

Die Leitfähigkeiten quartärer Ammoniumbromide in Benzoylbromid

Von

V. Gutmann und K. Utvary

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen
Hochschule Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 13. Oktober 1958)

Es wird über Leitfähigkeitsmessungen an verdünnten Lösungen von Tetra-n-propyl-, Tetra-n-butyl-, Trimethylcetyl-ammoniumbromid und Cetylpyridiniumbromid in wasserfreiem Benzoylbromid bei 25° C berichtet.

Nachdem Vorversuche gezeigt hatten, daß verschiedene tetraalkylierte Ammoniumbromide in Benzoylbromid elektrisch leitende Lösungen geben, wurden die Leitfähigkeiten ihrer stark verdünnten Lösungen gemessen und daraus die Dissoziationskonstanten ermittelt. Tab. 1 gibt einen Überblick über die aufgefundenen Löslichkeitsverhältnisse.

Tabelle 1. Löslichkeit einiger Bromide in Benzoylbromid bei Zimmertemperatur

Salz	Löslichkeit
Ammoniumbromid	unlöslich
Tetramethylammoniumbromid	unlöslich
Tetraäthylammoniumbromid	(< $1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l)
Tetrapropylammoniumbromid	(~ 0,1 Mol/l)
Tetrabutylammoniumbromid	(~ 1,0 Mol/l)
Trimethylcetylammoniumbromid	(~ 1,0 Mol/l)
Cetylpyridiniumbromid	(~ 1,0 Mol/l)

Leitfähigkeitsmessungen an den gut löslichen Salzen in Benzoylbromid zeigten, daß diese relativ stark elektrolytisch dissoziiert sind,

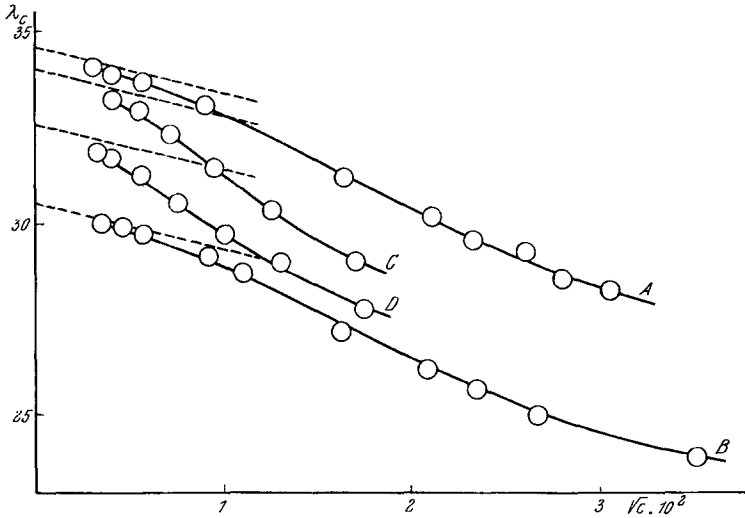


Abb. 1. Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeiten von \sqrt{c} für Tetraalkylammoniumbromide in Benzoylbromid bei 25°
 A: $(C_3H_7)_4NBr$, B: $(C_4H_9)_4NBr$, C: $[(CH_3)_3(C_{16}H_{33})]NBr$, D: $(C_{16}H_{33})(C_7H_5N)Br$

