

Über die Additionsverbindungen der Lithiumhalogenide mit Methylalkohol und Äthylalkohol

Ein Beitrag zur Kenntnis der Existenzgebiete innerhalb homologer Reihen komplexer Verbindungen

Von

Gustav F. Hüttig

(Nach Versuchen von Fritz Oschatz)

(Mit 1 Textfigur)

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule in Prag

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

1. Problemstellung.

Im Jahre 1923 haben W. Biltz und W. Hansen¹ über die Ergebnisse ihrer Untersuchungen des Systems Lithiumhalogenid-Ammoniak berichtet. Durch ein planmäßiges, experimentelles Vorgehen wurden sämtliche zwischen den einzelnen Lithiumhalogeniden und Ammoniak in stabilem Zustand existenzfähigen Verbindungen dargestellt und die Grenzen ihrer Existenzfähigkeit in bezug auf die Temperatur und den Dampfdruck des Ammoniaks festgestellt. Im Jahre 1924 haben dann G. F. Hüttig und F. Reuscher² bzw. G. F. Hüttig und F. Pohle³ mit ähnlichem Ziele über Untersuchungen an dem System Lithiumhalogenid-Wasser berichtet und im Jahre 1929 haben A. Simon und R. Glauner⁴ in gleicher Weise ihre Ergebnisse über die Systeme Lithiumhalogenid-Mono-, Di- und Trimethylamin mitgeteilt. Inzwischen sind auch die unter meiner Leitung von F. Oschatz⁵ an den Systemen Lithiumhalogenid-Methylalkohol bzw. Äthylalkohol ausgeführten Untersuchungen zumindest zum vorläufigen Abschluß gelangt. Demnach ist also derzeit die Möglichkeit gegeben, die stabil existierenden Verbindungen, deren Existenzgebiete und die daraus abgeleiteten thermochemischen und thermodynamischen Konstanten innerhalb zweier parallel laufender homologer

¹ W. Biltz und W. Hansen, Z. anorg. u. allg. Chem. 127, 1923, S. 1–33.

² G. F. Hüttig und F. Reuscher, Z. anorg. u. allg. Chem. 137, 1924, S. 155 bis 180.

³ G. F. Hüttig und F. Pohle, Z. anorg. u. allg. Chem. 138, 1924, S. 1–16.

⁴ A. Simon und R. Glauner, Z. anorg. u. allg. Chem. 178, 1929, S. 177–201.

⁵ F. Oschatz, „Über die Systeme des Methylalkohols und Äthylalkohols mit den Lithiumhalogeniden“, Inaugural-Dissertation, Universität Jena, 1926. (Erschienen im Universitätsverlag Robert Noske, Borna-Leipzig 1926.)

Reihen zum Vergleich zu bringen: Einmal die Additionsverbindungen der Reihe NH_3 , NH_2CH_3 , $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, das andere Mal die Additionsverbindungen der Reihe HOH , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, so daß sich also in beiden Reihen je zwei benachbarte Glieder um den Betrag einer CH_2 -Gruppe unterscheiden.

2. Allgemeine Charakteristik der Verbindungen des Methyl- und Äthylalkohols mit den Lithiumhalogeniden.

Diese Verbindungen zeigen vielfach einen verhältnismäßig tiefen Schmelzpunkt, so daß bei steigender Temperatur oft ein Schmelzen eintritt, bevor noch der zugehörige Gleichgewichtsdruck des Alkohols gut meßbare Werte erreicht. Die Reaktion zwischen dem wasserfreien Salz und dem flüssigen oder dampfförmigen Alkohol geht häufig ungewöhnlich langsam vor sich. So z. B. wurde beobachtet, daß zwischen wasserfreiem Lithiumchlorid und wasserfreiem Äthylalkohol sich trotz andauernder Rührung das Lösungs-gleichgewicht erst nach etwa 14 Tagen einstellt. Eine raschere Addition kann man erzwingen, wenn man das wasserfreie Salz durch Anlagerung und nachherige Austreibung irgendeines anderen sich rasch anlagernden Addenden für die Zwecke der eigentlichen Reaktion „auflockert“. In mehreren Fällen konnten deutliche Hinweise auf das Bestehen isomerer Verbindungen beobachtet werden. Schließlich hatten nicht alle Bodenkörper den Charakter von Phasen singulärer Zusammensetzung. Alle diese Umstände haben die experimentelle Beobachtung und die Beurteilung der daraus gefolgerten Konstanten wesentlich erschwert und den Grad ihrer Zuverlässigkeit beeinträchtigt.

