

turen), was an und für sich auch mit den Anschauungen der Mesomerielehre übereinstimmen würde. Denn es wird allgemein als gesichert angesehen, daß Grenzanordnungen von der Art der polaren Strukturen für die Lichtanregung unbedeutend sind, zumal wenn nur die niedrigen Anregungszustände des Moleküls für die Absorption in Betracht zu ziehen sind (s. z.B.¹⁵ und E. Müller¹⁶, Kapitel: Konstitution und Farbe). Weiter müßte noch gefordert werden, daß die Substituenten, bei denen eine Anregung des Ringes möglich ist, wie OH, OCH₃, NH₂ usw., einander ähnliche Ladungsverteilungen im Ring schaffen können, ebenso wie die andere Gruppe von Substituenten, die eine Kernanregung unterbinden, also NO₂, COH, —N=N— usw., Ladungsverteilungen, die sich entsprechen, erzeugen muß. Nun ist es in der Mesomerielehre möglich, die Atomgruppen und Substituenten in bezug auf

¹⁵ Neuere Anschauungen der org. Chemie, Berlin 1940.

¹⁶ Auch in der Farbstofflehre findet man eine entsprechende Aufteilung — von einigen Ausnahmen wie z. B. der amphoteren Gruppe —C=C— abgesehen. Die beiden Gruppen werden hier bekanntlich als Auxochrome und Antiauxochrome bezeichnet (siehe Wizinger, Organische Farbstoffe, Bonn 1933). Dazu näher Stellung zu nehmen, dürfte jedoch über den Rahmen des hier Vorgesehenen hinausgehen.

Schaffung von Ladungsverteilungen im Molekül in zwei Gruppen einzuteilen, und zwar je nachdem, ob der Substituent bzw. die Atomgruppe ein π -Elektronenpaar dem übrigen Molekülteil zur Verfügung stellt oder aber herauszieht [(+) E- und (-) E-Effekt^{10, 16}]. Und diese Einteilung ist praktisch die gleiche wie die, die auf Grund der vorliegenden Untersuchungen an den Substituenten vorgenommen werden konnte¹⁷. Was dagegen mit dieser Heranziehung von polaren Grenzstrukturen nach den bisherigen Erfahrungen u. a. nicht erklärt werden könnte, ist das hier beschriebene Verhalten von Chlor und Brom bzw. Schwefel als Substituenten.

Unabhängig von allen solchen oder ähnlichen Erwägungen aber ist die Tatsache, daß der hier beobachtete Einfluß eines einzelnen Substituenten auf ein oft mehrfach substituiertes aromatisches System immer nur als eine Energieverlagerung im Molekül verstanden werden kann, so daß die vorliegende Untersuchung im wesentlichen einen weiteren Beitrag zur experimentellen Erfassung von Energieverlagerungen im Molekül darstellt.

Hrn. Prof. Dr. H. Schüler möchte ich herzlich danken für das große Interesse an dieser Arbeit, für die großzügige Bereitstellung apparativer Hilfsmittel sowie für die Möglichkeit einer langjährigen Mitarbeit an seinen molekulophysikalischen Untersuchungen.

Notiz zur Thermochemie des Bors

Von W. A. ROTH

(Z. Naturforschg. 1, 574–576 [1946]; aus Grenzach, Baden, eingegangen am 17. Juni 1946)

Zwei moderne Arbeiten über die Bildungswärmen von glasigem B₂O₃ werden kritisch durchgerechnet; mit Hilfe der verbesserten Werte werden die Bildungswärmen der bisher thermisch untersuchten Borverbindungen neu berechnet und mit den Werten für analoge Verbindungen der Nachbarelemente verglichen.

Von den Elementen der ersten Horizontalreihe ist das *Bor* als der nichtmetallische Vorläufer der typisch metallischen, dreiwertigen Elemente wohl am merkwürdigsten, schon durch die Existenz von Verbindungen wie (B₂H₆) und der starken Säure HBF₄. Thermisch ist das Bor wenig untersucht.