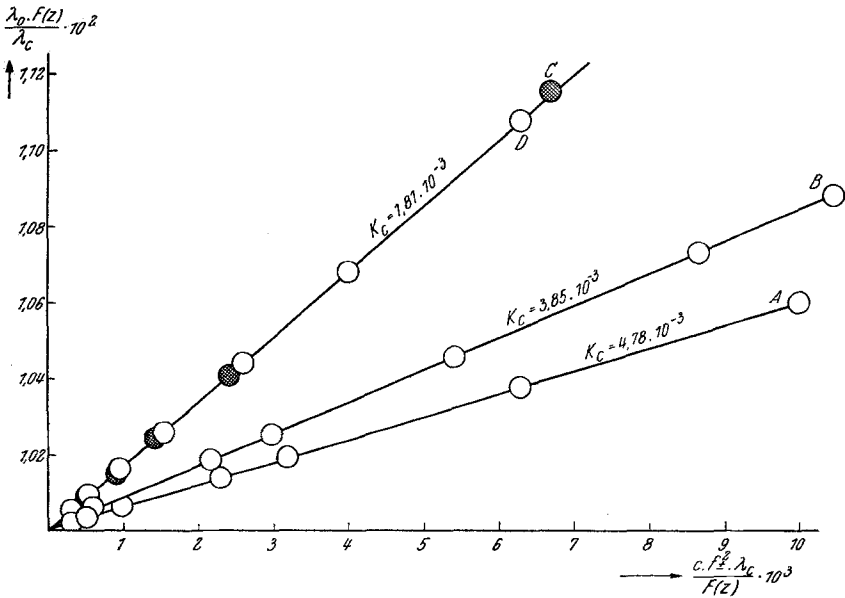


Abb. 2. Leitfähigkeitsfunktionen nach Fuoss und Kraus für Tetraalkylammoniumbromide in Benzoylbromid bei 25°
 A: $(C_3H_7)_4NBr$, B: $(C_4H_9)_4NBr$, C: $[(CH_3)_3(C_{16}H_{33})]NBr$, D: $(C_{16}H_{33})(C_7H_5N)Br$

wodurch die vor kurzem geäußerte Vermutung, Benzoylbromid sei ein ionisierendes Lösungsmittel¹, bestätigt ist. Von den symmetrischen Verbindungen wurden Tetra-n-propyl- und Tetra-n-butylammoniumbromid untersucht. Um den Einfluß der Symmetrie des gelösten Ions auf die Leitfähigkeit kennenzulernen, wurden die Äquivalentleitfähigkeiten von Trimethylcetylammmonium- und Cetylpyridiniumbromid bestimmt.

Die Untersuchung zeigte, daß alle vier Salze von den Grenzesetzen der Leitfähigkeit abweichen. Bei den symmetrischen Verbindungen ist das *Kohlrauschsche* Quadratwurzelgesetz oberhalb einer Konzentration von $1,2 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter nicht mehr erfüllt. Bei geringeren Konzentrationen haben die Kurven den nach *Fuoss* und *Kraus*² für Elektrolytlösungen in Medien geringer Dielektrizitätskonstante erwarteten Verlauf. Die experimentellen Grenzneigungen sind in allen Fällen größer als die theoretisch errechneten. Die Grenzleitfähigkeiten und Dissoziationskonstanten wurden nach der Methode von *Fuoss* und *Kraus*² bestimmt.

Die Salze mit langen Seitenketten weichen stärker und schon bei geringeren Konzentrationen vom Quadratwurzelgesetz ab (Abb. 1). Aus Tab. 2 ist zu ersehen, daß sie im Sinne der *Bjerrumschen* Assoziations-theorie stärker als die symmetrischen Salze assoziiert sind. Beim Ersatz des Trimethylamins gegen Pyridin (aliphatisch-heterocyclisch) ist keine Änderung im Gange der Leitfähigkeit festzustellen (Abb. 1).

Tabelle 2. Grenzleitfähigkeiten und Dissoziationskonstanten von Tetra-n-propylammonium-, Tetra-n-butylammonium-, Trimethylcetylammmonium- und Cetylpyridiniumbromid in Benzoylbromid bei 25° C

Salz	λ_0	$(K_c \cdot 10^3)_{c=0}$
Pr ₄ NBr	34,51	4,78
Bu ₄ NBr	30,47	3,85
Me ₃ CetNBr	33,92	1,81
CetPyridiniumBr	32,25	1,81

In Abb. 2 sind die mit λ_0 multiplizierten Leitfähigkeitsfunktionen von *Fuoss* und *Kraus*

$$\frac{F(z)}{\lambda_c} = \frac{1}{K_c \cdot \lambda_0^2} \cdot \frac{C \cdot f_{\pm}^2 \cdot \lambda_c}{F(z)} + \frac{1}{\lambda_0}$$

für alle vier Salze aufgetragen. Die in den folgenden Tabellen angeführten K_c -Werte wurden aus den $(K_c)_{c=0}$ -Werten auf Grund der Beziehung

$$(K_c)_{c=0} = K_c \cdot f_{\pm}^2$$

erhalten.

¹ V. Gutmann und K. Utvary, Mh. Chem. **89**, 186 (1958).

² R. M. Fuoss und C. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 476 (1933); **57**, 488 (1935); Trans. Farad. Soc. [London] **32**, 594 (1936).

Tabelle 3. Äquivalentleitfähigkeiten, Dissoziationsgrade, mittlere Aktivitätskoeffizienten und Dissoziationskonstanten von Tetrapropylammoniumbromid in Benzoylbromid bei 25° in Abhängigkeit von der Konzentration

$c \cdot 10^4$ Mol/Liter	λ_c	α	f_{\pm}	$K_c \cdot 10^3$
0,090	34,12	0,9977	0,9971	4,82
0,160	33,98	0,9964	0,9662	5,12
0,314	33,80	0,9940	0,9529	5,26
0,810	33,10	0,9865	0,9258	5,58
1,145	32,70	0,9805	0,9126	5,74
2,689	31,28	0,9551	0,8708	6,38
4,410	30,10	0,9333	0,8393	6,79
5,382	29,60	0,9250	0,8247	7,03
6,708	29,05	0,9164	0,8073	7,33
7,840	28,70	0,9120	0,7938	7,59
9,303	28,30	0,9071	0,7780	7,90

