

175. W. A. Roth, Erika Börger und A. Bertram: Zur Thermochemie des Bors (II. Mitteil.).

[Aus d. physikal.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 7. April 1937.)

In der ersten Arbeit¹⁾ ist uns an einer Stelle ein methodischer Fehler unterlaufen, den wir hiermit berichtigen; wir geben zugleich einige Ergänzungen zu der Thermochemie des Bors.

Bei der Bestimmung der Lösungswärme des Bortrioxys kamen wir zu keinem Endwert, was wir in Analogie zu den bekannten Beobachtungen an Phosphorpentoxyd durch langsames Einstellen des Gleichgewichtes zwischen den verschiedenen Hydratationsstufen²⁾ erklärten. Diese Annahme war in der Hauptsache irrig: wir hatten den Einfluß der Rührwärme vernachlässigt. Arbeitet man bei der elektrischen Eüchung und bei dem eigentlichen Versuch in derselben Weise, so fällt die Rührwärme heraus, namentlich wenn man schnell arbeitet, die Temperatur-Erhöhung groß, die Calorimeterwand dünn und gut wärmeleitend ist. Bei unseren Versuchen mit Diboran und Bortrioxyd trafen aber diese Voraussetzungen sämtlich nicht zu: die Hauptperiode war lang, die Temperaturerhöhung klein, die Calorimeterwand dick und ein schlechter Wärmeleiter. Denn wir mußten einen Filtrierstutzen als Calorimetergefäß benutzen, weil die Gefäße mit Diboran auf dem Boden des Calorimeters zerstoßen werden mußten. Infolge der ziemlich intensiven Rührung stieg die Temperatur schwach an, und es wurde eine zu große und mit der Zeit ansteigende Lösungswärme vorgetäuscht; die Verhältnisse bei der Eichung und den Löseversuchen waren eben, was Zeitdauer und Temperatur-Erhöhung anbelangt, recht verschieden. Die Bildungswärme von Diboran ändert sich aber nicht, da wir bei der Zersetzung von Diboran und beim Lösen von Trioxyd den gleichen Fehler machten und mit einer von der Dauer des Versuches abhängigen „Lösungswärme“ des Trioxyds (in Wirklichkeit Lösungs- + Rührwärme) korrigierten. Bei Berücksichtigung der Rührwärme und Einsetzen der wahren Lösungswärme von B_2O_3 (s. u.) ergeben sich für die Reaktion $(B_2H_6) + 3 H_2O = [B_2O_3] + 6 (H_2) + 100.2 \pm 2.1$ kcal und für die Bildungswärme von $(B_2H_6) + 44 \pm 3$ kcal; also gegen die erste Arbeit unverändert.

Hinfällig sind unsere Schlüsse in bezug auf die Lösungswärme des Trioxyds. Inzwischen erschien eine Arbeit von M. v. Stackelberg, F. Quatram und J. Dressel³⁾, in der sich Angaben über die Lösungswärmen von B_2O_3 , HBO_2 und H_3BO_3 finden. Die dort angegebenen molaren Lösungswärmen sind + 8.0, -0.56 und -5.3 kcal. Die genannten Autoren beobachteten keinerlei Anomalien beim Lösen.

Wir nahmen die Lösungsversuche mit einem geeigneteren Calorimeter aus Silberblech wieder auf und beobachteten hierbei viel weniger Störungen. Wenn man in der Weise arbeitet, daß man B_2O_3 in das Calorimeter bringt, sich etwas lösen läßt und das Ungelöste wieder heraushebt, erhält man zu große Zahlen, da die hydratisierte Menge größer ist als die in Lösung gehende; die Hydratationswärme von B_2O_3 zu $2 H_3BO_3$ ist nach unseren Versuchen

1) B. 70, 48 [1937].

2) vergl. z. B. M. Frandsen, Bur. Standards Journ. Res. 10, 38 [1933].

3) Ztschr. Elektrochem. 43, 14 [1937].

in Wasser + 18 kcal die Lösungswärme nur +7.85 kcal. Es mußte also so gearbeitet werden, daß das gesamte in das Calorimeter gebrachte B_2O_3 sich löste. Das dauert aber geraume Zeit, und bei der kleinen Wärmetönung liegt auch in einem Silbercalorimeter die Gefahr vor, daß sich etwas Rührwärme aufammelt. Darum benutzten wir für die Hauptversuche eine andere Vorrichtung, welche jeden systematischen Fehler durch Rührwärme ausschließt und kleine Wärmemengen sicherer zu messen erlaubt, nämlich ein Differentialcalorimeter mit 25 Thermoelementen. Zwei genau gleiche Weinhold-Gefäße standen, thermisch gut isoliert, nebeneinander, wurden mit der gleichen Menge Wasser beschickt und genau gleich stark gerührt, so daß die Temperaturdifferenz so gut wie konstant blieb⁴⁾. Der Ausschlag wurde direkt auf 0.1 mm genau abgelesen und als cal/cm geeicht (4.655 oder 0.5496 je nach der benutzten Empfindlichkeit). Zum Schluß wurde die Lösung titriert, ebenso das Trioxyd, das sich als wasserfrei ergab.

So fanden wir bei 19⁰ für die Lösungswärme in Wasser:

	kcal/Mol	Molarität der Endlösung
B_2O_3	+7.97	0.00250
	+7.83	0.00105
	+7.51	0.00136
Mittel nach Gewicht	+7.85 ± 0.08	
M. v. Stackelberg u. Mitarb. (umgerechnet)*	+7.72 ± 0.06	
H_3BO_3	-5.15	0.0709
	-5.08	0.0950
Mittel nach Gewicht	-5.10 ± 0.05	
M. v. Stackelberg u. Mitarb.	-5.30 ± 0.03	

*) Unter der Annahme, daß die geringe Wassermenge im B_2O_3 glatt auf zur Bildung von HBO_2 geführt hatte.

