

# Über den Lösungszustand von Tetraalkylammonium-bromiden in Benzoylbromid

Von

**K. Utvary und V. Gutmann**

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

(Eingegangen am 13. August 1959)

Die Tetra-n-propyl- und Tetra-n-butylammonium-ionen zeigen in Benzoylbromid bei 25° C keine abnormalen Überföhrungszahlen und sind nicht solvatisiert.

Leitfähigkeitsmessungen in Benzoylbromid haben gezeigt, daß die gut löslichen quartären Ammoniumbromide starke Elektrolyte sind<sup>1</sup>. Da Überföhrungsmessungen in Benzoylbromid nicht vorliegen, wurden die Ionenbeweglichkeiten des Tetra-n-propylammonium-ions (= Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), Tetra-n-butylammonium-ions (= Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>) und des Bromid-ions indirekt nach der Methode von *Walden* und *Ulich*<sup>2, 3</sup> bestimmt. Diese Methode setzt die Gültigkeit der *Waldenschen* Regel

$$\Lambda_0 \cdot \eta_0 = \text{const.}$$

voraus. Da, wie im folgenden gezeigt wird, die *Waldensche* Regel für symmetrische Tetraalkylammonium-bromide in Benzoylbromid gilt, können *Stokesche* Radien  $R_{St}$  und Ionenbeweglichkeit  $l_0$  auf Grund der Beziehung

$$l_0 \cdot \eta_0 = 0,819 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{|z_i|}{R_{St}}$$

oder

$$\Lambda_0 \cdot \eta_0 = 0,819 \cdot 10^{-8} \sum_1^p \frac{|z_i|}{R_{St}}$$

berechnet werden.

<sup>1</sup> V. Gutmann und K. Utvary, Mh. Chem. **89**, 731 (1958).

<sup>2</sup> P. Walden, Z. anorg. Chem. **113**, 113 (1920).

<sup>3</sup> P. Walden und H. Ulich, Z. physik. Chem. **114**, 297 (1924).

Die *Walden*-produkte für  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  sind in einer Reihe von nicht-wäßrigen Lösungsmittelgemischen bestimmt worden (Tab. 1). Für  $\text{Bu}_4\text{NBr}$

Tabelle 1. *Walden*-produkte für  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  in verschiedenen nicht-wäßrigen Lösungsmittelgemischen bei 25° C

Lösungsmittel	Anzahl der Mischungen	$\Lambda_0 \cdot \eta_0$ (Mittelwert)	Literaturhinweis
Methanol—Nitromethan . . . . .	7	0,529	4
Methanol—Benzol . . . . .	2	0,511	4
Methanol—Methyläthylketon . . . . .	4	0,540	5
Nitrobenzol— $\text{CCl}_4$ . . . . .	1	0,542	6

in Benzoylbromid bei 25° C erhält man aus  $\eta_0 = 0,01798$  Poise<sup>7</sup> und  $\Lambda_0 = 30,45$ <sup>1</sup>

$$\Lambda_0 \cdot \eta_0 = 0,548$$

Die Grenzleitfähigkeit  $\Lambda_0$  von  $\text{Pr}_4\text{NBr}$  ist in nicht-wäßrigen Lösungsmitteln nicht bestimmt worden, kann aber aus den Beweglichkeiten der Ionen  $\text{Pr}_4\text{N}^+$  und  $\text{Br}^-$ , die für verschiedene Lösungsmittel bekannt sind, nach dem Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung

$$\Lambda_0 = l_0^+ + l_0^-$$

näherungsweise (die Genauigkeiten der Literaturwerte sind nicht bekannt) berechnet werden (Tab. 2).

Tabelle 2. Ionenbeweglichkeiten und *Walden*-produkte von  $\text{Pr}_4\text{N}^+$  und  $\text{Br}^-$  in nicht-wäßrigen Lösungsmitteln bei 25° und die daraus errechneten Werte von  $\Lambda_0$  und  $\Lambda_0\eta_0$