Mit elementarem Bor sind bisher erst drei Versuchsreihen ausgeführt worden: Troost und

¹ Ann. chim. phys. (5) 9, 77 [1876].

Hautefeuille¹ chlorierten 1876 (wahrscheinlich unreines) Bor, Roth und Mitarbeiter² oxydierten 1937 reines Bor bei etwa 20° C in der calorimetrischen Bombe mit Paraffinöl als Hilfssubstanz

² W. A. Roth u. Erika Böger, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 48, und (mit A. Bertram) 971 [1937], wo die Lösungs- und Hydratationswärmen richtiggestellt werden; die Resultate sind fast identisch mit den von M. v. Stackelberg, F. Quatram u. J. Dressel (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43, 14 [1937]) gefundenen.



nach der „*Pythia*-Methode“³, B. J. Todd und R. R. Miller⁴ oxydierten 1946 spektroskopisch reines Bor bei 25° C in der Bombe unter Zusatz von viel Benzoesäure. Für die Bildungswärme von glasigem B_2O_3 ergaben die drei Versuchsreihen +319, 349 und 336 kcal bei konstantem Druck. Der erste, sicher zu niedrige Wert ist mit Hilfe von Berthelots Hydrolysewärme von (BCl_3) und modernen Hilfsgrößen berechnet, die beiden anderen sind den Originalarbeiten entnommen. Die Differenz zwischen den beiden modernen Werten ist zu groß, aber sie verschwindet weitgehend, wenn man beide Arbeiten einer kritischen Nachrechnung unterzieht.

Bei der Braunschweiger Arbeit ist uns ein Fehler unterlaufen, den ich richtigstellen möchte: Wohl wurde für die Lösungswärme des B_2O_3 in dem bei der Verbrennung der Hilfssubstanz entstandenen Wasser korrigiert, und zwar mit einer zu großen Lösungswärme (10 statt 7,8 kcal), aber für die Hydratation des B_2O_3 zu $[H_3BO_3]$ wurde fälschlicherweise keine Korrektur angebracht, wodurch die Resultate etwas zu hoch ausgefallen sind, da die Hydrationswärme erheblich ist:

$$B_2O_3 + 3H_2O = 2[H_3BO_3] + 18,15 \text{ kcal}$$

Die amerikanischen Autoren setzen für die Lösungswärme den noch höheren Wert +10,8 kcal ein; sie bemerken mit Recht, daß diese Korrektur unsicher ist. Sie ist es schon darum, weil der Grad der Hydratation von B_2O_3 in allen Bombenversuchen unbekannt und auch nicht zu bestimmen ist. Schätzungsweise, nach der Verteilung des Oxydationsprodukts zwischen Wand und Verbrennungsschälchen, kann man annehmen, daß die Hälfte des B_2O_3 in $[H_3BO_3]$ übergegangen ist. Der dünne Beschlag an der Wand und am Deckel der Bombe wird sich während der Hauptperiode fast vollständig mit dem entstandenen Wasser zu $[H_3BO_3]$ umgesetzt haben, da sich das meiste Wasser dort niederschlug: der kompakte Rückstand im Schälchen wird kaum Wasser aufgenommen haben. Nimmt man 75-proz. Hydratation an, so fällt die Änderung innerhalb der Fehlergrenzen unserer Versuche.

