

# Beitrag zur Kenntnis der organischen Magnesiumverbindungen.

Von

J. Smelik und O. Zeiser.

Aus dem Elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule Wien.

Mit 8 Abbildungen.

(Eingelangt am 30. Juli 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 22. Okt. 1953.)

Es werden an verschiedenen magnesiumorganischen Verbindungen Leitfähigkeitsmessungen bei mehreren Konzentrationen durchgeführt. Der Einfluß von Magnesiumbromid auf die Leitfähigkeit wird festgestellt und die Versuchsergebnisse werden zu einer Arbeitshypothese zusammengefaßt, die den Zusammenhang zwischen den elektrochemischen Eigenschaften und der Zusammensetzung der Lösungen aufzuzeigen versucht. Die Dioxanfällung wird einer Kritik unterworfen.

## Die Konstitution der Grignardschen Verbindungen auf Grund ihrer elektrolytischen Leitfähigkeit.

Das elektrochemische Verhalten der *Grignardschen* Lösungen bietet die Möglichkeit, Einblick in ihren bisher noch nicht völlig aufgeklärten komplexen Aufbau zu gewinnen. Von den Arbeiten, die sich mit ihren elektrochemischen Eigenschaften befassen<sup>1</sup>, sollen diejenigen einer kurzen Betrachtung unterzogen werden, die das elektrochemische Verhalten mit dem Aufbau der Lösungen in Beziehung bringen.

*P. Jolibois*<sup>2</sup> beobachtete 1912 die elektrolytische Leitfähigkeit ätherischer Methylmagnesiumjodidlösungen und stellte fest, daß sich bei der Elektrolyse an der Kathode Magnesium abscheidet. Er untersuchte auch ihre chemische Zersetzung und kam zu dem Schluß, daß in den Lösungen zwei ungleichwertige Magnesiumverbindungen vorhanden sein müssen. Danach stellte er die Formel

<sup>1</sup> *F. Runge*, Organometallverbindungen, S. 196ff. Wissenschaftl. Verlagsbuchhandlung, Stuttgart (1944).

<sup>2</sup> *P. Jolibois*, C. r. acad. sci., Paris 155, 353 (1912).



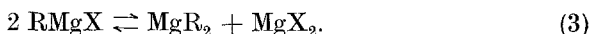
auf. Aber erst 1934 formulierte *V. W. Evans*<sup>3</sup> ein Gleichgewicht, in dem der Bildung von Ionen Rechnung getragen wird:



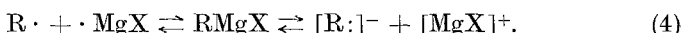
Er stellte dieses Gleichgewicht auf Grund der Elektrolyse von Alkylmagnesiumhalogeniden auf. Unabhängig von der Konzentration wird pro Faraday an der Kathode ein Äquivalent Magnesiummetall abgeschieden. Im Anodenraum reichert sich Magnesiumhalogenid an. An der Anode entstehen äquivalente Mengen freier Radikale, die sich zu stabilen Verbindungen umsetzen. So entsteht bei der Elektrolyse von Äthylmagnesiumbromid ein Gemisch von Äthan und Äthylen mit geringen Mengen von Wasserstoff.

*C. Duval*<sup>4</sup> gelang es bald darauf, das im Anion gebundene Magnesiumatom durch ein Zinkatom zu ersetzen.

Auf Grund der Dioxanfällung hatten schon 1929 *W. Schlenk* sen. und jun.<sup>5</sup> das bekannte Gleichgewicht aufgestellt:



Dieses Gleichgewicht macht drei Magnesiumverbindungen zur Beschreibung der Lösungen notwendig. Es ist nie gelungen, einen sicheren Beweis für dieses Gleichgewicht zu erbringen. Zur Darstellung des Reaktionsmechanismus macht man die vereinfachende Annahme, daß die Lösungen über  $\text{RMgX}$  reagieren, obwohl auch für diese Verbindung kein sicherer Beweis vorliegt. Die Lösungen verhalten sich dabei so, als ob einmal freie Ionen, das andere Mal freie Radikale vorhanden wären<sup>6</sup>:



Diese Radikale und Ionen treten aber nicht nur im „Reaktionsknäuel“ auf, sondern bilden — wenigstens teilweise — einen wesentlichen Bestandteil der Lösungen. Während der Nachweis freier Radikale nur in einzelnen Fällen gelingt, liegen in den meisten *Grignardschen* Lösungen freie Ionen vor. Es handelt sich dabei aber nicht um die einfachen Ionen, die Gl. (4) erwarten läßt, sondern es liegt ein komplexes Gemisch mehrerer Ionen

<sup>3</sup> *W. V. Evans*, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 654 (1934). — *W. V. Evans* und *E. Field*, *ibid.* **58**, 720 (1936). — *W. V. Evans* und *D. Braithwaite*, *ibid.* **61**, 898 (1939). — *W. V. Evans*, *D. Braithwaite* und *F. Field*, *ibid.* **62**, 534 (1940).

