

94. N. W. Kondyrew und D. P. Manojew: Elektrolytische Eigenschaften der magnesiumorganischen Verbindungen, II.: Elektrische Leitfähigkeit von Äthyl-magnesiumbromid in ätherischen Lösungen.

[Aus d. Chem. Laborat. des Forst-Instituts in Petrograd.]

(Eingegangen am 25. August 1924.)

Die außerordentliche Reaktionsfähigkeit von Äthyl-magnesiumbromid erforderte die Konstruktion einer Apparatur, in der die Darstellung der magnesiumorganischen Verbindung, ihre Überleitung in das zur Elektrolyse bestimmte Gefäß und ferner eine Probenahme unter völliger Isolierung von

zersetzenden Agenzien bewerkstelligt werden konnten. Das wurde durch folgende Apparatur erreicht.

Der Apparat besteht aus drei Hauptteilen. I: Gefäß zur Darstellung der magnesiumorganischen Verbindung, II: Gefäß zur Elektrolyse, III: Gefäß zur Entnahme von Proben. Die Konstruktion des Apparates gestattete es, durch jede beliebige Austrittsöffnung Wasserstoff oder Kohlendioxyd einzuleiten oder eine Verbindung mit dem Vakuumapparat herzustellen. Die einzelnen Teile des Apparates wurden nach Eintragen des Magnesiums durch das Seitenrohr a in den Reaktionsraum b zusammengeschmolzen. Alle verwendeten Reagenzien wurden einer besonders sorgfältigen Reinigung und Trocknung unterworfen. Durch den Trichter c des sorgfältig getrockneten Apparates wurde in das P_2O_5 ent-

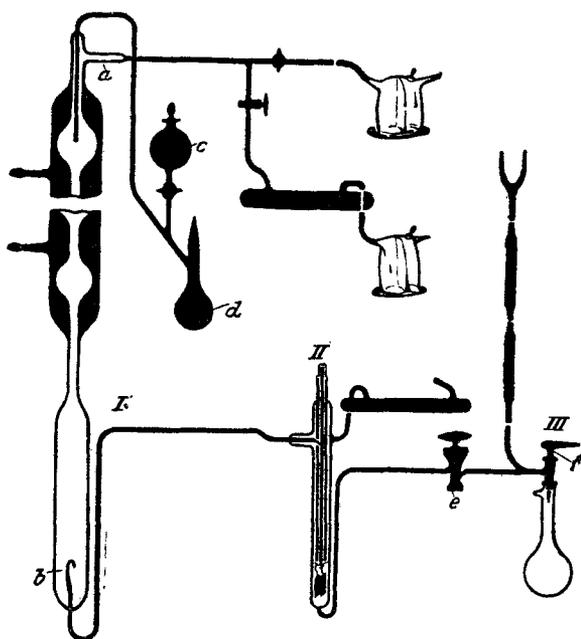


Fig. 1.

haltende Kölbchen d ein Gemisch von Äthylbromid und Äther eingesogen und aus diesem Kölbchen in das Reaktionsgefäß umdestilliert.

Trotz der niedrigen Temperatur des durch den Kühler gekühlten destillierten Gemisches begann sofort eine stürmische Reaktion, die durch Schneewasser gemäßigt werden mußte. Unter diesen Bedingungen wurde eine Trübung des Reaktionsgemisches, wie sie von Grignard beschrieben wurde und wie sie gewöhnlich in Erscheinung tritt, nicht beobachtet: Während des ganzen Verlaufs der Reaktion bleibt die Lösung krystallklar, nur wenn eine bedeutende Menge des Magnesiums gelöst ist, nimmt die Lösung infolge der in ihr suspendierten Teilchen eine etwas dunkle Farbe an; nach mehrstündigem Stehen setzen sich diese auf den Boden des Gefäßes ab, und die Färbung verschwindet¹⁾.

¹⁾ Die Bestimmungen haben gezeigt, daß die suspendierten Teilchen die Größe der Leitfähigkeit kaum beeinflussen.

Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch 2 Stdn. bei Siedetemperatur gehalten. Die erhaltene magnesiumorganische Verbindung wurde durch eine Capillare in das Elektrolyisiergefäß übergeführt; dieses befand sich im Wasser des Ostwaldschen Thermostaten, dessen Temperatur innerhalb der Grenzen von $\pm 0.02^{\circ}$ gehalten wurde.

