

263. W. Tschelinzeff: Bildungswärme der individuellen halogenirten magnesium-organischen Verbindungen aus den Elementen und die Wärmetönung ihrer Darstellungsreaction aus halogenirten organischen Verbindungen und Magnesium.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 10. April 1905).

I.

Die in den vorangehenden Abhandlungen beschriebenen Untersuchungen über die Zersetzungswärme gemischter, halogenirter magnesium-organischer Verbindungen mit Wasser berechtigen uns, die Frage nach der Bildungswärme dieser Verbindungen aus den Elementen zu stellen. Da für alle übrigen Glieder jener Gleichung, welche die Zersetzungswärme dieser Verbindungen vermittelst Wasser ausdrückt, mit der einzigen Ausnahme der magnesium-organischen Verbindungen die Bildungswärmen aus den Elementen schon bekannt sind, so bleibt nur übrig, die gefundenen Zahlen auszunutzen, indem man dieselben in die Gleichung einstellt, um durch einfache Berechnung die uns interessirenden Grössen zu ermitteln.

Für die Verbindungen, welche an der Reaction:

$\text{RMgJ} + \text{H}_2\text{O} = \text{RH} + \frac{1}{2}\text{MgJ}_2\text{.Aq} + \frac{1}{2}\text{Mg(OH)}_2 + \text{T}$
beteiligt sind, wo RH wechselweise C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} bedeutet, sind folgende Bildungswärmen aus den Elementen, in grossen Calorien ausgedrückt, bekannt¹⁾:

Für H_2O 69.0 Cal.

Für $\text{MgJ}_2\text{.Aq}$ 133.8 "

Für Mg(OH)_2 217.8 "

Die Bildungswärmen der Kohlenwasserstoffe, aus ihren Verbrennungswärmen, welche einerseits von Thomsen, andererseits von Berthelot und Matignon bestimmt worden sind, berechnet, werden (ebenfalls in grossen Calorien) durch folgende Grössen ausgedrückt²⁾:

	nach Thomsen	nach Berthelot u. Matignon	Mittel
Für C_2H_6	24.6	23.3	23.9 Cal.
» C_3H_8	28.8	30.5	29.6 "
» C_4H_{10} ³⁾	33.8	—	33.8 "
» C_5H_{12} ⁴⁾	36.9	—	36.9 "

¹⁾ M. Berthelot, »Thermochimie. Données et lois numériques«.

²⁾ W. F. Luginin, »Beschreibung verschiedener Bestimmungsmethoden für Verbrennungswärmen organischer Verbindungen«.

³⁾ und ⁴⁾ Die Bildungswärmen von C_4H_8 und C_5H_{12} sind aus den Verbrennungswärmen des Trimethylmethans und Tetramethylmethans berechnet worden, da die Verbrennungswärmen des Isobutans und Isopentans nicht unmittelbar bestimmt worden sind; die Möglichkeit solcher Berechnung gründet sich darauf, dass die Verbrennungswärmen von Isomeren bekanntlich einander sehr nahe liegen.

Auf solche Weise besitzen wir sämmtliche für die Lösung der oben gestellten Fragen nöthigen Daten.

Was endlich die Zersetzungswärmen von magnesium-organischen Verbindungen vermittelst Wasser anbetrifft, so sind unter den dafür gefundenen Werthen jene Zahlen als die richtigsten anzusehen, welche in Versuchen mit Benzin erhalten worden sind, da bei diesen Versuchen der Einfluss der Lösungswärmen von magnesium-organischen Verbindungen aufgehoben war, im Gegensatz zu den Versuchen mit Benzol. Diese Zahlen sind, wie aus den Versuchen mit C_3H_7J und $C_5H_{11}J$ ersichtlich ist, um etwa 3.5 Cal. grösser für Versuche mit Benzin als für Versuche mit Benzol; infolgedessen sind letztere Zahlen auch für C_2H_5MgJ und C_4H_9MgJ , da sie für diese Kohlenwasserstoffe nicht unmittelbar durch Versuche mit Benzin erhalten werden konnten, um diese Differenz vergrössert worden.

Bildungswärme von C_2H_5MgJ aus den Elementen.

Indem wir in die oben gegebene allgemeine Gleichung die dem Aethylmagnesiumjodid entsprechenden Zahlen einstellen und ihre Zeichen umkehren, gelangen wir zur folgenden Gleichung mit einer Unbekannten, die der Bildungswärme von C_2H_5MgJ aus den Elementen entspricht:

$$\begin{array}{l} -x - 69.0 = -23.9 - 66.9 - 108.9 + 70.0, \\ \text{woraus} \qquad \qquad \qquad x = 60.7 \text{ Cal.} \end{array}$$

Bildungswärme von C_3H_7MgJ aus den Elementen.