<sup>4</sup> *C. Duval*, C. r. acad. sci., Paris **202**, 1184 (1936). — *J. Decombe*, *ibid.* **206**, 1024 (1938).

<sup>5</sup> *W. Schlenk* und *W. Schlenk*, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 920 (1929); **64**, 734 (1931).

<sup>6</sup> *E. R. Alexander*, Principles of Ionic organic reactions, S. 188ff. John Wiley, New York (1950).

vor. *W. V. Evans*<sup>7</sup> nimmt z. B. auf Grund von eigenen Überführungsmessungen an, daß folgende einwertige Anionen vorliegen:

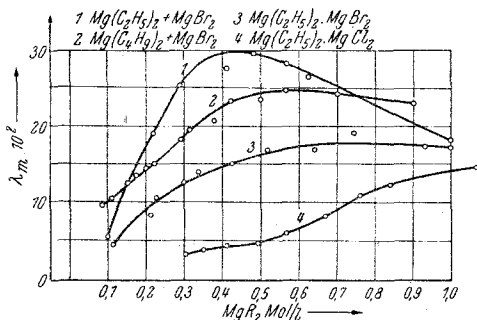
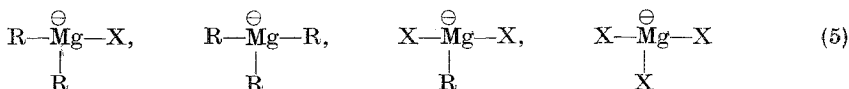


Abb. 1. Die Änderung der molaren Leitfähigkeit von Grignard-Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration bei Verdünnung mit Äther.

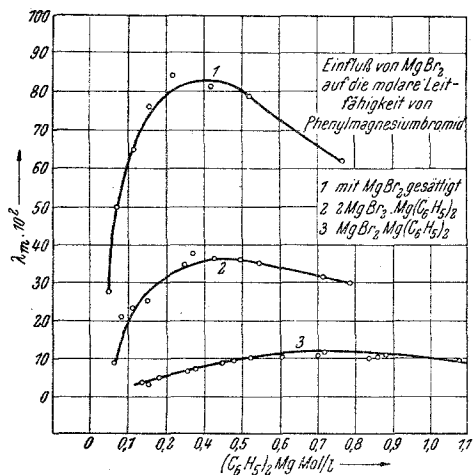


Abb. 2. Die Änderung der molaren Leitfähigkeit von Phenylmagnesiumbromid bei Zusatz von Magnesiumbromid.

Jede der drei Verbindungen, aus denen man sich nach (3) die Lösungen zusammengesetzt denken kann, also  $\text{MgX}_2$ ,  $\text{MgR}_2$  und  $\text{RMgX}$ , kann einerseits in Ionen zerfallen, andererseits als Akzeptor für diese Ionen wirken. Bei der Bildung derartiger Komplexe sind sämtliche Kombinationen möglich. Aus der Vielfalt der möglichen, die tatsächlich vorliegenden Ionen und Komplexe auszuwählen, ist aber nach *W. V. Evans* (l. c.) mit Hilfe elektrochemischer Methoden unmöglich.

Die elektrolytische Leitfähigkeit der Grignardschen Lösungen folgt keiner einfachen Gesetzmäßigkeit. Nach *M. V. Kondyrev*<sup>8</sup> durchläuft die Äquivalentleitfähigkeit von Äthylmagnesiumbromid und -jodidlösungen ein Maximum, das wie die Leitfähigkeit selbst stark temperaturabhängig ist. Der Temperaturkoeffizient ist negativ. *W. V. Evans* stellt dies auch für n-Propyl- und Phenylmagnesiumbromidlösungen fest<sup>9</sup>. Er erklärt das Leitfähigkeitsmaximum durch die Änderung

der Dielektrizitätskonstante mit steigender Konzentration und durch die höhere Viskosität der Lösungen. Dabei setzt sich die Leitfähigkeit an-

<sup>7</sup> *W. V. Evans*, J. Amer. Chem. Soc. 64, 2865 (1942).