Die Beobachtungen wurden zwischen 13° und 30° gemacht. In den Strom wurden eingeschaltet: ein Akkumulator, eine Induktionsspule, eine geeichte Skala (2000 mm), ein Widerstandsmagazin, das Elektrolyisiergefäß und ein Telefon. Bei jedem Versuch wurden die Werte an der Skala 3—10-mal abgelesen und bei der Berechnung der Leitfähigkeit die Mittelwerte genommen. Bei der Wiedergabe der Versuchsergebnisse werden folgende Bezeichnungen benutzt:

die an der Skala abgelesenen Werte.	r
der Widerstand des Magazins.	w
der Widerstand im Elektrolyisiergefäß	W
spezifische Leitfähigkeit	k
äquivalente Leitfähigkeit	λ

Nachdem die Beobachtungen gemacht waren, wurde das $C_2H_5.MgBr$ aus dem Elektrolyisiergefäß durch den Hahn e (mit Quecksilberschluß) in den zur Entnahme von Proben bestimmten Apparatteil III übergeführt; dieser bestand aus einer mit zwei graduierten Ausweitungen versehenen Bürette; von hier gelangte die Flüssigkeit durch den Hahn f in einen Kolben, der nun zur Probe benutzt wurde; sie wurde mit Wasser zersetzt und untersucht; der zur Probenahme bestimmte Apparatenteil, der durch den großen Hahn e von dem übrigen Apparat getrennt war, wurde von der in ihm verbliebenen magnesiumorganischen Verbindung sorgfältig befreit, gewaschen und getrocknet. Das Kölbchen d wurde mit neuem, trockenem Äther beschickt, dieser in das Reaktionsgefäß zur Verdünnung der dort enthaltenen Lösung überdestilliert, durch einen Wasserstoff-Strom und durch Erhitzen die Lösung durchgerührt und, nachdem alles ein Weilchen abgestanden hatte, ein neuer Versuch unternommen.

Unsere Berechnungen stützten wir auf die Titrierung mit Schwefelsäure²⁾. Die magnesiumorganische Verbindung wurde durch Wasser zersetzt: $2 C_2H_5.MgBr + 2 HOH = 2 MgBrOH + 2 CH_3.CH_3$.

Die Schwefelsäure ($1/10$ -n.) wurde nur zur Zersetzung benötigt:



Die überschüssige Schwefelsäure wurde mit Kalilauge zurücktitriert. Die Menge der verbrauchten Schwefelsäure zeigte nur die Menge des Magnesiums, das mit dem organischen Radikal verbunden, d. h. in der magnesiumorganischen Verbindung enthalten war.

Versuchsergebnisse.

Die Kapazität c des Elektrolyisiergefäßes wurde mit Hilfe von $1/10$ -n.-KCl-Lösung bei 17° bestimmt. $k = 0.01095$; $r = 49.84$; $w = 6$; $W = 5.957$; $c = 0.06523$.

Die elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers war $K_{18} = 1.56 \cdot 10^{-6}$.

²⁾ H. Gilman, P. Wilkinson, Meyers, Am. Soc. 45, 150 [1923]; Jolibois, C. r. 155, 213 [1912]; A. Job und R. Reich, Bl. [4] 33, 1416 [1923].

Die Bestimmung der Leitfähigkeit der Lösung ergab folgendes Resultat:

Versuchsnummer	r	w	W	k	t ⁰
1	50.61	350	358.6	0.0001819	15
2	51.60	300	319.8	0.0002039	20

Die Lösung der magnesiumorganischen Verbindung wurde im Elektrolysergefäß noch 24 Stdn. behalten und dann von neuem die Leitfähigkeit bestimmt:

Versuchsnummer	r	w	W	k	t ⁰
3	50.31	360	364.4	0.0001789	13
4	49.94	350	349.1	0.0001868	15
5	50.18	284	286.0	0.0002280	25

Es wurde eine Probe von 8.77 ccm der Lösung der magnesiumorganischen Verbindung genommen. Die Verbindung wurde durch Wasser zersetzt und hierauf 150 ccm Schwefelsäure ($Tr = 0.02296$) zugefügt. Nachdem noch mit Wasser auf 500 ccm verdünnt war, wurde eine Probe von 50 ccm mit Kalilauge titriert: 6.33 ccm ($Tr = 0.04439$). Hieraus errechnet sich die Anzahl Grammäquivalente Äthyl-magnesiumbromid in 1 ccm zu 0.002305. Für die äquivalente Leitfähigkeit erhalten wir:

Versuchsnummer	1	2	3	4	5
t ⁰	15	20	13	15	25
λ	0.07890	0.08847	0.07763	0.08104	0.09891

In das Reaktionsgefäß wurden zu der dort verbliebenen ätherischen Lösung des Äthyl-magnesiumbromids 22 ccm Äther zugefügt, durchgerührt, nach 24 Stdn. die Lösung in das Elektrolysergefäß übergeführt. Die Bestimmung der Leitfähigkeit ergab folgendes Resultat:

Versuchsnummer	r	w	W	k	t ⁰
6	50.83	360	372	0.0007753	13

Die Lösung der magnesiumorganischen Verbindung wurde noch weitere 24 Stdn. im Elektrolysergefäß belassen, dann wurde von neuem die Leitfähigkeit bestimmt:

