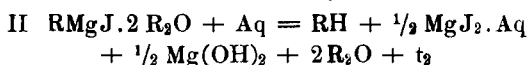
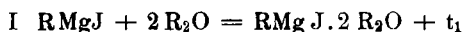


262. W. Tschelinzeff: Thermochemische Untersuchung der Zersetzung individueller, gemischter, magnesium-organischer Verbindungen durch Wasser.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 10. April 1906.)

Die an und für sich interessante Untersuchung des thermischen Effectes der Zersetzung individueller, gemischter, magnesium-organischer Verbindungen von dem Typus RMg Hal mittels Wassers musste ausserdem einige wichtige Stützpunkte liefern für die Controlle jener Zahlen, die bei meinen vorhergehenden Untersuchungen gefunden waren. In der That muss, auf Grund des Principes vom Anfangs- und End-Zustande, die Wärme, welche bei den Reactionen:



entwickelt wird, jener Wärme, die sich bei der Reaction:



ausscheidet, gleichbedeutend sein, d. h. die gegebenen Wärmemessungen müssen in folgendem Zusammenhange stehen:

$$\text{T} = t_1 + t_2.$$

In praktischer Hinsicht war dies deshalb wichtig, weil es die Nothwendigkeit überflüssiger Wiederholungen einer und derselben Messung beseitigte; in Folge dessen hielt ich es für vollkommen ausreichend, in den weiter unten aufgestellten Tabellen nur je einen Versuch für jede magnesium-organische Verbindung anzugeben, wobei die Versuche mit *n*-Propylmagnesiumjodid und *iso*-Amylmagnesiumjodid sowohl in Benzol, wie in Benzin ausgeführt wurden.

Die Zersetzung der ätherfreien magnesium-organischen Verbindungen mit Wasser wurde genau unter denselben Bedingungen, wie die Zersetzung ihrer Aetherate¹⁾, ausgeführt; auch bei den Berechnungen wurden dieselben Erwägungen, welche gelegentlich der früher von mir beschriebenen thermischen Untersuchungen²⁾ maassgebend waren, berücksichtigt.

In den weiter unten folgenden Tabellen ist angegeben:

1. unter den Zeichen C_2 , C_3 , C_4 und C_5 die als Bestandtheile der magnesium-organischen Verbindungen auftretenden Radicale: Aethyl, *n*-Propyl, *iso*-Butyl und *iso*-Amyl; 2. die Mengen des Magnesiums,

¹⁾ Siehe vorhergehende Mittheilung.

²⁾ Ibidem und diese Berichte 38, 3664 [1905].

Jodids und Lösungsmittels, die zur Darstellung des Ausgangsmaterials gedient haben; 3. die Menge des zur Zersetzung genommenen Wassers; 4. unter W der Wasserwerth des ganzen calorimetrischen Systems; 5. unter $t_n - t_o (+ t_r + t_e)$ die Temperaturerhöhung bei dem Versuche mit Correctur für Wärmestrahlung, nach der Formel von Pfaundler-Usoff berechnet, und mit Correctur für die Verflüchtigung des Lösungsmittels; 6. unter τ die Wärme, welche mit dem zur Zersetzung dienenden Wasser eingeführt wird, und 7. unter T der thermische Effect: a) der aus dem Versuche für die angewandte Menge magnesium-organischer Verbindung gefundene und in kleinen Calorien ausgedrückte und b) der auf ein Gramm-Molekül Verbindung umgerechnete, in grossen Calorien und Kilojoulen. Es ist noch hinzuzufügen, dass die Correctur für Verflüchtigung des Lösungsmittels — t_o sich nur auf die ersten drei Verbindungen bezieht; was die letzte — *iso*-Amylmagnesiumjodid — anbetrifft, so erfordert diese, da sie bei der Zersetzung einen flüssigen Kohlenstoff bildet, natürlich keine solche Correctur.