<sup>8</sup> *V. W. Kondyrev*, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 459 (1925); 62, 1856 (1928).

<sup>9</sup> *W. V. Evans*, J. Amer. Chem. Soc. 55, 1474 (1933); 63, 2574 (1941).

nähernd zu gleichen Teilen aus den Einzelleitfähigkeiten der Ionen von  $MgR_2$ ,  $MgX_2$  und  $RMgX$  zusammen.

### 1. Darstellung der Lösungen.

Wir stellten die Lösungen in der üblichen Art her, indem wir Magnesium mit Äther überschichteten und das Alkylhalogenid in ätherischer Lösung zutropfen ließen. Die Reaktion wurde mit einer fertigen *Grignard*-Lösung, einem Körnchen Jod oder einem Tropfen Brom eingeleitet. Als Apparatur diente uns ein Rundkolben mit Rührwerk, Rückflußkühler und Tropftrichter. Alle Arbeiten wurden unter Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Diese Anordnung wurde auch zur Dioxanfällung benützt.

Dargestellt wurde Magnesiummethyljodid, Magnesiumäthylchlorid, -bromid und -jodid, Magnesiumpropylbromid, Magnesiumbutylbromid, Magnesiumphenylbromid und Magnesiumbenzylchlorid. Die erhaltenen *Grignard*-Lösungen waren nach dem Absetzen optisch klar. Zur Beschleunigung

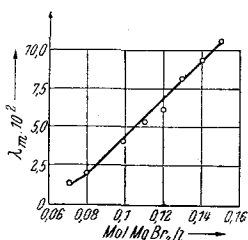


Abb. 3. Die molare Leitfähigkeit von Magnesiumbromid in Äther bei verschiedenen Konzentrationen.

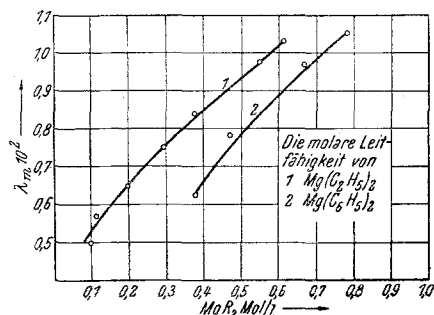


Abb. 4. Die molare Leitfähigkeit von Magnesiumdiäthyl und -phenyl.

gung dieses Vorganges wurden sie zentrifugiert. Bei Arylmagnesiumverbindungen war es nur mit Hilfe der Dioxanfällung möglich, optisch klare Lösungen zu erzielen.

Zur Analyse wurden 1 bis 10 cm der zu untersuchenden Lösung pipettiert und in 10 bis 25 cm 0,1 n Salpetersäure einlaufen gelassen<sup>10</sup>. Nachdem das ausgeschiedene Magnesiumhydroxyd vollständig gelöst war, wurde die überschüssige Salpetersäure mit 0,1 n Natronlauge gegen Phenolphthalein zurücktitriert. Den Säureverbrauch haben wir als Maß für den aktiven Teil der Lösungen als  $MgR_2$ -Konzentration angenommen. Die Magnesiumhalogenidkonzentration wurde in derselben Lösung mit 0,1 n bzw. 0,01 n Silbernitratlösung gegen Kaliumchromat bestimmt.

Zur Messung der Leitfähigkeit benützten wir ein Philoskop G M 4140. Die Messungen wurden bei 1000 Hz und 2 V durchgeführt. Als Leitfähigkeitsgefäß diente eine Durchflußzelle mit 23 cm Volumen und einer Gefäßkonstante  $C = 0,0492$  [ $cm^{-1}$ ] bzw. ein Meßgefäß von 50 cm Inhalt und einer Gefäßkonstante  $C$  von  $0,1430$  [ $cm^{-1}$ ]. Die gereinigten *Grignard*-Lösungen wurden in der Kälte aufbewahrt und nach Bedarf unter Stickstoff abgefüllt, die Messungen selbst in einem Ultrathermostaten ausgeführt.