Tabelle 4. Äquivalentleitfähigkeiten, Dissoziationsgrade, mittlere Aktivitätskoeffizienten und Dissoziationskonstanten von Tetrabutylammoniumbromid in Benzoylbromid bei 25° in Abhängigkeit von der Konzentration

$c \cdot 10^4$ Mol/Liter	λ_c	α	f_{\pm}	$K_c \cdot 10^3$
0,116	30,05	0,9970	0,9711	4,09
0,212	29,90	0,9952	0,9611	4,17
0,846	29,20	0,9835	0,9210	4,52
1,210	28,70	0,9788	0,9103	4,63
2,394	27,45	0,9541	0,8722	5,03
4,326	26,30	0,9290	0,8411	5,42
5,523	25,65	0,9160	0,8234	5,66
7,290	25,00	0,9032	0,8012	5,99

Tabelle 5. Äquivalentleitfähigkeiten, Dissoziationsgrade, mittlere Aktivitätskoeffizienten und Dissoziationskonstanten von Trimethylcetylammmoniumbromid in Benzoylbromid bei 25° in Abhängigkeit von der Konzentration

$c \cdot 10^4$ Mol/Liter	λ_c	α	f_{\pm}	$K_c \cdot 10^3$
0,160	33,25	0,9913	0,9662	1,93
0,303	32,85	0,9844	0,9540	1,99
0,490	32,40	0,9759	0,9420	2,04
0,533	32,30	0,9738	0,9397	2,05
0,865	31,58	0,9584	0,9244	2,12
0,922	31,42	0,9547	0,9222	2,13
1,563	30,35	0,9310	0,9011	2,23
1,587	30,35	0,9312	0,9003	2,23
2,890	29,05	0,9041	0,8696	2,39

Tabelle 6. Äquivalentleitfähigkeiten, Dissoziationsgrade, mittlere Aktivitätskoeffizienten und Dissoziationskonstanten von Cetylpyridiniumbromid in Benzoylbromid bei 25° in Abhängigkeit von der Konzentration

$c \cdot 10^4$ Mol/Liter	λ_c	α	f_{\pm}	$K_c \cdot 10^3$
0,104	31,90	0,9922	0,9736	1,91
0,183	31,70	0,9855	0,9640	1,95
0,329	31,21	0,9740	0,9523	2,00
0,567	30,51	0,9582	0,9382	2,06
0,998	29,66	0,9385	0,9197	2,14
1,657	28,80	0,9198	0,8986	2,24
3,023	27,78	0,9000	0,8672	2,41

Experimenteller Teil

Die Verdünnungsreihen der Lösungen in Benzoylbromid wurden in der Abb. 3 gezeigten Apparatur vorgenommen.

Das reine Lösungsmittel wird im Vak. bei ca. 10 Torr über eine 35 cm-Widmer-Kolonne K in das Mischgefäß M_1 destilliert. Dieses hat 100 ml Inhalt und am Hals eine Graduierung für 3 ml (geteilt in 0,1 ml). Sobald rund 20 ml Benzoylbromid eindestilliert sind, wird die Destillation unterbrochen und über 2 trockener N_2 eingelassen. Dann werden M_1 und M_2 so gestellt, daß das Lösungsmittel von M_1 direkt in die Meßzelle Z (Zellkonstante $8,24 \cdot 10^{-2}$) fließen kann. Diese Zelle ist mit einem Thermostaten verbunden (Ultraprapid-Thermostat, Genauigkeit $\pm 0,1^\circ$). Nachdem Temperaturengleich eingetreten ist, wird die elektrische Leitfähigkeit gemessen und sodann Z entleert. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis das frisch destillierte Benzoylbromid einen Leitfähigkeitswert von $6 \cdot 10^{-8}$ rez. Ohm erreicht hat.

Erst dann werden 50 ml Lösungsmittel in M_1 eindestilliert. Unter einem schwachen N_2 -Überdruck in der Apparatur wird nun der seitliche Stopfen E an M_1 kurz entfernt und ein Rührstäbchen (in Glas eingeschmolzen) sowie die zu untersuchende Substanz (in einem kleinen Wägegläschen) eingeworfen.