Mit der Annahme der hälftigen Hydratation

* Das Schälchen mit Bor stand auf einem Dreifuß aus Platin in einem größeren Schälchen mit Paraffinöl, dessen Verbrennungswärme das Bor zur Reaktion brachte, ohne mit ihm direkt in Berührung zu kommen. Zu „*Pythia*“ vergl. Aischylos, Eumenides, v. 1–18.

und korrekter Berechnung der Lösungswärme (für ein Mol $[H_3BO_3]$ — 5,1 kcal) wird die Bildungswärme von glasigem B_2O_3 nach unseren Messungen $+340 \pm 3$ kcal bei konstantem Druck. Da der Wasserwert des Calorimeters und die Verbrennungswärme der Hilfssubstanz auf $1\frac{1}{3}\%$ bekannt war, ist die fast 1% betragende Unsicherheit des Resultates bei 6 Versuchen zu groß, wenn auch die titrimetrische Bestimmung der Umsatzquote auf 0,3% unscharf sein kann. Höchstwahrscheinlich röhrt die hohe Unsicherheit von schwankendem Hydratations- und Lösungsgrad her. Man müßte versuchen, die hohe Gitterenergie des Bors durch Verbrennung einer nicht wasserstoffhaltigen Substanz zu überwinden; vielleicht gelänge es mit ein wenig Schwefel (der alte originelle Andrews pflegte vor 100 Jahren solche Reaktionen mit ein wenig Phosphor einzuleiten, was aber unter hohem Sauerstoffdruck untnlich wäre).

Die amerikanischen Forscher haben nur zwei Versuche ausgeführt; ihr Wasserwert ist bei 6 Eichungen um 1% unsicher, die vorher, nicht bei jedem Versuch, gemessene Zündungswärme (im Mittel von 12 Versuchen $+22 \pm 2,7$ cal) sogar um 12%, und 2,7 cal sind etwa 4% der für die Oxydation des Bors übrigbleibenden Wärmemenge! Auf die Oxydation des Bors fallen etwa 14% des gesamten Wärmeumsatzes (bei unseren Versuchen 15–19%). Der zweite amerikanische Versuch könnte wegen Rußbildung bei der Verbrennung der Benzoesäure (3,5 mg) Bedenken erwecken, denn es kann dabei ein wenig (CO) entstanden sein, wodurch die Bildungswärme von B_2O_3 etwas zu niedrig ausfiele. Das Resultat (337,₂ kcal) ist also als Minimalwert zu betrachten.

Rechnet man bei beiden Versuchen ebenfalls mit hälftiger Hydratation des Oxyds und mit modernen Werten für die Korrektionsgrößen (Verbrennungswärme von Ruß, nicht von Graphit!), so erhält man 337,₇ und 337,₂ kcal, also im Mittel bei konstantem Druck 338,₃ $\pm 0,3$ kcal, wenig verschieden von den Originalangaben und innerhalb der Fehlergrenzen mit unseren (stärker streuenden) Resultaten zusammengehend. Die gute Übereinstimmung der beiden amerikanischen Werte kann bei der Unsicherheit der Zündungswärme zufällig sein.

⁴ J. Amer. chem. Soc. 68, 530 (1946).

Mittelt man die acht Resultate (+ 337,₇, 337,₂, 335,₉, 329,₃, 344,₆, 342,₁, 350,₁₁, 334,₁ kcal) mit gleichem Gewicht, so erhält man + 338,₉ ± 2,₃ kcal bei konstantem Volumen, bei konstantem Druck und ca. 20° C + 339,₈ ± 2,₃ kcal pro Mol glasiges B₂O₃, für kristallisiertes [B₂O₃] + 345 kcal⁵. Diese Daten dürften zur Zeit die wahrscheinlichsten sein.

Mit obigem Wert berechnen sich folgende Bildungswärmen der bisher thermisch untersuchten Borverbindungen aus den Elementen bei konstantem Druck und etwa 20° C (in kcal):

(B ₂ H ₆)	29, ₅	BBr ₃	70	[HBO ₂]	213, ₅
(BF ₃)	273, ₅	[B ₂ O ₃]	345	HBO ₂ , aq	213
HBF ₄ , aq	388, ₅	[H ₃ BO ₃]	282	[B ₂ S ₃]	112
(BCl ₃) (104)*		H ₃ BO ₃ , aq	276, ₅	[BN]	33, ₅

besser 118,₅ * direkt mit unreinem Bor gefunden.