<sup>10</sup> J. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. IV, S. 794. Georg Thieme Verlag, Leipzig (1924).

## 2. Verdünnungsmeßreihen.

Eine gegebene Lösung wurde durch Zusatz von frisch destilliertem Äther laufend verdünnt, jeweils die Konzentration bestimmt und die Leitfähigkeit gemessen.

Mißt man die Leitfähigkeit einer Mischung von Magnesiumdialkyl bzw. -aryl und Magnesiumbromid, die im Verhältnis 1:1 steht, bei steigender Verdünnung, so zeigt sich, daß sich diese Lösungen anders als normale *Grignard*-Lösungen verhalten.

Die Abb. 1 zeigt die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration für einige *Grignard*-Lösungen. Kurve 1 stellt den Verlauf für ein Gemisch von Magnesiumbromid und Magnesiumdiäthyl dar. Kurve 3 wurde für eine aus Äthylbromid und Magnesium gewonnene Lösung erhalten. Kurve 2 wurde für ein Gemisch von Magnesiumdibutyl und Magnesiumbromid bestimmt und verläuft gegenüber der bei Äthylmagnesiumchlorid erhaltenen Kurve 4 wesentlich steiler.

Die allgemeine Aussage, daß die Äquivalentleitfähigkeit *Grignard*scher Lösungen ein Maximum durchläuft, ist in jedem Falle gegeben. Bei Lösungen, die durch Mischung von Magnesiumdialkyl bzw. -aryl und Magnesiumbromid hergestellt sind, ist dieses Maximum aber ausgeprägter. Der Verlauf der Kurven für Äthylmagnesiumbromid und Butylmagnesiumbromid weist darauf hin, daß nur das prinzipielle Verhalten wiedergegeben, jedoch über die Art und Anzahl der Ionen und die Verschiebung der vorliegenden Gleichgewichte nichts ausgesagt werden kann. Es sei ausdrücklich bemerkt, daß zur Erzielung reproduzierbarer Ergebnisse große experimentelle Sorgfalt erforderlich ist.

Magnesiumbromid hat einen starken Einfluß auf den Verlauf der Leitfähigkeit. Wir haben darum *Grignard*-Lösungen mit Magnesiumbromid versetzt und das Verhalten dieser Mischungen bei verschiedenen Konzentrationen untersucht.

Eine aus Magnesium und Brombenzol hergestellte *Grignard*-Lösung, die nur schwach braun gefärbt war, wurde zunächst ohne Magnesiumbromidzusatz gemessen (Kurve 3), dann eine Lösung mit einem Verhältnis von Magnesiumbromid : Magnesiumdiphenyl = 2 : 1 (Kurve 2) und endlich eine mit Magnesiumbromid gesättigte Lösung (Kurve 1) verwendet. Das Verhalten dieser Lösungen ist aus Abb. 2 ersichtlich. Die Leitfähigkeit steigt von Kurve 3 zu Kurve 1 sehr stark an, das Maximum wird deutlicher und gleichzeitig gegen niedrigere Konzentrationen hin verschoben.

Magnesiumbromid ist in Äther nur wenig löslich; eine gesättigte Magnesiumbromidlösung enthält 0,15 Mol/l. In Gegenwart von Magnesiumdialkyl oder -aryl nimmt die Löslichkeit aber in Abhängigkeit von der Magnesiumdialkyl- oder -arylkonzentration zu. Die Lösungen von Magnesiumbromid haben eine Leitfähigkeit in der Größenordnung

der Grignardschen Lösungen gleicher Konzentration (Abb. 3). Die Leitfähigkeiten von Magnesiumdialkyl bzw. -aryl sind um eine Größenordnung kleiner (Abb. 4); diese Lösungen enthielten eine kleine Menge  $\text{MgBr}_2$ , einen Betrag von etwa 1% der Grignard-Verbindung. Bei noch geringeren Magnesiumbromidkonzentrationen dürfte die Leitfähigkeit noch weiter abfallen. Beide Abbildungen zeigen den für Assoziationskomplexe typischen anomalen Anstieg der molaren Leitfähigkeit mit der Konzentration. Die geringe Leitfähigkeit der Magnesiumdialkyle bzw. -aryle und die Löslichkeitserhöhung des Magnesiumbromids lassen

