

BULLETIN INTERNATIONAL  
DE L'ACADEMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE.

III. CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.

N° 1.

Janvier

1901.

**Sommaire:** 1. M. ST. TOŁŁOCZKO. Etudes expérimentales sur les propriétés cryoscopiques des dissolvants anorganiques.  
2. M. L. BRUNER. Etudes dynamiques sur la bromuration des corps de la série aromatique.  
3. PUBLICATIONS DE LA CLASSE.

Séance du lundi 7. Janvier 1901

PRÉSIDENCE DE M. A. WITKOWSKI.

1. Le Président présente le mémoire de M. ST. TOŁŁOCZKO: **Studia doświadczalne nad kryoskopijnemi własnościami nieorganicznych rozczynników.** (*Kryoskopische Untersuchungen in anorganischen Lösungsmitteln*). (*Etudes expérimentales sur les propriétés cryoscopiques des dissolvants anorganiques*)

In einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> über Antimontrichlorid in der Kryoskopie habe ich kurz die Resultate angegeben, die ich bei der Untersuchung dieses Lösungsmittels in Bezug auf sein Dissoziationsvermögen erhalten hatte. Ich fand nämlich, dass dieses anorganische Lösungsmittel eine nicht unbedeutende Jonisierungstendenz besitzt, wie es ihm auf Grund der Brühl'schen Hypothese<sup>2)</sup> zukommen sollte. Dies Ergebnis regte mich an, die Untersuchung auf einige andere anorganische Lösungsmittel derselben Klasse zu erweitern, und zwar in erster Linie auf  $\text{SbBr}_3$ ,  $\text{AsBr}_3$  und  $\text{SnBr}_4$ . Das Hauptziel der Untersuchung blieb daher dasselbe, da die Arbeit hauptsächlich das Jonisierungsvermögen dieser anorganischen Lösungsmittel bezweckte. Wie aus den unten angegebenen Tafeln zu ersehen ist, zeigen die gewonnenen Resultate sehr mannigfaltige Verhältnisse. Eine nähere Besprechung derselben führt zu dem Schlusse, dass die untersuchten Verbindungen im allgemeinen sehr

<sup>1)</sup> Rozpr. Akad. Umiej. w Krakowie 39, 103—108 (1899), auch Zeit. f. Ph. Chem. 30, 705—710.

<sup>2)</sup> Brühl. Zeit. f. Phys. Chem. 27, 319 (1898).



beschränkte Lösungs- und Jonisierungsmittel sind. Es hat sich auch ergeben, dass es in einigen, obwohl auch exceptionellen Fällen, wo man auf eine Dissociationserscheinung schliessen könnte, auf dem kryoskopischen Wege nicht zu entscheiden war, ob man es in Wirklichkeit mit einer Dissociation oder nur mit einer chemischen Reaction zu thun hat. Nur die vergleichenden Messungen der elektrischen Leitfähigkeit könnten hier die entsprechende Erklärung geben. Es wäre daher interessant, das Studium der genannten Solventien nach dieser Richtung hin zu erweitern. Die diesbezüglichen Untersuchungen habe ich noch nicht ausgeführt, hoffe dieselben aber bald aufzunehmen und mit den Resultaten der Messungen der Dielektricitätsconstante in einer kommenden Abhandlung zu veröffentlichen. Ich bitte daher die Herren Fachgenossen mir die nöthige Zeit zur Ausführung dieser Untersuchung überlassen zu wollen.

Als ich meine kryoskopischen Messungen bereits zum Abschluss gebracht<sup>1)</sup> hatte und mit den kalorimetrischen Untersuchungen der genannten Verbindungen mich beschäftigte, erschien (Oktober 1900) die interessante Abhandlung von Walden<sup>2)</sup>, der dasselbe Thema zum Gegenstand seiner eingehenden Untersuchung wählte, und zwar auch theilweise in der Reihe der anorganischen Lösungsmittel, von denen einige  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SnCl}_4$  etc. zu derselben Klasse gehören, wie die von mir studirten. — Auf Grund der ausgeführten Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit hat Walden gezeigt, dass der von Brühl vermuthete Zusammenhang zwischen der dissociierenden Kraft und der Zusammensetzung eines Lösungsmittels im Allgemeinen nicht stattfindet, und dass die Fälle, wo diese Relation zuzutreffen scheint, jeder Verallgemeinerung entbehren. Wie wir unten sehen werden, ist derselbe Schluss auch aus meinen kryoskopischen Versuchen zu ziehen. In den von mir untersuchten Solventien zeichnete sich nur  $\text{SbCl}_3$  als ein ausgeprägtes Jonisierungsmittel aus. Die übrigen Verbindungen zeigten entweder keine Jonisierungstendenz oder eine solche in sehr geringem Grade und zwar nur in exceptionellen Fällen, wo noch zu entscheiden ist, ob man es wirklich nur mit einer Dissociationserscheinung zu thun hat. Für das  $\text{SbCl}_3$  fand auch Walden dasselbe Resultat. Nach seinen

<sup>1)</sup> Pamiętnik IX Zjazdu Lekarzy i Przyrodników Polskich, str. 105, Juli 1900.