Für diese Verbindung gelangen wir, indem wir die allgemeine Gleichung der Wasserzersetzung individueller magnesium-organischer Verbindungen in entsprechender Weise bearbeiten, zur Gleichung:

$$\begin{array}{l} -x - 69.0 = -29.6 - 66.9 - 108.9 + 72.7, \\ \text{woraus} \qquad \qquad \qquad x = 63.7 \text{ Cal.} \end{array}$$

Bildungswärme von C_4H_9MgJ aus den Elementen.

Bei analoger, der Verbindung C_4H_9MgJ entsprechender Bearbeitung derselben allgemeinen Gleichung erhalten wir die Gleichung:

$$\begin{array}{l} -x - 69.0 = -33.8 - 66.9 - 108.9 + 68.1, \\ \text{woraus} \qquad \qquad \qquad x = 72.5 \text{ Cal.} \end{array}$$

Bildungswärme von $C_5H_{11}MgJ$ aus den Elementen.

Auf eben demselben Wege gelangen wir auch im Falle der Verbindung $C_5H_{11}MgJ$, von der allgemeinen Gleichung ausgehend, zur Gleichung:

$$\begin{array}{l} -x - 69.0 = -36.9 - 66.9 - 108.9 + 71.1, \\ \text{woraus} \qquad \qquad \qquad x = 72.6 \text{ Cal.} \end{array}$$

Sämmtliche erhaltenen Resultate können in folgender Tabelle ihren Ausdruck finden:

Verbindungen	Bildungswärme aus den Elementen
C_2H_5MgJ . . .	60.7 Cal.
C_3H_7MgJ . . .	63.7 »
C_4H_9MgJ . . .	72.5 »
$C_5H_{11}MgJ$. . .	72.6 »

Wenn man diese Zahlen mit denjenigen, welche die Zersetzungswärmen dieser Verbindungen vermittelst Wasser ausdrücken, vergleicht, so kann man sehen, dass beide Zahlreihen nicht einander parallel laufen. Das Ausbleiben eines Parallelismus wird in diesem Falle dadurch bedingt, dass letztere Größen unter anderem die Bildungswärmen der Radicale C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 und C_5H_{11} aus den Elementen enthalten, während auf die Zersetzungswärmen mittels Wasser nur der Unterschied in der Festigkeit ihrer Bindung mit der Gruppe MgJ , verglichen mit der Bindung an der nach der Zersetzung durch Wasser in das Molekül eintretende Wasserstoffatom, Einfluss hat.

Neben den Bildungswärmen der untersuchten magnesium-organischen Verbindungen aus den Elementen wäre es von Interesse, auch ihre Bildungswärmen aus den Componenten: Magnesium, Jod und Radicalen kennen zu lernen, da diese letzteren Größen uns einige Vorstellung über die Additionswärmnen der Radicale in diesen Verbindungen an Magnesium oder wenigstens über ihre relative Abstufung geben könnten. Zwar finden wir auch einige Stützpunkte für dergleichen Berechnungen bei Thomsen¹⁾, da wir aber bei unseren Berechnungen die Bildungswärmen der Radicalen aus den Elementen bestimmen müssten, was erst eine weitere Ausarbeitung der von Thomsen gegebenen Grundlagen erfordert, so sind wir gezwungen, uns auf die Zusammenstellung der von uns gefundenen Größen mit der Bildungswärme von MgJ_2 aus den Elementen zu beschränken. Diese letztere Größe ist von Beketoff²⁾ ermittelt worden; nach seiner Angabe ist:

die Bildungswärme von $J.Mg.J$ aus den Elementen = 84.0 Cal.
 Nehmen wir zur Vergleichung die einfachste von den untersuchten magnesium-organischen Verbindungen, so ist:
 die Bildungswärme von $C_2H_5.Mg.J$ aus den Elementen = 60.7 Cal.

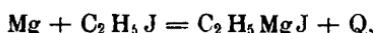
¹⁾ J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen, Bd. IV; Zeitschr. für physikal. Chem. 51, 657 und 52, 343.

²⁾ Beketoff und Berthelot, loc. cit.

Subtrahiren wir eine Grösse von der anderen, so bekommen wir den Unterschied in den Bildungswärmen dieser Verbindungen, haben aber keine Vorstellung über die Additionswärme des Radicals an Magnesium in magnesium-organischen Verbindungen, was in theoretischer Hinsicht höchst interessant wäre wegen der ungemeinen Reactionsfähigkeit der magnesium-organischen Verbindungen.