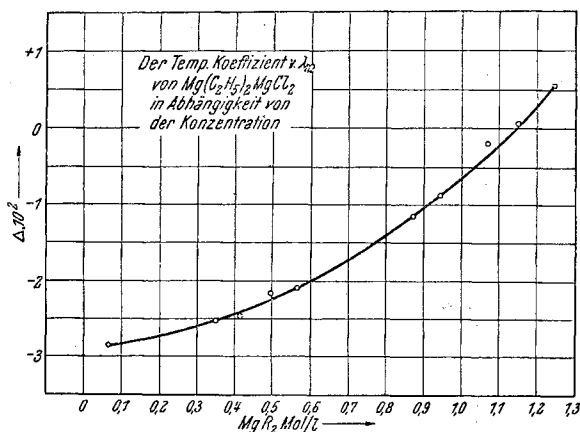


Abb. 5. Die Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten der molaren Leitfähigkeit einer Grignard-Lösung von deren Konzentration.

darauf schließen, daß in ihren Mischungen eine Wechselwirkung stattfindet, die zur Bildung neuer Ionen durch Assoziation führt. Verdünnung oder Temperaturerhöhung bewirken ihren Zerfall. Der Temperaturkoeffizient der molaren Leitfähigkeit ist von der Konzentration abhängig (Abb. 5). Er nimmt mit steigender Konzentration zu und wird für Äthylmagnesiumchlorid bei einer Konzentration über 1,1 Mol/l positiv.

### 3. Die Dioxanfällung.

Die Dioxanfällung gilt als eine Grundlage der Konstitutionsaufklärung Grignardscher Lösungen. Ihre Ergebnisse sind aber nicht als völlig gesichert anzusehen. Die Arbeiten *W. Schlenks* (l. c.) konnten in der Folge nicht bestätigt werden<sup>11</sup>. Vielmehr zeigt es sich, daß während der Fällung in den Lösungen noch weitgehende Veränderungen vor sich gehen können<sup>12</sup>. Als wir für unsere Arbeit die Dioxanfällung zur Her-

<sup>11</sup> C. R. Noller und D. C. Raney, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1749 (1940). — J. Decombe, C. r. acad. sci., Paris **213**, 179 (1941).

<sup>12</sup> C. R. Noller, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 1354 (1937).

stellung von Magnesiumdialkylen bzw. -arylen anwendeten, hatten wir die größten Schwierigkeiten zu überwinden. Die Fällungen waren voluminös und nur schwer zu handhaben. Allein durch Zentrifugieren läßt sich eine ausreichende Trennung erreichen.

Es wurde mit reinem trockenem Dioxan, das wir unter Rühren langsam in die *Grignard*-Lösung eintropfen ließen, gearbeitet. Die Fällung ist von einer starken Wärmetönung begleitet, die zum Aufkochen der Lösung führt. Sie ist nur bis zu einer Konzentration von 0,8 Mol/l  $MgR_2$  durchführbar. Bei höheren Konzentrationen wird Magnesiumdialkyl bzw. -aryl mitgefällt. Ebenso wichtig ist die Geschwindigkeit des Zusatzes. Für 200 ccm 0,8 m Lösung wendeten wir

etwa 5 Stdn. auf. Bei rascherem Zusatz wurde ebenfalls Magnesiumdialkyl bzw. -aryl mit ausgefällt.

Viel leichter sind die Dioxanfällungen in Petroläther, Benzin oder Benzol durchzuführen. Die Lösungen sind weniger empfindlich gegen Zersetzung, die Fällung läßt sich rascher durchführen, und man erhält in der Hitze kristalline Niederschläge. Die Leitfähigkeit derartiger Lösungen ist zwar wesentlich geringer als die Leitfähigkeit rein ätherischer Lösungen, doch ist ihr Verhalten grundsätzlich den rein ätherischen Lösungen gleich.

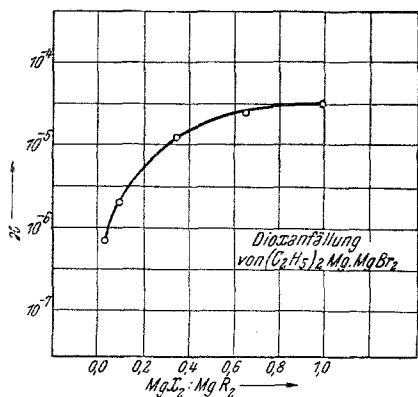


Abb. 6. Die Änderung der spezifischen Leitfähigkeit einer *Grignard*-Lösung bei der Dioxanfällung in Abhängigkeit von der Magnesiumhalogenidkonzentration.

