

261. W. Tschelinzeff: Thermochemische
Untersuchung der Zersetzung von magnesium-organischen
Aether-Complexen durch Wasser.

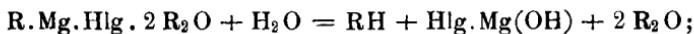
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 10. April 1906.)

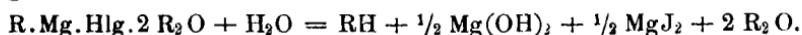
I. Theoretischer Theil.

Nachdem ich vermittelst qualitativer Prüfung die Identität der aus individuellen, gemischten, magnesium-organischen Verbindungen erhaltenen Aethercomplexen einerseits mit denjenigen Aethercomplexen, welche unmittelbar in ätherischer Lösung nach der Grignard'schen Methode erhalten werden, andererseits festgestellt hatte, unterwarf ich beide einem vergleichenden thermochemischen Studium, in der Hoffnung, auch auf diesem Wege ihre Identität constatiren zu können. Zu diesem Zweck wählte ich die Reaction der Zersetzung beiderartiger Aetherate durch Wasser, in der Aussicht, dass die thermochemische Untersuchung dieser Reaction abgesehen von dem erwähnten Ziel auch noch in einigen anderen Beziehungen interessant sein könne.

In Anbetracht der Ergebnisse meiner letzten Arbeit über die Zusammensetzung der Aethercomplexe magnesium-organischer Verbindungen¹⁾ kann man, ohne die allgemein angenommene Ausdrucksweise ihrer Zersetzung ganz zu verwerfen, dieser Reaction folgende Gleichung zu Grunde legen:



thatsächlich kann das aber vielleicht nur bei theoretischen Mengenverhältnissen der reagirenden Substanzen stattfinden, bei Ueberschuss an Wasser entsteht als Reactionsproduct, wie die Analyse gezeigt hat, nicht Hlg.Mg(OH), sondern ausschliesslich Mg(OH)₂ und MgJ₂. Da ich aber bei der Zerlegung stets einen grossen Wasserüberschuss (mehr als 40 Mol. auf je 1 Mol. R.Mg.Hlg.2 R₂O) angewandt habe, so verlief die Zersetzung der magnesium-organischen Aetherate in den von mir beschriebenen Versuchen vollkommen dem folgenden Schema gemäss:



Aus dieser Gleichung ist zu ersehen, dass dieser Vorgang aus zwei Erscheinungen besteht: erstens aus der Zersetzung der eigentlichen magnesium-organischen Verbindung, zweitens aus dem Regeneriren des freien Aethers. Aber unter den gegebenen Versuchsbedingungen kommt zu diesen beiden Erscheinungen noch eine dritte, vom thermochemischen

¹⁾ Diese Berichte 39, 773 [1906].

Standpunkt aus betrachtet, nicht weniger wichtige Erscheinung hinzu, und zwar die Auflösung des bei der Reaction entstehenden Magnesium-jodids in Wasser. Von diesen drei Erscheinungen ist die erste und dritte exotherm, die zweite, in meinen letzten Arbeiten¹⁾ quantitativ studirte, endotherm.

Weiter werden im experimentellen Theile dieser Arbeit von mir Tabellen aufgestellt, in denen Zahlen gegeben sind, welche diesen summaren thermischen Effect für Aetherkomplexe verschiedener magnesium-organischer Verbindungen, die sowohl nach der Grignard'schen Methode, wie auch aus individuellen magnesium-organischen Verbindungen, und dabei in verschiedenen indifferenten Lösungsmitteln, dargestellt worden sind, ausdrücken.

II. Experimenteller Theil.

Aus individuellen magnesium-organischen Verbindungen erhaltenen Aetherkomplexe.

Die genannten Aetherate wurden aus Magnesium, den entsprechenden Jodiden und Aether in zwei Phasen dargestellt: zuerst wurden vermittelst der katalytischen Einwirkung von tertiären Aminen²⁾ in indifferenten Lösungsmitteln, und zwar in Benzin, Benzol und in einem Koblenwasserstoffe der fetten Reihe, Hexan, die individuellen magnesium-organischen Verbindungen in Form fester, weisser Massen erhalten, welch' Letztere dann erst in der zweiten, vollkommen selbstständigen Phase durch überschüssigen Aether fast momentan in Aetherkomplexe verwandelt wurden, die der eigentlichen Untersuchung unterzogen wurden.