Versuchsnummer	r	w	W	k	t ⁰
7	51.13	360	376.6	0.0001731	13
8	50.19	380	382.8	0.0001703	15
9	49.99	405	404.9	0.0001610	20
10	50.26	415	419.2	0.0001555	25
11	49.83	430	427.1	0.0001527	30

Bestimmung der Anzahl Grammäquivalente $C_2H_5.MgBr$ in 1 ccm ergab 0.001429. Für die äquivalente Leitfähigkeit erhalten wir:

Versuchsnummer	6	7	8	9	10	11
t ⁰	13	13	15	20	25	30
λ	0.1216	0.1211	0.1192	0.1127	0.1081	0.1068

Zu der im Reaktionsgefäß verbliebenen Lösung von Äthyl-magnesiumbromid wurden noch weitere 22 ccm Äther zugefügt und durchgerührt, nach 24 Stdn. wurde die Lösung in das Elektrolysergefäß übergeführt. Die Bestimmung der Leitfähigkeit ergab:

Versuchsnummer	r	w	W	k	t ⁰
12	50.27	547	553.0	0.0001179	13
12	20.97	2070	549.3	0.0001187	13
13	51.40	550	581.6	0.0001121	15
13	43.60	750	580.5	0.0001123	15
14	48.43	700	657.2	0.00009925	20
14	42.14	900	655.3	0.00009958	20

Die Lösung der magnesiumorganischen Verbindung wurde im Elektrolysegefäß noch weitere 24 Std. belassen, worauf von neuem die Leitfähigkeit bestimmt wurde:

Versuchsnummer	r	w	W	k	t°
15	46.85	700	616.9	0.0001057	20
15	40.94	900	623.8	0.0001045	20
16	49.99	675	674.6	0.00009668	25
16	43.39	875	670.5	0.00009727	25
17	48.35	550	514.7	0.0001267	15

Bestimmung der Anzahl Grammäquivalente C₂H₅.MgBr in 1 ccm ergab 0.0007097. Für die äquivalente Leitfähigkeit erhalten wir:

Versuchsnummer	12	13	13	13	14	14	15	15
t°	13	13	15	15	20	20	20	20
λ	0.1661	0.1678	0.1580	0.1583	0.1398	0.1400	0.1489	0.1473

Versuchsnummer	16	16	17
t°	25	25	15
λ	0.1362	0.1373	0.1785

Zusammenfassung.

I. Die äquivalente Leitfähigkeit nimmt mit abnehmender Konzentration zu, ihre Änderung ist proportional der Quadratwurzel aus der Verdünnung:

n/1000	v	λ ₁₃	λ ₁₅	λ ₂₀	λ ₁₃ / √v	λ ₁₅ / √v	λ ₂₀ / √v
0.0023	0.434	0.0776	0.081	0.099	0.12	0.19	0.23
0.0014	0.700	0.121	0.119	0.108	0.14	0.14	0.13
0.00071	1.41	0.167	0.179	0.136	0.14	0.15	0.14

Fig. 2.

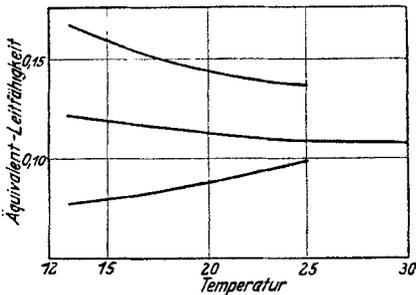
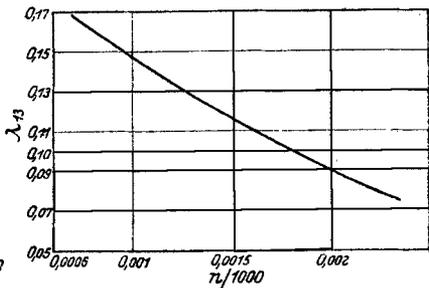


Fig. 3.



Änderung d. Äquivalent-Leitfähigkeit mit der Temperatur für die ätherischen Lösungen von C₂H₅.MgBr verschiedener Konzentration.

Zusammenhang der elektrischen Äquivalent-Leitfähigkeit mit der Konzentration.

II. Die Änderungen der äquivalenten Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen ist mit Hilfe von Kurven veranschaulicht. Bei Betrachtung der Kurven wird die Aufmerksamkeit gelenkt auf den Zeichenwechsel dλ/dt bei der Konzentrationsänderung; für n/1000 = 0.002305 ist der Temperaturkoeffizient positiv; für die beiden anderen Konzentrationen (n/1000 = 0.001429 und 0.0007097) negativ. Außerdem ist deutlich zu sehen, daß bei Abnahme der Konzentration dλ/dt zunimmt, und daß die Werte der Leitfähigkeit bei verschiedenen Konzentrationen die Neigung haben, bei Erhöhung der Temperatur sich einem und demselben Werte zu nähern.