Ein Vergleich mit den Bildungswärmen analoger Verbindungen der Nachbarn ist von Interesse. Wir geben die modernsten Werte, wie die obigen mit modernen Hilfsgrößen berechnet:

(C₂H₆) 12,5 kcal. Daß das wenig stabile Diboran eine über doppelt so hohe Bildungswärme besitzt als das recht stabile Äthylen, röhrt von der hohen Gitterenergie des Graphits her. (AlF₃) 236 kcal, (AlCl₃) 139, AlBr₃ 119, [Al₂O₃] 398, [Al(OH)₃] 314, [Al₂S₃] 121,₅, [AlN] 70 kcal.

Nur beim Fluorid ist die auf gleichen Aggregatzustand berechnete Bildungswärme der Borverbindung höher. [AlOOH] = Diaspor ist noch nicht untersucht.

⁵ Nach J. C. Southard, J. chem. Soc. [London] 63, 3149 [1941], unterscheiden sich die Lösungswärmen von Glas und Kristall um 5,4 kcal.

Das Siedeverhalten von Mehrstoffgemischen

Von WILHELM JOST

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Marburg

(Z. Naturforsch. 1, 576—580 [1946]; eingegangen am 15. Juli 1946)

Es wird über die Möglichkeit der Beeinflussung der Partialdrucke von Gemischen durch Zusatzkomponenten berichtet. Die Verbesserung bzw. Ermöglichung der Trennung von Gemischen durch Rektifikation, die an sich schwer oder gar nicht trennbar sind, wird erörtert. Zahlenwerte werden für die Systeme *n*-Heptan-Toluol-Anilin und Benzol-Cyclohexan-Anilin mitgeteilt.

I.

Für den Partialdruck p_i einer Komponente i gilt in einem Mehrstoffsystem (Gültigkeit idealer Gasgesetze vorausgesetzt)

$$R T \log \frac{p_i}{p_{i0}} = \Delta \mu_i, \quad (1)$$

wo p_{i0} der Dampfdruck der reinen Komponente i , $\Delta \mu_i$ die Änderung des chemischen Potentials der Komponente i beim Übergang von dem reinen Stoff zur Mischung. Für das Verhältnis der Dampfdrucke zweier Komponenten i und j einer beliebigen Mischung, das für die Möglichkeit einer Trennung durch Verdampfung maßgebend ist, folgt

$$\begin{aligned} p_i/p_j &= p_{i0}/p_{j0} \exp \left\{ \frac{\Delta \mu_i - \Delta \mu_j}{R T} \right\} \\ &= \alpha_{ij} \exp \left\{ \frac{\Delta \mu^i - \Delta \mu^j}{R T} \right\}, \end{aligned} \quad (2)$$

wo α_{ij} das Verhältnis der Dampfdrucke der beiden reinen Komponenten.

Eine triviale Folgerung: für hinreichende Verdünnung (Molenbrüche x_i , x_j in der Flüssigkeit $\ll 1$) gilt das Henrysche Gesetz, d. h. (2) muß übergehen in

$$p_i/p_j \approx \alpha_{ij} x_i/x_j. \quad (3)$$

Sofern also nicht gerade durch unzweckmäßige Wahl von Zusatzkomponenten die Größe α_{ij} einen ungünstigen Wert annimmt, muß durch reine Verdünnung auch ein solches Zweikomponentengemisch, das wegen Auftretens eines azeotropen Punktes durch Destillation nicht trennbar war, trennbar werden. Auch für eine Kolonnendestillation läßt sich in diesem Fall immer ein geeignetes Verfahren angeben.

Für Aussagen außerhalb des Gebiets großer Verdünnungen sind spezielle Annahmen über die $\Delta \mu$ erforderlich. Allgemein gilt