Ich werde hier nicht die Darstellungsmethode für individuelle magnesium-organische Verbindungen beschreiben, da ich dies in einer meiner früheren Abhandlungen gethan habe. Die Mengenverhältnisse der für die Versuche angewandten Substanzen sind dieselben geblieben. Im Falle des Benzols löste sich die Aetherverbindung, was ich ebenfalls angegeben habe, in diesem Lösungsmittel und lieferte eine vollkommen homogene Flüssigkeit, im Falle des Benzin aber und des Hexans unterlagen dem Versuche zwei nicht mischbare Schichten, deren untere aus einer Lösung des Aetherats in Aether, die obere aber aus Benzin oder Hexan mit etwas Aether bestand.

¹⁾ Diese Berichte 38, 3664 [1905]; 39, 773 [1906].

²⁾ Diese Berichte 37, 4534 [1904].

Auch die Versuchseinrichtung selbst erlitt keine Änderung; nur wurde bei diesen Versuchen in den über der calorimetrischen Kammer befindlichen Tropftrichter anstatt Aether Wasser hineingebracht, und dasselbe wurde nicht auf einmal, wie der Aether, sondern zu 3—4 Tropfen nach je 30 Secunden, und erst gegen Ende der Zersetzung schneller zugelassen. Diese verhältnismässig geringe Geschwindigkeit beim Einführen des Wassers in die Kammer erzielte eine genügend gleichmässige Temperatursteigerung, ohne ein Aufkochen des Aethers in der Kammer hervorzurufen. Bei sorgfältigem Umrüthren des Reactionsgemisches mit dem Platinrührer verlief die Zersetzung in regelmässigem Tempo, und die Hauptperiode dauerte 6—12 Minuten, wonach die Temperatur zu sinken anfing und die Schlussperiode eintrat.

Bei der Berechnung der Resultate sind alle diejenigen Bemerkungen, welche in meinen vorigen Mittheilungen angegeben worden sind, in Betracht gezogen worden. Als neue Eigenthümlichkeit erschien bei diesen Versuchen nur die Ausscheidung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen bei den drei niederen Jodiden: Aethyl-, *n*-Propyl- und *iso*-Butyl-Jodid, und da die genaue theoretische Berechnung der Fehlergrössen, welche durch diesen Umstand bedingt werden konnten, gewisse Schwierigkeit bot, unternahm ich ihre Aufklärung auf unmittelbar experimentellem Wege. Zu diesem Zwecke wurde durch eine gewöhnliche calorimetrische Kammer, die mit dem betreffenden Lösungsmittel oder einem Gemisch dieser unter denselben Bedingungen, wie dies in den Zersetzungsversuchen stattfand, gefüllt war, durch eine in die Flüssigkeit getauchte Röhre ein Strom von Leuchtgas, also von einem Gase, das seiner Zusammensetzung nach jenen Gasen, welche bei der Zersetzung der magnesium-organischen Verbindungen entweichen, nahe steht, durchgelassen und die Temperaturvermindehung, welche dabei beobachtet wurde, gemessen. Da ich bei den Zersetzungsversuchen mit je $1/40$ Grammmolekül magnesium-organischer Verbindung arbeitete, so habe ich auch bei diesen Versuchen jenen Effect, welchen das Durchlassen durch die Flüssigkeit von 0.55 Liter hervorrief, gemessen. Dabei erwies sich, dass die durch diesen Umstand bedingte Temperaturerniedrigung im Versuche mit einem Wasserwerthe des calorimetrischen Systems von 741—743 folgenden Schwankungen unterliegt:

für Aethyläther	von 0.170—0.171°
» Benzin, Sdp. ca. 80°	» 0.029—0.038°
» Benzol	» 0.022—0.023°
» ein Gemisch von Aether mit Benzol oder Benzin	» 0.050—0.060°;

oder, wenn man diese Grössen in kleinen Calorien ausdrückt und auf den thermischen Effect, der in den Zersetzungsversuchen beobachtet wird, bezieht, erhält man:

für Aethyläther	von 126.2—127.3	kl. Cal., das ist ca. 8.5	pCt.
» Benzin	» 21.9— 28.2	• » » » 1.5—2	»
» Benzol	• 16.3— 17.0	» » » 1	•
» ein Gemisch v. Aether mit Benzol od. Benzin	» 37.2— 44.5	» » » 3	»

Diese Ergebnisse gaben mir Veranlassung, eine neue Correctur in die Berechnung einzuführen; diese findet sich in den Tabellen unter dem Namen »Correctur für Verflüchtigung des Lösungsmittels«.