Als wir bereits bei der Herstellung von Äthylmagnesiumchlorid Benzin verwendeten, fiel uns auf, daß der Chloridgehalt bei geringerem Ätherzusatz ebenfalls sank. Eine chloridfreie Lösung läßt sich aber nicht herstellen; vielmehr sinkt die Ausbeute an Magnesiumdiäthyl ebenfalls ab. Bei einem Chloridgehalt von 0,15 Mol/l  $MgCl_2$  — entsprechend einem Verhältnis  $MgCl_2 : MgR_2 = 0,35$  — beträgt die Ausbeute nur mehr 55% und sinkt rasch weiter ab. Bei Ätherzusatz geht der gesamte entstandene Niederschlag unter Erwärmung in Lösung.

Überraschend war bei diesen Fällungen, daß sich die Konzentration des aktiven Teiles der Lösungen, also die Magnesiumdialkylkonzentration, in Chlorid- und Bromidlösungen nicht verändert. Wir haben dies beim Magnesiumäthylchlorid und -bromid, Magnesiumpropylbromid, Magnesiumbutylbromid und Magnesiumphenylbromid beobachtet. Bei Jodiden konnten wir diese Konzentrationskonstanz nicht feststellen. Wahrscheinlich liegen in Jodidlösungen stabilere Komplexe vor, die

zu ihrer Fällung andere Reaktionsbedingungen erfordern. Bei Bromiden und Chloriden konnten wir aus der mit Benzin verdünnten Lösung nach der Dioxanfällung eine unlösliche Magnesiumhalogenid-Dioxanverbindung isolieren, die frei von Magnesiumdialkyl war. Die Leitfähigkeit sinkt mit abnehmender Magnesiumhalogenidkonzentration rasch ab (Abb. 6). Die Leitfähigkeitswerte stellen sich aber nicht sofort ein. Unmittelbar nach dem Dioxanzusatz steigt der Widerstand stark an, nimmt aber beim Schütteln oder Rühren wieder langsam ab.

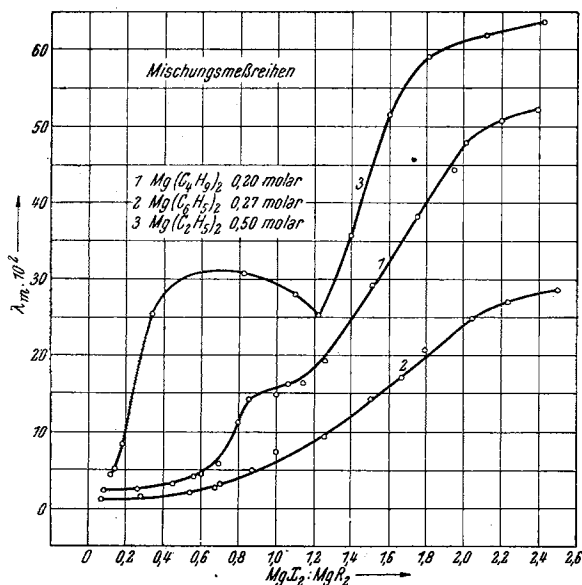


Abb. 7. Die molare Leitfähigkeit von Grignard-Lösungen bei Mischung mit Magnesiumhalogenid in verschiedenen Verhältnissen.

#### 4. Mischungsmeßreihen.

Setzt man ätherischen Magnesiumdialkyl- oder -aryllösungen Magnesiumhalogenid zu, so steigt die Leitfähigkeit wieder an. Jede Wechselwirkung zwischen Magnesiumbromid und Magnesiumdialkyl oder -aryl unter Ausbildung ganz bestimmter Ionen muß sich in einer Unstetigkeit des Leitfähigkeitsverlaufes ausdrücken. Wir haben diese Meßreihen für Magnesiumdiäthyl-, -propyl-, -butyl-, -phenyl- und -benzyl durchgeföhrt. Die Abb. 7 und 8 zeigen den Verlauf. In den aliphatischen Grignard-Lösungen, vor allem in Magnesiumäthyl- und -propyllösungen sind deutlich 2 Stufen ausgeprägt. Die erste Stufe bei einem Verhältnis von  $MgR_2 : MgX_2 = 1 : 1$ , die zweite Stufe bei dem Verhältnis 1 : 2. Von da ab bleibt die Leitfähigkeit bis zur Sättigung mit  $MgBr_2$  annähernd konstant. Die Lösungen sind zum Teil bereits mit  $MgBr_2$  übersättigt.