<sup>2)</sup> Walden: „Ueber einige anorganische Lösungs- und Jonisierungsmittel“. Zeit. f. Anor. Chem. 25, 210—226.

Messungen stellt sich dieses Lösungsmittel in Bezug auf sein Jonisierungsvermögen auch an die Spitze der von ihm studierten Solventien.

Wenn wir endlich diese Resultate mit den Ergebnissen, die andere Forscher <sup>1)</sup> an einigen anderen anorganischen Lösungsmitteln gewonnen haben, vergleichen, so ergibt es sich, dass in der Reihe der anorganischen Lösungsmittel, Wasser und flüssiges Ammoniak ausgenommen, nur den verhältnissmässig seltenen Solventien eine deutliche Jonisierungstendenz zukommt.

Der Plan und die Methode der Untersuchung, deren ich mich bei dieser Arbeit bediente, blieben im Wesentlichen dieselben, wie bei meinen oben erwähnten früheren Versuchen mit  $\text{SbCl}_3$ . Ich studierte zunächst die genannten Körper auf ihr Lösungsvermögen überhaupt. Es zeigte sich bald, dass die untersuchten Solventien gleich wie  $\text{SbCl}_3$  die verschiedenen organischen Verbindungen in hohem Grade zu lösen vermögen, nicht aber die anorganischen, von denen nur einige Salze der Halogenwasserstoffsäuren derselben Gruppe, wie das Lösungsmittel selbst, glatt und reichlich in die Lösung übergehen. Die Salze anderer Säuren, wie auch  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$  und dergleichen, die sonst zu den besten Elektrolyten gehören, lösten sich nicht. Dieses Resultat gestattete nicht, die aufgenommenen Versuche auf weitere Beispiele zu erstrecken, und engte den Rahmen dieser Untersuchung stark ein. — Es sei noch bemerkt, dass viele von den organischen Verbindungen nach der Auflösung eine charakteristische Färbung in der Lösung verursachten (Mesitylen, Phenanthren etc.).

Was die Ausführungen der Messungen selbst anbetrifft, so habe ich in dem von mir früher benutzten Apparate einige wesentliche Aenderungen vorgenommen, um die Genauigkeit der Resultate möglichst zu erhöhen. Demgemäss habe ich meine Aufmerksamkeit besonders auf die bei jeder genaueren kryoskopischen Messung massgebenden Einflüsse gelenkt: das Umrühren, die Ueberkältung und

<sup>1)</sup> In dieser Richtung sind bisher untersucht: flüssiges Ammoniak (Cades 1897, Schroeder 1898, Goodwin & Thomson, Franklin und Kraus 1900, Frenzel 1900); Schwefeldioxyd (Walden 1899);  $\text{SbCl}_3$  (Tołłoczko 1899);  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{BCl}_3$  (Walden 1900 l. c.),  $\text{SnBr}_4$  (Garelli 1898);  $\text{SbBr}_3$ ,  $\text{AsBr}_3$ ,  $\text{SnBr}_4$  (diese Abhandlung),  $\text{HNO}_2$  (Bouty),  $\text{N}_2\text{O}_4$  (Bruni und Berti 1900).