Lösungsmittel	Bromid-ion		Tetra-n-propylammonium-ion			
	$l_0^-$	$l_0^- \cdot \eta_0$	$l_0^+$	$l_0^+ \cdot \eta_0$	$\Lambda_0(\text{ber.})$	$\Lambda_0 \cdot \eta_0$
Methanol . . . . .	55,5 <sup>8</sup>	0,303	41,0 <sup>8</sup>	0,240	96,5	0,564
Äthanol . . . . .	25,8 <sup>8</sup>	0,285	20,5 <sup>8</sup>	0,226	46,3	0,550
Aceton . . . . .	113,0 <sup>9</sup>	0,426	78,3 <sup>9</sup>	0,240	186,7	0,574
Methyläthylketon . . . . .	76,4 <sup>9</sup>	0,288	60,3 <sup>9</sup>	0,227	136,7	0,517
Acetonitril . . . . .	95,7 <sup>8</sup>	0,334	68,2 <sup>8</sup>	0,238	163,9	0,572
Nitrobenzol . . . . .	17,3 <sup>9</sup>	0,318	14,8 <sup>9</sup>	0,275	32,1	0,594

Für  $\text{Pr}_4\text{NBr}$  in Benzoylbromid folgt mit  $\eta_0 = 0,01798$  Poise<sup>7</sup> und  $\Lambda_0 = 34,51$ <sup>1</sup>

$$\Lambda_0 \cdot \eta_0 = 0,621$$

<sup>4</sup> R. C. Miller und R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3076 (1953).

<sup>5</sup> F. M. Sacks und R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5172 (1953).

<sup>6</sup> H. Sadek und R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 5905 (1954).

<sup>7</sup> V. Gutmann und K. Utvary, Mh. Chem. **89**, 186 (1958).

<sup>8</sup> Landolt-Börnstein, Physikal.-Chem. Tabellen, 5. Aufl., 1. Erg.-Bd. (1927).

<sup>9</sup> J. D'Ans und E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Berlin 1943, 2141.

Demnach dürfte die *Waldenregel* für symmetrische Tetraalkylammoniumbromide in Benzoylbromid gültig sein.

Tabelle 3. Mittelwerte der Produkte  $l_0 \cdot \eta_0$  und der *Stokeschen* Radien von  $\text{Pr}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  und  $\text{Br}^-$  in verschiedenen Lösungsmitteln (Tab. 2) bei 25° C

Ion	$l_0 \cdot \eta_0$	$R_{St}$
$\text{Pr}_4\text{N}^+$ .....	0,231	3,47
$\text{Bu}_4\text{N}^+$ .....	0,194	4,30
$\text{Br}^-$ .....	0,372	2,59

Aus dem Mittelwert der Produkte  $l_0 \cdot \eta_0$  für das  $\text{Br}^-$  in verschiedenen Lösungsmitteln (Tab. 3) ergibt sich seine Ionenbeweglichkeit in Benzoylbromid zu 20,67. Die daraus berechneten Werte für  $\text{Pr}_4\text{N}^+$  und  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  sowie die *Stokeschen* Radien sind in Tab. 4 eingetragen.

Tabelle 4. Ionenbeweglichkeiten, *Waldenprodukte* und *Stokesche* Radien von  $\text{Pr}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  und  $\text{Br}^-$  in Benzoylbromid und  $\text{H}_2\text{O}$  bei 25° C

Ion	$l_0$	$(l_0 \cdot \eta_0)_{\text{PhCOBr}}$	$(R_{St})_{\text{PhCOBr}}$	$(R_{St})_{\text{H}_2\text{O}}$
$\text{Pr}_4\text{N}^+$ .....	13,85	0,249	3,30	3,88
$\text{Bu}_4\text{N}^+$ .....	9,80	0,176	4,75	4,76
$\text{Br}^-$ .....	20,67	0,372	2,19	1,96*

\* Berechnet nach *Pauling*

Die auf diese Weise für die untersuchten Ionen in Benzoylbromid ermittelten Größen sind in befriedigender Übereinstimmung mit den entsprechenden Werten in anderen Lösungsmitteln (Tab. 3). Sowohl die Radien der Ionen in Lösung (*Stokesche* Radien) als auch die Ionenbeweglichkeiten zeigen, daß die untersuchten Ionen in Benzoylbromid keine abnormalen Überführungszahlen haben. Aus dem Vergleich der *Stokeschen* Radien von  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Pr}_4\text{N}^+$  und  $\text{Br}^-$  in Wasser und Benzoylbromid folgt, daß diese Ionen auch in Benzoylbromid nicht solvatisiert sind.