Die aromatischen *Grignard*-Lösungen zeigen aber nur eine Stufe bei einem Verhältnis  $\text{MgR}_2 : \text{MgX}_2 = 1 : 2$ . Es ist uns gelungen, eine Verbindung  $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2 \text{MgBr}_2$  in tetragonalen Kristallen zu erhalten, die wir auf Grund der Mischungsmeßreihen vermutet haben. Eine ähnliche Verbindung dürfte *T. R. Beyer*<sup>13</sup> erhalten haben. Er schrieb ihr die Formel  $2 \text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} \cdot \text{MgBr}_2 \cdot 6 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  zu.

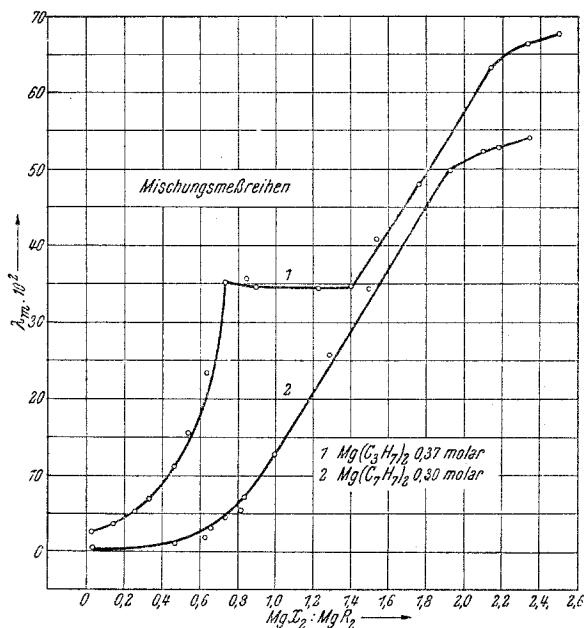


Abb. 8. Die molare Leitfähigkeit von *Grignard*-Lösungen bei Mischung mit Magnesiumhalogenid in verschiedenen Verhältnissen.

### Diskussion der Versuchsergebnisse.

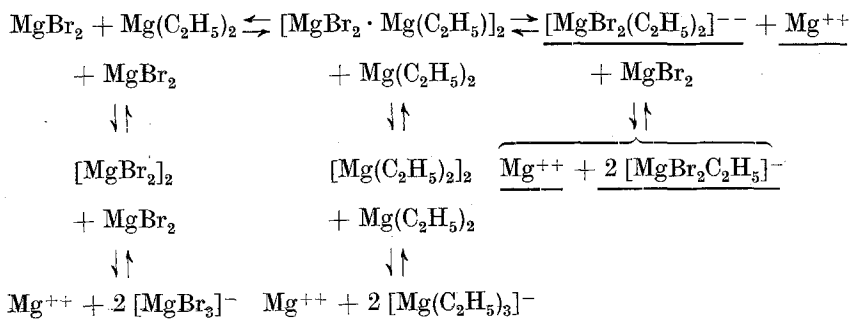
Die Dioxanfällung gibt entgegen den geltenden Anschauungen kein eindeutiges Bild von der Konstitution der *Grignardschen* Lösungen. Es ist prinzipiell unmöglich, mit Hilfe dieser Reaktion den ionalen Charakter der Lösungen zu erfassen. Sie ergibt aber auch kein Bild über die molekulare Zusammensetzung. Sie erfäßt weder die sicher vorhandenen dimeren Komplexe<sup>14</sup>, noch kann sie einen sicheren Beweis für die Gegenwart einer gemischten magnesiumorganischen Verbindung  $\text{RMgX}$  erbringen, da bei der Dioxanfällung von Bromid- und Chloridlösungen keine Konzentrationsänderung stattfindet, die die Annahme dieser Verbindung notwendig machen würde. Bei diesen Lösungen sind demnach

<sup>13</sup> *T. R. Beyer*, *Kimya Annali* **2**, Nr. 14, 3 (1938); **2**, Nr. 15, 1 (1937); ref. Chem. Zbl. 1939 I, 1538/39.