Die Wassermenge, die ich zur Zersetzung angewandt habe, wurde so gewählt, dass weiteres Zugessen keine bemerkbare Erwärmung beobachtet liess.

In den weiter unten aufgestellten Tabellen sind angegeben:

1. die Mengen des Magnesiums, Jodids, Lösungsmittels und Aethers, welche zur Darstellung des Aetherats dienten, 2. die Menge des zur Zersetzung gebrauchten Wassers, 3. unter W der Wasserwerth des ganzen calorimetrischen Systems, 4. unter $t_n - t_0 + (t_r + t_e)$ die Temperaturerhöhung bei den Versuchen sammt der Correctur für Wärmestrahlung nach der Formel von Pfaundler-Ussoff berechnet, und der oben erwähnten Correctur für Verflüchtigung des Lösungsmittels, 5. unter τ die Wärme, welche mit dem Wasser eingeführt wird, und 6. unter T der thermische Effect, a) der aus dem Versuche gefundene, in kleinen Calorien und b) der auf ein Grammmolekül des Aetherats berechnete, in grossen Calorien und Kilojoulen.

Tabelle I.
 $C_2H_5MgJ \cdot 2(C_2H_5)_2O + Aq.$

Vers.-Nr.	C ₂ H ₅ MgJ · 2(C ₂ H ₅) ₂ O				H ₂ O	W	$\frac{S}{t_n - t_0 + (t_r + t_e)}$	τ	T			
	Mg	C ₂ H ₅ J	Lös.-Mittel	(C ₂ H ₅) ₂ O					Vers.-Cal.	Gr.-Mol.		
									Cal.		J	
1	0.6644	9.5	Benzol	16.3	7.18	10	744.40	2.0671	-10.4	1549.2	55.96	234.03
2	0.6725	7.2		18.5	7.18	10	743.92	2.1222	- 1.9	1575.1	56.25	235.24
3	0.8236	10.9	Benzin	14.5	7.18	20	744.58	2.6792	-26.9	2021.4	58.90	246.32
4	0.6008	8.5	Hexan	7.2	7.18	10	740.98	1.9644	- 3.4	1458.9	58.28	243.74

Im Mittel: in Benzol: 56.1 Cal.

in Benzin und Hexan: 58.6 »

Tabelle II.
n-C₃H₇MgJ.2(C₂H₅)₂O + Aq.

Vers.-No.	<i>n</i> -C ₃ H ₇ MgJ.2(C ₂ H ₅) ₂ O				H ₂ O	W	$\frac{t_0 - t_e}{t_0 + t_e}$	τ	T			
	Mg	C ₃ H ₇ J	Lös.-Mittel	(C ₂ H ₅) ₂ O					Vers.-Cal.	Gr.-Mol.		
									Cal.	J		
5	0.6726	7.3	Benzol	14.2	7.18	10	744.73	2.1306	-18.0	1604.7	57.26	239.48
	6	0.6801		12.1	7.18	20	743.51	2.2019	-5.0	1641.8	57.94	242.32
7	0.6847	7.8	Benzin	13.1	7.18	10	742.93	2.1409	-13.5	1604.0	60.65	253.66
	8	0.6021		Hexan	12.4	7.18	10	743.47	2.0271	-15.1	1522.1	60.67

Im Mittel: in Benzol: 57.6 Cal.
in Benzin und Hexan: 60.6 »

Tabelle III.
i-C₄H₉MgJ.2(C₂H₅)₂O + Aq.

Vers.-No.	<i>i</i> -C ₄ H ₉ MgJ.2(C ₂ H ₅) ₂ O				H ₂ O	W	$\frac{t_0 - t_e}{t_0 + t_e}$	τ	T			
	Mg	C ₄ H ₉ J	Lös.-Mittel	(C ₂ H ₅) ₂ O					Vers.-Cal.	Gr.-Mol.		
									Cal.	J		
9	0.6685	8.3	Benzol	19.0	7.18	10	744.97	2.0245	-9.6	1515.8	54.42	227.60
	10	0.6068		20.2	7.18	10	745.66	1.7901	-21.8	1356.6	58.70	224.59
11	0.0833	9.3	Benzin	13.9	7.18	20	740.88	2.6591	-12.6	1992.4	57.38	240.01

Im Mittel: in Benzol: 54.1 Cal.
in Benzin: 57.4 »

Tabelle IV.
i-C₅H₁₁MgJ.2(C₂H₅)₂O + Aq.

