -55.0 und $\pm 0.0^\circ$ folgen der Beziehung

$$d_{fl} = 1.150 - 1.105 \times 10^{-3} t \dots\dots\dots (10)$$

die — vergl. Abbild. 2 — auch die oberhalb 0° ($+13.0$ bis $+47.5^\circ$) bestimmten Sugden-Waloffschen Dichtewerte einschließt.

Der Parachor errechnet sich aus den gemessenen Daten im Mittel zu **294.6**, bei einer Streuung der Einzelwerte von 294.1 bis 294.9. Aus den

⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4759 [1933].

¹⁰⁾ H. S. Booth u. J. M. Carter, Journ. physic. Chem. **36**, 1359 [1932].

¹¹⁾ Ztschr. anorgan. allem. Chem. **213**, 106 [1933].

¹²⁾ O. Ruff u. Mitarbb., Ztschr. anorgan. allem. Chem. **206**, 59 [1932].

¹³⁾ T. Tonomura, Science Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] **22**, 104 [1933].

¹⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **33**, 657 [1911].

¹⁵⁾ S. Sugden, Journ. chem. Soc. London **125**, 1177 [1924].

¹⁶⁾ Journ. chem. Soc. London **1932**, 1492.

Sugden-Waloffschen Zahlen folgt der gleiche Wert 294.6 (Streuung von 293.3 bis 296.2).

Die molekulare Oberflächenenergie ergibt sich zu

$$\omega = 807 - 2.39 t. \quad \dots \dots \dots (11)$$

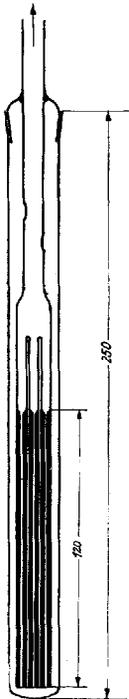
Der von uns gefundene Wert der Eötvösschen Konstante (2.39) ist demnach größer als der von Sugden-Waloff angegebene (1.9).

Der Schmelzpunkt des Borfluorid-Äthers beträgt -60.4° , die $+20^{\circ}$ -Tension 2 mm.

Schlußfolgerung.

Der für Borfluorid-Äther experimentell gefundene Parachor 294.6 stimmt mit dem aus den Messungen am Borfluorid und Äther hervorgehenden Wert $87.3 + 209.7 - 1.6 = 295.4$ praktisch vollkommen (Abweichung von weniger als 0.3%) überein. Die Erhöhung der Außenelektronenzahl des Bors von sechs — im Borfluorid — auf acht — im Borfluorid-Äther — bedingt darnach keine feststellbare Änderung des Atom-Parachors.

zur Hochvakuumapparatur



Abbild. 3.

Apparat zur Bestimmung der Oberflächenspannung.

Beschreibung der Versuche.

Zur Bestimmung der Oberflächenspannung diente der in Abbild. 3 wiedergegebene Apparat. Die zu untersuchende Flüssigkeit befand sich auf dem Boden eines 2 cm weiten und 25 cm langen Glasgefäßes, das mit einem Schliff an einer Hochvakuumapparatur nach Stock saß. In das Gefäß tauchten drei 12 cm lange, an ein Glasrohr von 8 mm Weite angeschmolzene Capillaren von verschiedenem Radius r_1 , r_2 und r_3 . Das — mit dem oberen Schliffstück verbundene — Glasrohr wies zwei Öffnungen auf, durch welche das aus der Vakuumapparatur kommende, zu verflüssigende Gas ungehindert zuströmen konnte. Die Reinigung der Capillaren erfolgte durch 24-stdg. Behandlung mit Salpetersäure-Chromsäure, 1-stdg. Durchsaugen von destilliertem Wasser und Trocknen bei 120° . Verwendet wurden zwei Capillarensätze mit den — mikroskopisch ausgemessenen — Radien $r_1 = 0.0623$, $r_2 = 0.0504$, $r_3 = 0.0172$ (Capillarensatz I) und $r_1 = 0.0622$, $r_2 = 0.0500$, $r_3 = 0.0175$ (Capillarensatz II) cm. Die Ermittlung des Flüssigkeitsstandes in den Capillaren erfolgte durch ein Präzisionskathetometer mit Quarzmaßstab und $\frac{1}{100}$ mm Ablesegenauigkeit. Zur Berechnung der Oberflächenspannung γ nach Gleichung (3) dienten die Steighöhendifferenzen $h_3 - h_1$ und $h_3 - h_2$ ¹⁷⁾; die in den nachfolgenden Tabellen angegebenen γ -Werte sind jeweils das Mittel beider Bestimmungen. Die dauernd gerührten Kühlbäder (Alkohol-Äther in Dewar-Bechern mit silberfreien