II.

Wie die Zersetzungswärmen der magnesium-organischen Verbindungen uns die Möglichkeit gegeben haben, ihre Bildungswärmen aus den Elementen zu bestimmen, so geben diese Letzteren die Möglichkeit, jene Wärme zu ermitteln, welche die Reaction der Jodide mit Magnesium bei der Darstellung gemischter magnesium-organischer Verbindungen — wie nach der Methode Grignard's, so auch nach der auf der katalytischen Einwirkung der tertiären Amine begründeten Methode¹⁾ — begleitet. In der That, wenden wir uns zu der Reaction des Aethyljodids mit Magnesium, die als Product Magnesium-äethyljodid liefert, was durch die thermochemische Gleichung ausgedrückt wird:



und setzen darin jene Bildungswärmen ein, die ihren Gliedern entsprechen, so erhalten wir nach Umwandlung der Zeichen:

$$\begin{aligned} 0 - 9.9 &= -60.7 + Q \text{ nach Thomsen,} \\ 0 - 24.7 &= -60.7 + Q \text{ nach Berthelot.} \end{aligned}$$

(Wegen der ungeheueren Differenz in den Bildungswärmen des Aethyljodids aus den Elementen nach Thomsen und nach Berthelot hielten wir es für nothwendig, beide vorhandenen Zahlen dafür anzugeben.)

Aus diesen Gleichungen folgt:

$$Q = \begin{cases} + 50.8 \text{ Cal. nach Thomsen,} \\ + 36.0 \quad \rightarrow \quad \rightarrow \text{ Berthelot.} \end{cases}$$

Die Bildungswärme der übrigen, von uns untersuchten Jodide, nämlich: $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{J}$ und $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{J}$, aus den Elementen sind leider nicht bestimmt worden, weshalb wir der Möglichkeit beraubt sind, die ihnen entsprechenden Werthe für Q zu berechnen; trotzdem kann man vermuthen, dass diese Letzteren schwerlich von der gefundenen Grösse erheblich abweichen.

¹⁾ Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 37, 367; diese Berichte 37, 4534 [1904].

Somit wird die Bildung der halogenirten, magnesium-organischen Verbindungen aus Magnesium und Jodiden von einer bedeutenden Wärmeausscheidung begleitet, und eben dies bedingt das heftige Sieden des Aethers bei der Darstellung dieser Verbindungen nach der Methode Grignard's und das nicht weniger heftige Sieden des Benzols bei ihrer Darstellung nach der von mir beschriebenen Methode. Dabei kommt zu dieser Grösse in den Versuchen nach der Grignard'schen Methode noch die Umwandlungswärme der individuellen magnesium-organischen Verbindungen in Aetherkomplexe hinzu, was, wie ich schon Gelegenheit hatte mitzutheilen¹⁾, für C_2H_5MgJ 12.7 Cal. ausmacht, sodass

1 g-Atom Mg + 1 g-Mol. C_2H_5J bei der katalytischen Einwirkung der tertiären Amine in Benzol Q Cal. ausscheidet,

1 g-Atom Mg + 1 g-Mol. $C_2H_5J + 2(C_2H_5)_2O$ nach der Methode Grignard's in Aether Q + 12.7 Cal. ausscheidet.

Ungeachtet solcher grossen, die Reaction der Jodide mit Magnesium begleitenden Wärmetönung kann das aus diesen Körpern bestehende System doch, wie wir wissen, unbestimmt lange Zeit in Ruhe, ohne jede Aenderung seines Zustandes, beharren.

Aber eben diese Wärmetönung erklärt, warum das Hineinbringen von Katalysatoren in das System, wie Aether in den Versuchen Grignard's und tertiären Aminen in den von mir beschriebenen Versuchen — also von Körpern, die dem System erlauben, seine passive Resistenz zu überwinden —, jene intensive Reaction hervorruft, deren Resultat die Entstehung gemischter magnesium-organischer Verbindungen ist.

Zum Schluss halte ich es für eine angenehme Pflicht, hier meinen tiefsten Dank den HHrn. A. N. Schtschukareff und Prof. J. A. Kablukoff für ihre ungemein bereitwillige Hülfe bei meinen Arbeiten und für ihre nützlichen Rathschläge bei den oben beschriebenen Untersuchungen auszusprechen.

Moskau, 8. März 1906.

¹⁾ Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 37, 1000; diese Berichte 38, 3664 [1905].