Unter Verzicht auf die Mitteilung der mannigfaltigen Einzelergebnisse⁶ sind in der nachfolgenden Zusammenstellung lediglich die daselbst benötigten Daten über die existenzfähigen Verbindungen nebst ihrer thermochemisch-thermodynamischen Charakteristik aufgenommen.

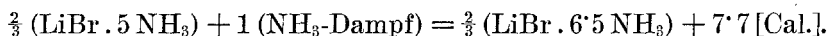
3. Die Zusammenstellung der bisherigen Ergebnisse

ist in der Tabelle 1 vorgenommen. Es bedeutet A die Anzahl Moleküle des Addenden, die sich mit einem Molekül des Lithiumhalogenides zu festen, im stabilen Zustand existenzfähigen Verbindungen zu vereinigen vermögen. An denjenigen Stellen der Tabelle, die solchen Verbindungen entsprechen, ist eine Zahl

⁶ Die Einzelheiten über die ältere Literatur, die experimentelle Anordnung und die an den einzelnen Systemen gewonnenen, zum großen Teil in Diagrammen wiedergegebenen Ergebnisse müssen in der zitierten Dissertation von F. Oschatz eingesehen werden.

eingetragen. So entnimmt man z. B. der Tabelle, daß zwischen LiCl und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ zwei derartige Verbindungen, u. zw. von der Zusammensetzung $\text{LiCl} \cdot 1 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und $\text{LiCl} \cdot 4 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ bestehen, hingegen Verbindungen von anderer stöchiometrischer Zusammensetzung nicht beständig sind. Bezüglich der Alkoholate sei folgendes ergänzt: Es ist nicht sicher, ob nicht noch höhere Alkoholate existieren als diejenigen, die der Tabelle zu entnehmen sind. Bei der Verbindung $\text{LiJ} \cdot 4 \text{CH}_3\text{OH}$ haben die Versuchsergebnisse die Möglichkeit — die allerdings eine geringe Wahrscheinlichkeit hat — offen gelassen, daß diese Verbindung mehr als 4 Moleküle CH_3OH enthält. Das System $\text{LiJ} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, das in der Tabelle nicht aufgenommen ist, bildet eine Verbindung $\text{LiJ} \cdot 4 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ⁷, die bei ihrem Abbau sich so weitgehend von einer Treppenkurve entfernt, daß über die niederen Alkoholate nichts ausgesagt werden kann. — Bezüglich der Hydrate sei folgendes ergänzt: Außer den Hydraten, die der obigen Tabelle zu entnehmen sind, gibt es noch $\text{LiCl} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{LiBr} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Diese beiden, nur bei sehr tiefen Temperaturen existenzfähigen Verbindungen sind auf dem Wege der thermischen Analyse festgestellt worden⁸, ohne daß ihre Zersetzungsdrucke gemessen worden wären, so daß sie thermochemisch im Sinne der Tabelle 1 nicht ausgewertet werden können.

Die Zahlen, durch welche die existenzfähigen Verbindungen in der Tabelle gekennzeichnet sind, geben die Bildungswärme = Q [große Kalorien] der betreffenden Verbindung an, wenn dieselbe sich durch Anlagerung des dampfförmigen Addenden aus der nächst niederen Verbindung bildet; hiebei bezieht sich der angegebene Zahlenwert stets auf diejenige Menge, deren Umsatz durch die Anlagerung eines Moles des Addenden herbeigeführt wird. So zum Beispiel ist die für die Verbindung $\text{LiBr} \cdot 6 \cdot 5 \text{NH}_3$ als charakteristisch angegebene Zahl 7·7 durch folgende thermochemische Gleichung definiert:



Diese thermochemischen Daten sind durchwegs aus den Messungen der Zersetzungsdrucke dieser Verbindungen bei bekannten Temperaturen nach der Nernstschen Näherungsgleichung berechnet, wobei also die Korrektionsglieder, die durch die Veränderungen der Wärmekapazitäten während der Reaktion bedingt sind, vernachlässigt werden. Bekanntlich erhält man auf diesem Wege, gegenüber den direkt experimentell bestimmten, etwas zu hohe Werte. Für die Ammoniakate werden von W. Biltz und W. Hansen nach einer exakteren Gleichung berechnete Werte gegeben, und ebenso ermöglichen

⁷ Vgl. Turner und Bisset, Journ. Chem. Soc. London 105, S. 1777.

⁸ G. F. Hüttig und W. Steudemann, Z. physikal. Chem. 126, 1927, S. 105 bis 117.

Tabelle I.