¹⁷⁾ Da der mögliche prozentuale Fehler bei der Berechnung von γ nach (3) mit abnehmender Steighöhendifferenz wächst, wurde die kleinste Steighöhendifferenz, $h_2 - h_1$, nicht berücksichtigt.

Sichtstreifen) hatten 2 l Inhalt, so daß sich die Temperaturen leicht konstant halten ließen.

Das zur Bestimmung der Flüssigkeitsdichte benutzte Pyknometer bestand aus einer mit einer 9 cm langen Präzisionscapillare von 0.02044 cm/cm Inhalt verbundenen Kugel, deren — durch Auswägen mit Quecksilber bestimmtes — Volumen bis zu einer Marke der Capillare 1.4451 ccm bei 20° betrug. Die Umrechnung des Volumens auf die tiefen Versuchstemperaturen t erfolgte nach $v_t = 1.4451 \times [1 - 25 \times 10^{-6} (20 - t)]$: $v_{-120^\circ} = 1.4400$, $v_{-90^\circ} = 1.4411$, $v_{-60^\circ} = 1.4422$, $v_{-30^\circ} = 1.4433$, $v_0 = 1.4444$ ccm. Die Capillare des Pyknometers war durch ein Glasverbindungsstück, einen piceingedichteten Schliff und ein Quecksilber-Schwimmerventil mit der Vakuumapparatur verbunden; Inhalt von der Marke bis zum Schwimmerabschluß des Ventils: 17.0 ccm.

Äthylen.

Darstellung aus Alkohol und Phosphorsäure bei 210°¹⁸⁾. Reinigung durch fraktionierte Kondensation im Hochvak.: Ausgangsbad —125°; 1. Vorlage —145°; 2. Vorlage (C₂H₄) —185°. Reinheitsprüfung durch Tensionsmessung.

Meßreihe I (Capillarensatz I).

	1	2	3	4	5
t	—109.8 ⁰	—108.4 ⁰	—106.4 ⁰	—104.2 ⁰	—100.2 ⁰
h ₃ —h ₁ .	2.7150	2.7025	2.6603	2.6285	2.5280
h ₃ —h ₂ .	2.4680	2.4420	2.4185	2.3720	2.2855
d _{fl} ¹⁹⁾ . .	0.5776	0.5758	0.5731	0.5702	0.5646
d _g ²⁰⁾ . .	0.0014	0.0016	0.0018	0.0020	0.0025
γ _{gef.} . . .	18.13	17.93	17.60	17.23	16.42
γ _{ber.} ²¹⁾ .	18.18	17.93	17.57	17.18	16.46
ω _{gef.} . .	241.1	239.0	235.4	231.3	221.7
ω _{ber.} ²²⁾ .	242.0	239.1	235.0	230.5	222.3
P	100.37	100.44	100.50	100.52	100.37

Meßreihe II (Capillarensatz II).

	1	2	3	4
t	—107.0 ⁰	—99.3 ⁰	—98.0 ⁰	—92.5 ⁰
h ₃ —h ₁ .	2.6017	2.4400	2.4073	2.2920
h ₃ —h ₂ .	2.3397	2.2090	2.1968	2.1085
d _{fl} ¹⁹⁾ . .	0.5740	0.5634	0.5614	0.5531
d _g ²⁰⁾ . .	0.0017	0.0025	0.0027	0.0035
γ _{gef.} . . .	17.66	16.28	16.06	15.10
γ _{ber.} ²¹⁾ .	17.68	16.29	16.06	15.07
ω _{gef.} . .	236.0	220.3	217.8	206.8
ω _{ber.} ²²⁾ .	236.2	220.5	217.8	206.5
P	100.40	100.39	100.44	100.53

¹⁸⁾ L. Orthner u. L. Reichel, „Organisch-chemisches Praktikum“, Berlin 1929, S. 18.