Vers.-No.	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁ MgJ.2(C ₂ H ₅) ₂ O				H ₂ O	W	$\frac{t_0 - t_e}{t_0 + t_e}$	τ	T			
	Mg	C ₅ H ₁₁ J	Lös.-Mittel	(C ₂ H ₅) ₂ O					Vers.-Cal.	Gr.-Mol.		
									Cal.	J		
12	0.7470	9.8	Benzol	13.6	7.18	10	743.73	2.2872	-19.0	1720.1	55.26	231.12
	13	0.7126		12.4	7.18	10	744.75	2.1842	-16.8	1643.5	55.35	231.50
14	0.6266	8.0	Benzin	10.5	7.18	10	743.56	2.0482	-13.9	1536.8	58.86	246.19

Im Mittel: in Benzol: 55.3 Cal.
in Benzin: 58.8 »

Auf solche Weise wird zwischen den Zahlen, die in Versuchen mit Benzol erhalten werden, und denjenigen im Falle des Benzin

und Hexans ein geringer Unterschied beobachtet, der, wie es scheint, die Lösungswärme des magnesium-organischen Aetherats in Benzol übertrifft, jedoch nicht näher von mir untersucht worden ist.

Nach der Methode Grignard's unmittelbar in Aether dargestellte Aetherate.

Diese Aethercomplexe wurden ebenfalls, wie die vorher beschriebenen, unmittelbar in jener Kammer, wo der Versuch ausgeführt werden sollte, dargestellt, wobei das Magnesium und das Jodid vor der Darstellung der magnesium-organischen Verbindung, der Aether aber nach derselben abgewogen wurde. Die Reaction fing stets sofort nach dem Hinzugeben des Aethers an und erforderte im Anfange Abkühlung, verlief aber nie ohne Erwärmen bis zum Ende, trotz des Ueberschusses an Jodid.

Vom Anfange der Reaction und bis zum völligen Erkalten der Kammer nach der Reaction befand sich die ätherische Lösung des Aetherates in einer Atmosphäre von Wasserstoff, der, aus einem Kipp-schen Apparate entwickelt, in langsamem Strome die Waschflaschen und Trockenapparate passirte und in die Schutz- und Schlangen-Röhre der calorimetrischen Kammer gelangte, welch' Letztere ihrerseits mit einem Rückflussküller verbunden war, der mit einem Chlorcalcium-rohr endigte.

Die Einrichtung der Versuche und die Berechnung der Resultate waren in allen Einzelheiten genau dieselben, wie in den oben beschriebenen Versuchen. Die Correcturwerthe für die Verflüchtigung des Aethers bei der Ausscheidung des Aethans, Propans und *iso*-Butans sind oben angegeben.

Die weiter folgenden Tabellen geben Zahlen für die Zersetzung mit Wasser von Grignard'schen magnesium-organischen Aethercomplexen derselben vier Jodide, welche als Ausgangsmaterial bei der Darstellung von Aetheraten, die in den oben beschriebenen Versuchen untersucht wurden, gedient haben.

Tabelle V.
 $C_2H_5MgJ \cdot 2(C_2H_5)_2O + Aq.$

Vers.-No.	$C_2H_5MgJ \cdot 2(C_2H_5)_2O$			H_2O	W	$\frac{t_0 - t_0}{t_0 + t_0}$	τ	T		
	Mg	C_2H_5J	$(C_2H_5)_2O$					Vers.-Cal.	Gr.-Mol.	
								Cal.	J	
15	0.6648	7.5	12.5	10	740.50	2.1772	- 4.5	1616.7	58.36	244.09
16	0.5452	6.2	16.2	10	746.74	1.7728	+ 7.2	1316.5	57.95	242.37
17	0.6470	7.3	12.4	20	741.67	2.0713	-27.6	1563.8	58.01	242.61

Im Mittel: 58.1 Cal.