Die Zahlen liegen denen von v. Stackelberg und Mitarbeitern und den älteren in Gmelins Handbuch verzeichneten nahe, sind vielleicht etwas genauer, weil unser Trioxyd wasserfrei und unsere Methodik sicherer war.

Eine längere Zeit bei 105⁰ getrocknete Borsäure enthielt nach der Titration 0.825 Molprocente HBO_2 und 0.175 Molprocente H_3BO_3 . Dieses Gemisch zeigte auffälligerweise die gleiche Lösungswärme wie die reine Orthoborsäure, nämlich -5.09 ± 0.06 kcal. Dieser Befund ist thermodynamisch unmöglich, denn er würde bedeuten, daß die Hydratation von fester Metaborsäure zu fester Orthoborsäure ohne Wärmetönung verläuft. Da die drei Einzelwerte gut miteinander übereinstimmen, liegt der Fehler nicht an den Messungen. Als einzig mögliche Erklärung bleibt die eingangs erwähnte, daß sich das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Hydratationsstufen noch nicht eingestellt hatte. Da zu erwarten war, daß bei einem Überschuß von Natronlauge diese Störung fortfallen würde, lösten wir Bortrioxyd, reine Orthoborsäure und jenes Gemisch in einem Überschuß von etwa 0.1-n. NaOH. Es wurde beobachtet, bis alles in Lösung gegangen war; zur Kontrolle wurde in den meisten Fällen die Nachperiode bestimmt. Der Eichwert (cal/cm)

⁴⁾ vergl. A. Bertram u. W. A. Roth, Ztschr. physik. Chemie (A) 178, 227 [1937].

wurde mit der Natronlauge-Füllung elektrisch neu bestimmt. Nach Beendigung des Versuches und Zugabe von Mannit wurde die nicht verbrauchte Natronlauge zurückeritriert. Die Zahlen waren von der Höhe des Laugen-Überschusses so gut wie unabhängig.

Wir fanden bei 19°: für $[B_2O_3] + 24.7_5 \pm 0.2$ kcal, für $[H_3BO_3] + 5.1_5 \pm 0.09$ kcal, für $[HBO_2]$ etwa $+ 8.0 \pm 0.2$ kcal.

Hier ist die Reihenfolge also die zu erwartende, aber die Hydratationswärmen sind bei H_3BO_3 anders als in reinem Wasser.

	Diese Arbeit		v. Stack.
	NaOH	H ₂ O	H ₂ O
$[B_2O_3] + H_2O = 2 [HBO_2]$	+ 8.7	—	+ 8.8
$[B_2O_3] + 3 H_2O = 2 [H_3BO_3]$	(+14.4)	+18.0	+18.3

Für H_3BO_3 , aq ergeben sich bei 19° $+ 10.2_5$ kcal, so daß die Dissoziationswärme -3.4 kcal beträgt. Bei der sehr kleinen Dissoziationskonstanten der Borsäure wird die Lösungswärme trotzdem von der Konzentration in weitem Maße unabhängig sein.

Zusammenfassung: Die Lösungs-, Neutralisations- und Dissoziationswärmen von B_2O_3 , H_3BO_3 und angenähert von HBO_2 werden neu bestimmt und Irrtümer in einer früheren Arbeit verbessert. Die Bildungswärmen von B_2O_3 und B_2H_6 bleiben unverändert.

Braunschweig, den 2. 4. 1937.

176. Julius v. Braun und Erich Kamp: Über einen neuen Weg zur Darstellung höhermolekularer aliphatischer Dihalogen-Verbindungen.

[Aus d. Laborat. von J. v. Braun, Heidelberg.]
(Eingegangen am 23. März 1937.)

Höhermolekulare aliphatische Dihalogen-Verbindungen Hlg.R.Hlg, die neuerdings namentlich für die Darstellung vielgliedriger cyclischer Verbindungen ein besonderes Interesse gewonnen haben, sind im wesentlichen auf zwei Wegen zugänglich. Die meisten bis zum Dibromid $Br[CH_2]_{20}Br$ herauf, dem höchsten bis jetzt bereiteten Glied, sind durch Synthese von langkettigen Dicarbonsäuren $CO_2H.R'.CO_2H$ und deren Reduktion zu den leicht in die Halogenide überführbaren Glykolen $HO.CH_2.R'.CH_2OH$ erhalten worden. Der Weg nimmt seinen Ausgangspunkt bei niedriger molekularen Dicarbonsäuren $CO_2H.R''.CO_2H$, die man in der beschriebenen Weise in die Bromide $Br.CH_2.R''.CH_2Br$ und dann mit Hilfe von KCN bzw. Malonester in die homologen Säuren $CO_2H.CH_2.R''.CH_2.CO_2H$ bzw. $CO_2H.[CH_2]_2.R''.[CH_2]_2.CO_2H$ verwandelt, worauf der ganze Prozeß noch ein oder mehrere Male wiederholt werden kann; oder auch man verwandelt die Säuren $CO_2H.R''.CO_2H$ in die Estersäuren $C_2H_5.O.CO.R''.CO_2H$ und gelangt durch Elektrolyse zu den homologen Gliedern mit der fast doppelten C-Zahl $CO_2H.R''.R''.CO_2H$. Beide Verfahren sind für die Gewinnung nicht allzu hoher Glieder leidlich bequem, bieten aber Schwierigkeiten, sobald man in das höher