¹⁹⁾ nach O. Maaß u. C. H. Wright, Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 1098 [1921].

²⁰⁾ ber. nach $d_g = 28.03p/[62350(t + 273.2)]$. Dampfdrucke p: A. Stock, F. Henning u. E. Kuß, B. **54**, 1119 [1921].

²¹⁾ ber. nach Gleichung (4).

²²⁾ ber. nach Gleichung (5).

Borfluorid.

Die Darstellung des Borfluorids erfolgte durch thermische Zersetzung von Phenyl-diazonium-borfluorid: $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot BF_4 \rightarrow C_6H_5F + N_2 + BF_3$. 55 g Phenyl-diazonium-borfluorid²³⁾ wurden in einem waagrecht liegenden Zersetzungsrohr, das von einem Eisen-Schutzmantel umgeben und mit der Hochvakuumapparatur verschmolzen war, soweit erwärmt, daß die Gasentwicklung bei einem Druck von 2—3 cm (Kontrollierung mittels eines zugleich als Sicherheitsventil dienenden Manometers) vor sich ging. Nach etwa 2 Stdn. war die Zersetzung vollständig. Das durch ein auf -80° gekühltes U-Rohr in die Hochvakuumapparatur destillierte Borfluorid wurde sodann einer 6-stdg. fraktionierten Kondensation (1. Vorlage -80° ; 2. Vorlage -145° ; 3. Vorlage (BF_3) -185°) unterworfen und erwies sich hierauf als vollkommen rein (Tensionsprüfung).

Flüssigkeitsdichte.

Angewandt: 623.5 ccm (23.6°, 452.0 mm) + 630.3 ccm (21.5°, 575.2 mm) = 1.0422 g²⁴⁾ + 1.3528 g²⁴⁾ BF_3 .

	1	2	3	4	5	6	7
t	-124.3 ⁰	-120.7 ⁰	-117.8 ⁰	-114.6 ⁰	-108.2 ⁰	-106.3 ⁰	-102.4 ⁰
v ²⁵⁾	1.4087	1.4203	1.4298	1.4399	1.4589	1.4628	1.4733
g ²⁶⁾	0.0061	0.0087	0.0114	0.0153	0.0261	0.0303	0.0407
d _{gef.} ²⁷⁾ . .	1.696	1.680	1.667	1.653	1.624	1.617	1.598
d _{ber.} ²⁸⁾ . .	1.696	1.680	1.667	1.653	1.624	1.616	1.598

Oberflächenspannung (Cappillarensatz II).

	1	2	3	4	5	6	7
t	-116.4	-114.6	-112.5	-107.7	-105.7	-101.1	-92.6
h ₃ —h ₁ . .	1.0617	1.0520	1.0323	0.9872	0.9720	0.9373	0.8640
h ₃ —h ₂ . .	0.9675	0.9415	0.9283	0.8974	0.8845	0.8419	0.7761
d _{fl} ²⁹⁾ . . .	1.661	1.653	1.643	1.622	1.613	1.593	1.555
d _g ²⁹⁾ . . .	0.001	0.002	0.002	0.003	0.003	0.005	0.008
γ _{gef.}	20.85	20.86	19.90	18.87	18.48	17.45	15.65
γ _{ber.} ³⁰⁾ . .	20.79	20.39	19.93	18.88	18.44	17.42	15.55
ω _{gef.}	247.3	242.3	237.8	227.3	223.5	212.8	193.9
ω _{ber.} ³¹⁾ . .	247.6	243.4	238.4	227.2	222.4	211.6	191.7
P ³²⁾	87.30	87.26	87.29	87.31	87.34	87.29	87.20

²³⁾ G. Balz u. G. Schiemann, B. **60**, 1186 [1927].

²⁴⁾ ber. mit Hilfe der „scheinbaren Molekulargewichte“ 68.44 und 68.57 (W. Fischer u. W. Weidemann, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **213**, 106 [1933]).