<sup>14</sup> *W. Zeil*, *Z. Elektrochem.* **56**, 789 (1952).

nur zwei Verbindungen zur Beschreibung einer *Grignard*-Lösung notwendig, nämlich Magnesiumdialkyl und Magnesiumdihalogenid. Diese Verbindungen reichen aus, sämtliche Eigenschaften der *Grignard*-Lösungen zu erklären. Sie liegen aber nur zum Teil als solche vor, bilden vielmehr die verschiedensten Ionen bzw. Komplexe, die eine volle Aufklärung der Konstitution der Lösungen wesentlich erschweren.

Da wir in Jodidlösungen bei der Dioxanfällung keine Konzentrationskonstanz erreichen konnten, ist es nicht möglich, diese Vereinfachung ganz allgemein zu fordern, so sehr dies auch im Sinne einer möglichst klaren Darstellung zu wünschen wäre. Wir beschränken uns darum hier bewußt auf eine Darstellung eines Gemisches aus Magnesiumbromid und Magnesiumdialkyl. Inwieweit diese Verhältnisse in normalen *Grignard*-Lösungen vorliegen und auch auf Jodidlösungen angewendet werden können, muß offen bleiben. Im folgenden Schema sind die gebildeten Ionen unterstrichen:



$\text{MgBr}_2$  und  $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  sind in ihren Lösungen zu Dimeren assoziiert, die in Ionen zerfallen können. Bringt man  $\text{MgBr}_2$  mit  $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  zusammen, so entsteht ebenfalls ein Assoziationskomplex, der auch in Ionen zerfallen kann (Zeile I des Schemas!). Möglichkeiten für weitere Ionenbildungen zeigen die vertikalen Reaktionen des Schemas. In unserem Schema haben wir den Einfluß des Äthers unberücksichtigt gelassen, da wir darüber keine Aussage machen können und das Bild nur unnötig komplizieren würden. Die Gleichgewichte verschieben sich mit steigender Konzentration zunächst zu stärkerer Ionenbildung, die Dielektrizitätskonstante ändert sich, die Viskosität steigt an. Daraus kann man das anomale Verhalten der Leitfähigkeit (Maximum) in Abhängigkeit von der Konzentration verstehen. Diese Anomalität gibt eine Stütze für die Annahme, daß die Ionen durch Assoziation entstehen. Auf Grund der Diskontinuität der Mischungsmeßreihen glauben wir uns zu der Annahme berechtigt, daß in den Lösungen vorzugsweise bestimmte Ionenarten vorliegen. Während sich bei den Arylverbindungen keine sichere Aussage machen läßt, ist bei den Alkylverbindungen, vor

allem beim Magnesiumdiäthyl, die Annahme von zwei Ionenarten ausreichend. Mit wachsender Kettenlänge wird die Stufe bei dem Verhältnis  $\text{MgR}_2 : \text{MgX}_2 = 1 : 1$  undeutlicher (Abb. 7 und 8). Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß  $\text{MgBr}_2$  Alkylreste mit steigender Kettenlänge weniger stark binden kann. Dies müßte sich in einer bevorzugten Bildung der Ionen  $[\text{MgX}_2\text{R}]^-$  auswirken, wahrscheinlich wird dieses Ion auch in Arylmagnesiumlösungen bevorzugt gebildet.

Das hier vorgeschlagene Gleichungssystem stellt eine Erweiterung der Auffassung von *P. Jolibois* dar, der schon 1912 die dimere Form für die magnesiumorganischen Verbindungen vorgeschlagen hatte. Ähnliche Gleichungen wurden auch von *W. V. Evans* und *C. Duval* aufgestellt.

Die weiteren Reaktionsprodukte der *Grignardschen* Lösungen mit Estern, Ketonen, Metallsalzen usw. bilden ebenfalls Ionen. Es wird auf dem Wege der Leitfähigkeitsmessung möglich sein, weitgehenden Einblick in das komplexe Reaktionsgeschehen zu gewinnen.

Versuche, freie Magnesiumionen auf polarographischem Wege zu erfassen und Komplexbildungen durch *Raman*-Aufnahmen nachzuweisen, blieben erfolglos. Die Leitfähigkeitsuntersuchung an *Grignardschen* Lösungen und deren Reaktionsprodukten scheint auf relativ einfachem Wege brauchbare Beiträge zu einer Konstitutionsaufklärung dieser Verbindungen liefern zu können.