die Temperatur des Bades. Die beigelegte Figur zeigt die ganze Anordnung des zusammengestellten Apparates. Das Umrühren der gefrierenden Flüssigkeit geschah mittelst eines spiralförmigen Platinrührers, der mechanisch durch einen kleinen Heissluftmotor getrieben wurde. Die Geschwindigkeit betrug während eines Versuches unverändert ca. 200 Umdrehungen pro 1 Minute. Die Temperatur des Bades, die auch während eines Versuches constant blieb, wurde mit dem Sinken der Gefrieretemperatur um dieselbe Grösse vermindert, so dass die Umgebungstemperatur stets unter dem jedesmaligen Gefrierpunkte um die gleiche Anzahl von Graden ( $1^{\circ}$ – $3^{\circ}$ ) lag. Um auch den Einfluss der Ueberkältung möglichst zu eliminieren, liess ich die letztere immer denselben Betrag von ca.  $0.3^{\circ}$  C beibehalten, indem ich ein Kryställchen vom Lösungsmittel in das Gefriergefäss, falls es nöthig war, hineinbrachte. Um endlich die Flüssigkeit von der Einwirkung der Feuchtigkeit während der Ausführung des Versuches zu schützen, wurde durch den Apparat aus einem Gasometer trockene Luft in raschem Strome durchgeleitet. Unter Beibehaltung obiger Bedingungen betrug die Constanz der jedesmaligen Einstellung des beobachteten Gefrierpunktes mindestens  $0.01^{\circ}$ , was ich durch besondere Versuche oftmals constatieren konnte. Es sei noch bemerkt, dass die Dimensionen des Gefriergefässes im Vergleich zu der üblichen Form stark vergrössert waren. Die Länge des Gefässes betrug 15 cm, sein innerer Durchmesser  $3.5$  cm. In Bezug auf mehrere andere Einzelheiten sei auf die ausführliche Originalabhandlung verwiesen.

Alle zu den Versuchen benützten Präparate stammten von der Kahlbaum'schen Fabrik und dieselben wurden, falls es nöthig war, aufs Neue überdestilliert oder sonst entsprechend gereinigt. Die Präparate von  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SbBr}_3$  und  $\text{SnBr}_4$  wurden ebenfalls stets durch frische Fraktionierung gereinigt. Es zeigte sich dabei, dass die in der älteren Literatur angegebenen Daten der Siede- und Gefrierpunkte (Dammer's Handbuch) stark von den wirklichen divergieren. In der Tabelle IX befinden sich diesbezügliche Angaben.

Ich lasse jetzt das in der Tabelle zusammengestellte Versuchsmaterial folgen. Es bedeuten hier:

- m — die Gramme der gelösten Substanz,
- n — die Anzahl der Grammmolekeln, die auf 100 g des Lösungsmittels kommen,
- $t$ ,  $t_0$  — die Temperatur des Bades,



$t, t_0$  — die beobachtete Gefriertemperatur,  
 $\Delta t$  — die entsprechende Temperaturerniedrigung,  
 $g$  — die benutzte Menge des Lösungsmittels.

Tabelle I.  
 Antimonchlorür als Lösungsmittel.

m	n	$t'$	t	$\Delta t$	E
1. Kaliumchlorid.					
KCl, M=74.6		SbCl <sub>3</sub> , g=51.3 gr.			
		$t'_0 = 70.65^\circ \text{C}$	$t_0 = 5.83^\circ = 73.2^\circ \text{C}$		
0.0370	0.00097	69.9	5.55	0.28	286
0.1424	0.00372	69.7	4.92	0.91	244
0.3659	0.00956	68.4	3.78	2.05	214
0.7312	0.01910	66.4	2.25	3.58	187
0.9646	0.02520	65.4	1.34	4.49	178
1.1735	0.03066	64.9	0.64	5.19	169

2. Quecksilberchlorid.

HgCl <sub>2</sub> , M=271.2		SbCl <sub>3</sub> , g=49.0 gr			
		$t'_0 = 71.0^\circ \text{C}$ ,	$t_0 = 5.67^\circ = 73.1^\circ \text{C}$		
0.2175	0.00164	70.4	5.32	0.35	213
0.5009	0.00377	70.0	4.99	0.68	180
0.8018	0.00603	69.4	4.67	1.00	167
1.3284	0.01000	69.0	4.12	1.55	155

HgCl<sub>2</sub> löst sich in SbCl<sub>3</sub> sehr langsam und spärlich auf; bei der Concentration 3.8128 gr. pro 49.0 gr. Lösungsmittel wurde die Lösung gesättigt.