²⁵⁾ v = Volumen der Flüssigkeit, berechnet nach $v = 1.4451 [1 - 25 \times 10^{-6} (20 - t)] + 0.02044h + 0.0003$ (h = Abstand Meniskus-Marke).

²⁶⁾ g = Grammengen BF_3 im Pyknometer-Gasraum, berechnet nach $g = 17.0 \text{ pM} / 62350 \text{ T}$. Dampfdrucke p: E. Pohland u. W. Harlos, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **207**, 242 [1932]; „scheinbare Molekulargewichte“ M: W. Fischer u. W. Weidemann, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **213**, 106 [1933]. Die — bei unserer Versuchsanordnung nicht exakt zu definierende — Temperatur T des Pyknometergasraums wurde mit 293° — Zimmertemperatur — eingesetzt; dies ist nicht korrekt, bedingt jedoch bei den Dichtewerten — zumindest der tieferen Temperaturen — eine Unsicherheit erst in der 3. Dezimale.

²⁷⁾ d_{gef.} = gefundene Dichte des flüssigen BF_3 , ermittelt nach $d = (2.3950 - g) / v$.

²⁸⁾ ber. nach Gleichung (7).

²⁹⁾ ber. nach $d = 69.1 \text{ p} / [62350 (t + 273.2)]$. Dampfdrucke p: E. Pohland u. W. Harlos, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **207**, 242 [1932].

³⁰⁾ ber. nach Gleichung (6).

³¹⁾ ber. nach Gleichung (8).

³²⁾ ber. nach $P = \gamma_{\text{gef.}}^{3/4} \times 67.82 / d_{\text{fl.}}$.

Borfluorid-Äther.

1120 ccm (0°, 760 mm) Borfluorid und 1090 ccm (0°, 760 mm) Äthyläther wurden im Vak. in ein Reaktionsgefäß destilliert und durch Erhöhen der Temperatur (Entfernen des Kühlbades) zur Reaktion gebracht. Die Umsetzung, die unter Aufwallen und Erwärmen vor sich ging, war nach etwa $\frac{1}{2}$ Min. beendet. Der vorhandene Überschuß an Borfluorid wurde durch fraktionierte Kondensation — 1. Vorlage ($\text{BF}_3 \cdot \text{R}_2\text{O}$) —80°; 2. Vorlage (BF_3) —185° — abgetrennt. Die Schmelzpunktsbestimmung³³⁾ ergab für $\text{BF}_3 \cdot \text{R}_2\text{O}$ die Werte —60.5 (Vorlauf) und —60.3 (Nachlauf). Die 20°-Tension betrug 2 mm.

Flüssigkeitsdichte.

Angewandt: 1.7040 g $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

	1	2	3	4	5
t	—55.0	—43.0	—30.0	—17.3	±0.0
v ²⁶⁾	1.4066	1.4209	1.4408	1.4593	1.4813
d _{gef.} ³⁴⁾	1.211	1.199	1.183	1.168	1.150
d _{ber.} ³⁵⁾	1.211	1.198	1.183	1.169	1.150

Oberflächenspannung (Capillarensatz II).

	1	2	3	4	5	6 ³⁶⁾
t	—25.3°	—20.6°	—11.3°	—6.0°	—3.0°	±0.0°
h ₃ —h ₁ ...	2.5485	2.5075	2.4477	2.4160	2.4012	—
h ₃ —h ₂ ...	2.3093	2.2715	2.2305	2.1980	2.1832	—
d _{fl} ³⁵⁾	1.178	1.173	1.162	1.157	1.153	1.150
γ _{gef.}	35.68	34.96	33.90	33.29	32.95	32.57
γ _{ber.} ³⁷⁾	35.64	35.07	33.96	33.32	32.93	32.60
ω _{gef.}	870	855	834	822	815	807
ω _{ber.} ³⁸⁾ ..	868	856	834	821	814	807
P	294.4	294.1	294.7	294.6	294.9	294.8

³³⁾ nach A. Stock, B. **50**, 156 [1917].

³⁴⁾ d_{gef.} = 1.7040/v.

³⁵⁾ ber. nach Gleichung (10).

³⁶⁾ Mittel aus mehreren Bestimmungen.

³⁷⁾ ber. nach Gleichung (9).

³⁸⁾ ber. nach Gleichung (11).