Tabelle VI.
 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgJ} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{Aq.}$

Vers.-No.	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgJ} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$			H_2O	W	$\frac{t_n - t_0}{(+ t_r + t_0)}$	τ	T		
	Mg	$\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$					Vers.-Cal.	Gr.-Mol. Cal.	J
18	0.6115	7.2	11.0	10	739.37	2.1165	— 7.2	1572.1	61.69	258.05
19	0.5732	7.1	15.7	10	744.53	1.9388	0	1443.5	60.44	252.77
20	0.6190	7.2	4.2	20	737.41	2.1051	— 22.0	1574.3	61.04	255.28

Im Mittel: 61.0 Cal.

Tabelle VII.
 $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgJ} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{Aq.}$

Vers.-No.	$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgJ} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$			H_2O	W	$\frac{t_n - t_0}{(+ t_r + t_0)}$	τ	T		
	Mg	$\text{C}_4\text{H}_9\text{J}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$					Vers.-Cal.	Gr.-Mol. Cal.	J
21	0.6538	8.1	14.2	10	740.98	2.0122	— 11.9	1502.9	55.17	230.74
22	0.5940	7.3	15.8	10	744.67	1.9033	+ 3.8	1413.5	57.11	238.85
23	0.6950	8.1	15.2	20	745.56	2.1380	— 46.8	1640.8	56.66	236.97

Im Mittel: 56.3 Cal.

Tabelle VIII.
 $i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{MgJ} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{Aq.}$

Vers.-No.	$i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{MgJ} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$			H_2O	W	$\frac{t_n - t_0}{(+ t_r + t_0)}$	τ	T		
	Mg	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{J}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$					Vers.-Cal.	Gr.-Mol. Cal.	J
24	0.6473	8.3	11.4	10	739.71	2.1365	— 0.4	1580.7	58.62	245.21
25	0.5287	7.3	17.8	10	747.97	1.7075	+ 6.6	1270.5	57.67	241.20
26	0.6293	7.7	4.0	20	737.82	2.0419	— 34.2	1540.7	58.76	245.75

Im Mittel: 58.3 Cal.

Schluss.

Alle erhaltenen Resultate, welche die Grösse T in der thermischen Gleichung:

$\text{RMgJ} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{Aq}$
 $= (\text{RH}) + \frac{1}{2} [\text{Mg}(\text{OH})_2] + \frac{1}{2} \text{MgJ} \cdot \text{Aq} + 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{T}$
ausdrücken, wo R wechselweise:

$\text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_4\text{H}_9$ und $i\text{-C}_5\text{H}_{11}$

bedeutet, können in folgender Tabelle zusammengefasst werden; die-

selbe besteht aus Zahlen, welche die gesuchte Grösse ausschliesslich in grossen Calorien ausdrücken.

Verbindungen:	T		
	I. in Benzol	II. in Benzin und Hexan	III. in Aether
$C_9H_5MgJ \cdot 2(C_2H_5)_2O$	56.1	58.6	58.1
$n\cdot C_3H_7MgJ \cdot 2(C_2H_5)_2O$	57.6	60.6	61.0
$i\cdot C_4H_9MgJ \cdot 2(C_2H_5)_2O$	54.1	57.4	56.3
$i\cdot C_5H_{11}MgJ \cdot 2(C_2H_5)_2O$	55.3	58.8	58.3

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, dass die Zahlen, welche die Zersetzungswärme der Aetherate, die aus individuellen magnesium-organischen Verbindungen erhalten worden sind, ausdrücken (Columne I und II), und die Zahlen, welche die Zersetzungswärme der nach Grignard's Methode dargestellten Aetherate (Columne III) kennzeichnen, ausserordentlich genau zusammentreffen; der Grad der Ueber-einstimmung der Zahlen der II. und III. Columne übertraf jede Erwartung, wenn man den Charakter der untersuchten Körper in Betracht zieht, obschon zu bemerken ist, dass zwischen einzelnen Versuchen die Schwankungen viel grösser erscheinen.

Man kann also annehmen, dass die vorliegende vergleichend-thermische Untersuchung vollkommen die Identität der nach meiner Methode aus individuellen, gemischten, magnesium-organischen Verbindungen erhaltenen Aetherate mit Aetheraten, die nach der Methode Grignard's aus Magnesium, Jodiden und Aether dargestellt werden, bestätigt hat.

Die thermochemischen Messungen sind im Laboratorium des Prof. W. F. Luginin, unter dem äusserst liebenswürdigen Beistande des Hru. A. N. Schtschukareff ausgeführt worden, wofür ich ihnen meine tiefste Dankbarkeit ausdrücke.

Moskau, 1904—1905.