Hierauf wird unter Rühren (Magnetrührer R) gelöst, die Apparatur wieder evakuiert und langsam Benzoylbromid in M_1 bis zu einer Marke zwischen 100,0 und 103,0 ml eindestilliert und noch ungefähr 10 Min. gerührt. Durch Schwenken von M_1 wird hierauf M_2 (20 ml Inhalt, am Hals eine Graduierung von 20,0 bis 23,0 ml, geteilt in 0,1 ml) gefüllt, das Volumen abgelesen und durch Schwenken von M_2 die Lösung in die Meßzelle Z gebracht. Während dort Temperaturengleich stattfindet, wird die Apparatur erneut evakuiert, frisches Lösungsmittel in M_1 hinzudestilliert, durch Rühren gemischt und mit dieser verdünnten Lösung M_2 gefüllt.

Nach der Widerstandsmessung der ersten Lösung (Philips Leitfähigkeitsbrücke GM 4249/01) wird diese durch Schwenken von Z in den anschließenden Kolben übergeführt, die Zelle mit der frischen Lösung aus M_2 ausgespült und erneut gefüllt, die Apparatur evakuiert, in M_1 frisches Benzoylbromid hinzudestilliert usw.

Benzoylbromid: Das Lösungsmittel wurde aus Benzoesäure und Phosphor-(III)-bromid dargestellt und durch wiederholte Destillation gereinigt³.

Tetraalkylammoniumbromide: Tetramethylammoniumbromid, Tetraäthylammoniumbromid und Tetrapropylammoniumbromid (dargestellt aus Tripropylamin und Propylbromid) wurden dreimal aus absol. Aceton umkristallisiert. Tetrabutylammoniumbromid (Fa. Fluka) wurde durch mehrmaliges

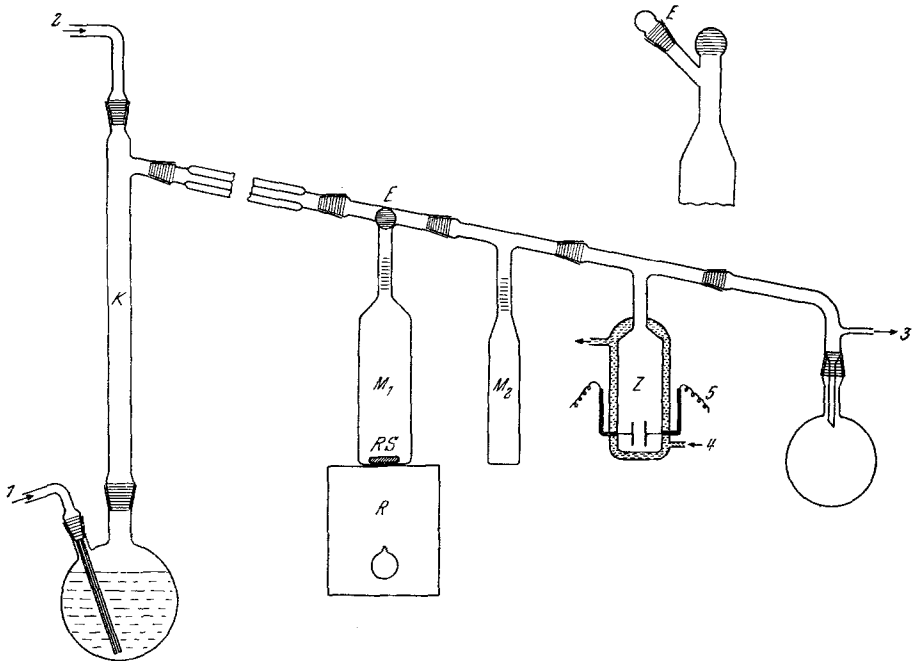


Abb. 3. Anordnung für Leitfähigkeitsmessungen in wasserfreiem Benzoylbromid. 1 und 2: über Hähne und Trockentürme zur N_2 -Quelle, 3: zum Vakuum, 4: zum Thermostat, 5: zur Meßbrücke, K: Widmer-Kolonne, M_1 : Mischgefäß, M_2 : Abmeßgefäß, R: Magnetrührer, RS: Rührstäbchen, E: seitl. Ansatz an M_1 zum Einbringen des zu lösenden Stoffes, Z: Leitfähigkeitszelle

Umkristallisieren aus einem Gemisch von absol. Äthylacetat und Petroläther gereinigt. Trimethylcetylammmoniumbromid und Cetylpyridiniumbromid (Fa. Fluka) wurden durch dreimaliges Umkristallisieren aus absol. Aceton gereinigt.

Da alle Substanzen hygroskopisch sind, wurden sie jeweils einen Tag vor der Messung mit Phosphorpentoxyd getrocknet und in einer Trockenkammer unter trockenem N_2 in kleine Wägegläschen gefüllt.

³ L. Claisen, Ber. dtsch. chem. Ges. **14**, 2473 (1881).