Tabelle I.
Versuche in Benzol.
RMgJ + Aq.

| R | RMgJ | | | H ₂ O | W | $\begin{pmatrix} t_o \\ + \\ t_r \\ + \\ t_e \end{pmatrix}$ | τ | T | | |
|----------------|--------|------|-------------------------------|------------------|--------|---|--------|------------|---------------|--------|
| | Mg | RJ | C ₆ H ₆ | | | | | Vers.-Cal. | Gr.-Mol. Cal. | J |
| C ₂ | 0.6256 | 9.1 | 16.7 | 10 | 741.28 | 2.3124 | — 20.2 | 1734.3 | 66.53 | 278.27 |
| C ₃ | 0.6588 | 7.9 | 18.3 | 10 | 741.40 | 2.5505 | — 7.2 | 1898.2 | 69.15 | 289.20 |
| C ₄ | 0.5695 | 9.1 | 14.2 | 10 | 740.80 | 2.0518 | — 13.4 | 1533.4 | 64.62 | 270.26 |
| C ₅ | 0.6338 | 10.8 | 16.6 | 10 | 743.12 | 2.3855 | — 19.0 | 1791.7 | 67.84 | 283.75 |

Tabelle II.
Versuche in Benzin.
RMgJ + Aq.

| R | RMgJ | | | H ₂ O | W | $\begin{pmatrix} t_o \\ + \\ t_r \\ + \\ t_e \end{pmatrix}$ | τ | T | | |
|----------------|--------|------|--------|------------------|--------|---|--------|------------|---------------|--------|
| | Mg | RJ | Benzin | | | | | Vers.-Cal. | Gr.-Mol. Cal. | J |
| C ₃ | 0.6097 | 7.5 | 14.1 | 10 | 742.91 | 2.4613 | — 17.8 | 1846.3 | 72.67 | 303.96 |
| C ₅ | 0.6068 | 10.4 | 12.6 | 10 | 741.94 | 2.4048 | — 14.0 | 1798.2 | 71.10 | 297.42 |

Zwischen den Zahlen, die in Versuchen mit Benzin erhalten wurden, und denjenigen, die im Falle des Benzols ermittelt wurden, bleibt, trotz der sorgfältigsten Reinigung des Benzols, annähernd derselbe Unterschied, der auch bei der Zersetzung der Aethercomplexe

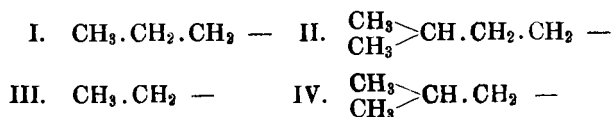
beobachtet wurde. Dieser Unterschied wurde von mir keiner näheren Untersuchung unterzogen.

Was die Beziehung der erhaltenen Zahlen zu jenen, die in meinen früheren Arbeiten ermittelt wurden, anbelangt, so bat sich thatsächlich zwischen der Summe der Bildungswärme der Aetherate aus ihren nächsten Bestandtheilen und ihrer Zersetzungswärme mittels Wasser — d. i. zwischen $t_1 + t_2$ einerseits und den in vorliegender Arbeit untersuchten Grössen, d. i. T, andererseits — eine ziemlich genaue Uebereinstimmung erwiesen, wie aus folgender Vergleichung zu sehen ist:

| | | |
|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| I. Für C_2H_5MgJ in Benzol: | $t_1 = 12.7$ Cal. od. | 53.1 J |
| | $t_2 = 56.1$ » » | 234.6 » |
| | Summa: | 68.8 Cal. od. 287.7 J |
| | Direct gefunden: | T = 66.5 » » 278.3 » |
| II. Für $n-C_3H_7MgJ$ in Benzol: | $t_1 = 12.6$ Cal. od. | 52.7 J |
| | $t_2 = 57.6$ » » | 240.9 » |
| | Summa: | 70.2 Cal. od. 293.6 J |
| | Direct gefunden: | T = 69.2 » » 289.2 » |
| III. Für $n-C_3H_7MgJ$ in Benzin: | $t_1 = 12.2$ Cal. od. | 51.0 J |
| | $t_2 = 60.6$ » » | 253.7 » |
| | Summa: | 72.8 Cal. od. 304.7 J |
| | Direct gefunden: | T = 72.6 » » 303.9 » |
| IV. Für $i-C_4H_9MgJ$ in Benzol: | $t_1 = 13.3$ Cal. od. | 55.9 J |
| | $t_2 = 54.1$ » » | 226.1 » |
| | Summa: | 67.4 Cal. od. 282.0 J |
| | Direct gefunden: | T = 64.6 » » 270.3 » |
| V. Für $i-C_5H_{11}MgJ$ in Benzol: | $t_1 = 12.5$ Cal. od. | 52.5 J |
| | $t_2 = 55.3$ » » | 231.3 » |
| | Summa: | 67.8 Cal. od. 283.8 J |
| | Direct gefunden: | T = 67.8 » » 283.8 » |
| VI. Für $i-C_5H_{11}MgJ$ in Benzin: | $t_1 = 12.0$ Cal. od. | 50.3 J |
| | $t_2 = 58.8$ » » | 246.2 » |
| | Summa: | 70.8 Cal. od. 296.5 J |
| | Direct gefunden: | T = 71.1 » » 297.4 » |

Obige Zahlenreihe lässt erkennen, dass der Unterschied zwischen den untersuchten Wärmeeffecten für verschiedene magnesium-organische Verbindungen, welche Radicale der Fettreihe enthalten, sehr gering ist. Auf Grund dieses Befundes, und indem man ferner den Charakter der der Untersuchung unterliegenden Körper in Betracht zieht, kann man schwerlich in endgültiger Form auf irgend welche Gesetzmässigkeiten hinsichtlich der Beziehung zwischen der Grösse des untersuchten Wärmeeffectes und der Zusammensetzung der magnesium-organischen Verbindungen schliessen.

Nichtsdestoweniger zeigen die ermittelten Zahlen, dass die Radicale der untersuchten magnesium-organischen Verbindungen in dieser Beziehung sich in folgende Reihe ordnen lassen:



wenn man die stufenweise Verminderung der Zahlen, die den Wärmeeffect der Zersetzung mit Wasser der entsprechenden magnesium-organischen Verbindungen angeben, zum Ausdruck bringen will.

Wird diese Reihe und die von ihr hervorgehobene gegenseitige Beziehung der Gruppen CH_3 und $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH}$ näher betrachtet, so ist nicht zu verkennen, dass dieselbe einige Regelmässigkeit aufweist. Interessant ist dabei zu bemerken, dass gerade dieselbe Reihenfolge auch die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit der diesen Radicales entsprechenden Jodide mit Magnesium in Benzol oder Benzin unter der katalytischen Einwirkung der tertiären Amine kennzeichnet.

Der Einfluss der Radicale auf die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Jodiden und Magnesium, — und zwar der in oben stehender Ordnung sich ändernde Einfluss — steht, in Anbetracht der ungeheuren Unterschiede zwischen diesen Geschwindigkeiten, ausser jedem Zweifel. Man kann daher annehmen, dass, ungeachtet des geringen Unterschiedes zwischen den einzelnen Wärmeeffecten und ungeachtet der Veränderlichkeit der magnesium-organischen Verbindungen, die erhaltenen Zahlen trotzdem auf eine vollkommen reelle, wechselseitige Beziehung bei den untersuchten magnesium-organischen Verbindungen hindeuten, und folglich einiges Material zur Frage über den Zusammenhang der Grösse des Wärmeeffectes der Zersetzung magnesium-organischer Verbindungen mit den als deren Bestandtheile fungirenden Radicales liefern.

Moskau 1904—1905.