	A =	7	6.5	5.5	5	4	3.5	3	2	1.5	1	0.5	
LiCl	NH ₃ NH ₂ CH ₃ NH(CH ₃) ₂ N(CH ₃) ₃				8.6	9.7 9.5		11.5 10.6 7.6	12.5 11.7 7.8		13.5 12.2 8.7 7.0		
		LiBr	NH ₃ NH ₂ CH ₃ NH(CH ₃) ₂ N(CH ₃) ₃		7.7				12.0 12.9 7.6	12.6 13.2 7.75		14.9 14.5 9.9 7.75	10.2
				LiJ	7.8		8.0	8.7	13.1	9.1	13.3 11.5 6.55	15.1 13.1 8.9 7.4	17.8 16.3 11.5 9.5
LiCl	H ₂ O CH ₃ OH C ₂ H ₅ OH					12.8		13.6 13.2	13.9		15.4 13.4 12.9		
		LiBr	H ₂ O CH ₃ OH C ₂ H ₅ OH				13.45		14.2 14.15	14.7		17.25 14.6 14.05	
				LiJ				13.2		16.0 13.4	16.4		18.6 14.8

die vor kurzem von Ch. Slonim und G. F. Hüttig⁹ veröffentlichten Experimentalergebnisse eine solche exaktere Behandlung für die Hydrate. Indessen sind in der Tabelle 1, im Interesse eines direkten Vergleiches, der nicht durch verschiedenartige rechnerische Behandlung getrübt sein soll, auch für die Ammoniakate und Hydrate die nach der Näherungsgleichung errechneten Werte eingesetzt worden.

		Q = 6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
LiCl	NH ₃			5		4		3		2		1				0
	NH ₂ CH ₃							3		2		1				0
	NH(CH ₃) ₂		3		2	1										0
	N(CH ₃) ₃	2	1													0
LiBr	NH ₃		6,5		5			4		3		2				0
	NH ₂ CH ₃			5			4		3		2		1			0
	NH(CH ₃) ₂	5	4	3	2	1		0,5								0
	N(CH ₃) ₃	2	1													0
LiJ	NH ₃		7		5,5			4		3		2		1		0
	NH ₂ CH ₃			3,5			3		2		1					0
	NH(CH ₃) ₂	3		2		1,5	1		0,5							0
	N(CH ₃) ₃	2	1,5	1												0
LiCl	H ₂ O						3				2	1				0
	CH ₃ OH							3		1						0
	C ₂ H ₅ OH						4		1							0
LiBr	H ₂ O							3			2	1				0
	CH ₃ OH								3		1					0
	C ₂ H ₅ OH							4		1						0
LiJ	H ₂ O								3			2	1		0,5	0
	CH ₃ OH							4		3	1					0

Fig. 1.

Die Differenz, welche die für eine Verbindung angegebene Bildungswärme gegenüber dem analogen Wert der nächst höheren Verbindung hat, ist symbolat der Größe des Existenzgebietes dieser Verbindung. So zum Beispiel hat die Verbindung LiBr.2NH₂CH₃ (entsprechend der Differenz 13·2—12·9 = 0·3) ein relativ kleines Existenzgebiet im Vergleich zu dem großen Existenzgebiet der Verbindung LiBr.3NH₂CH₃ (entsprechend der Differenz 12·9—10·1 = 2·8). Eine diesbezügliche Übersicht gibt die Fig. 1. Ein durchwegs ähnliches Bild würde sich ergeben, wenn auf der Abszissenachse statt der Bildungswärmen = Q die zugehörigen Affinitäten eingetragen würden, wie man sie zum Beispiel erhält, wenn man die Zersetzungstemperaturen (in absoluter Zählung) der einzelnen Verbindungen bei stets konstantem Dampfdruck vergleicht und wie sie auf Grund des Nernst'schen Wärmethorems aus den angegebenen Q-Werten leicht berechenbar sind.

Diese Zusammenstellungen lassen ohne weiteres einige qualitative Gesetzmäßigkeiten erkennen. So zum Beispiel tritt

⁹ Ch. Slonim und G. F. Hüttig, Z. anorg. u. allg. Chem., derzeit im Druck befindlich.

die Tatsache klar zutage, daß innerhalb einer homologen Reihe die Affinität der Anlagerungsreaktion um so geringer wird, je höher das Molekulargewicht des Addenden wird. Demnach läßt sich leicht voraussagen, daß die höheren Alkohole überhaupt nicht mehr befähigt sein werden, sich mit den Lithiumhalogeniden zu vereinigen. Hingegen erscheinen uns selbst die primitivsten Versuche verfrüht, die eine Ableitung der Gesetze über die Größe und Lage der Existenzgebiete auf Grund atomistischer Vorstellungen gründen wollen, insolange nicht zumindest die gittermäßige Anordnung in den einzelnen Verbindungen auf röntgenspektroskopischem Wege festgelegt ist.