3. Arsenchlorür.

AsCl <sub>3</sub> , M=181.5		SbCl <sub>3</sub> , g=49.7 gr.			
		$t'_0 = 71.1^\circ \text{C}$	$t_0 = 6.18^\circ = 73.2^\circ \text{C}$		
0.2087	0.00231	70.4	5.77	0.41	177
0.6306	0.00699	70.1	5.11	1.07	153
1.2570	0.01393	69.4	4.22	1.96	140
2.3212	0.02573	67.6	2.77	3.41	133
3.5670	0.03972	66.4	1.33	4.85	132
4.4119	0.04891	65.4	0.245	5.935	120

m	n	t'	t	$\Delta t$	E
4. Arsenbromür.					
As Br <sub>3</sub> , M = 315		Sb Cl <sub>3</sub> , g = 52·0 gr.			
		$t'_0 = 70\cdot4^\circ\text{C}$	$t_0 = 6\cdot01^\circ = 73\cdot2^\circ\text{C}$		
0·9173	0·00560	69·6	4·52	1·48	266
1·7964	0·01096	67·9	3·15	2·86	262
3·0521	0·01864	66·1	1·28	4·73	254
3·5295	0·02154	65·1	0·48	5·53	256

5. Arsenjodür.					
As J <sub>3</sub> , M = 455·6		Sb Cl <sub>3</sub> , g = 44·6 gr			
		$t'_0 = 72\cdot25^\circ\text{C}$	$t_0 = 4\cdot515^\circ = 73\cdot16^\circ\text{C}$		
0·3493	0·00172	71·25	3·44	1·075	625
0·9522	0·00469	69·75	1·63	2·885	615
1·4805	0·00728	68·85	0·11 <sup>1)</sup> = 5·235 <sup>0</sup>	4·405	605
2·4549	0·01208	65·75	2·735	6·895	571
3·1963	0·01574	64·50	0·900	8·730	555

6. Antimonbromür.					
Sb Br <sub>3</sub> , M = 360		Sb Cl <sub>3</sub> , g = 48·3 gr.			
		$t'_0 = 70\cdot5^\circ\text{C}$	$t_0 = 4\cdot575^\circ = 73\cdot2^\circ\text{C}$		
0·6181	0·00356	69·0	4·13	0·445	125
2·2091	0·01270	68·0	3·06	1·515	120
3·2471	0·01868	67·5	2·38	2·195	117·5
4·4664	0·02569	67·0	1·66	2·915	113·5

7. Wismuthchlorid <sup>2)</sup> .					
Bi Cl <sub>3</sub> , M = 314		Sb Cl <sub>3</sub> , g = 51·3 gr.			
		$t'_0 = 70\cdot8^\circ\text{C}$	$t_0 = 3\cdot62^\circ = 72\cdot9^\circ\text{C}$		
0·2102	0·00130	71·0	4·04	+ 0·42	+ 333
0·5852	0·00363	72·0	5·12	+ 1·50	+ 413
0·8524	0·00529	72·5	5·85 = 1·82	+ 2·23	+ 421
1·4536	0·00902	74·5	4·13	+ 4·54	+ 503

<sup>1)</sup> Nach dem Erreichen des unteren Endes der Scala (0·11<sup>0</sup>) wurde der Anfangspunkt um 5·15<sup>0</sup> nach oben verschoben.

<sup>2)</sup> BiCl<sub>3</sub> löst sich in SbCl<sub>3</sub> langsam auf, schneller bei der erhöhten Temperatur.

m	n	t'	t	$\Delta t$	E
8. Zinnchlorid.					
SnCl <sub>4</sub> , M = 260·3			SbCl <sub>3</sub> , g = 47·5 gr.		
		t' <sub>0</sub> = 72·8° C	t <sub>0</sub> = 5·28° = 73·2° C		
0·3886	0·00315	72·0	4·94	0·34	108
0·6504	0·00526	71·8	4·74	0·54	108
2·0118	0·01628	70·2	3·53	1·75	107·5
3·2206	0·02606	69·0	2·59	2·69	103

9. Schwefel (oktaëdr.).					
S <sub>8</sub> , M = 256·48			SbCl <sub>3</sub> , g = 50·5 gr.		
		t' <sub>0</sub> = 71·0° C	t <sub>0</sub> = 5·215° = 73·0° C		
0·2081	0·00161	69·7	4·89	0·325	202
0·6773	0·00523	69·4	4·28	0·935	179
1·1840	0·00914	69·0	3·755	1·460	159
2·1592	0·01667	67·4	2·835	2·380	143
3·4142	0·02635	65·4	1·905	3·310	126
4·4780	0·03457	64·4	0·965	4·250	123

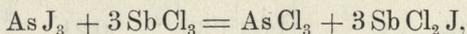
10. Jod.					
J <sub>2</sub> , M = 253·7			SbCl <sub>3</sub> , g = 49·6 gr.		
		t' <sub>0</sub> = 72·0° C	t <sub>0</sub> = 5·08° = 73·2° C		
0·3708	0·00295	70·0	4·525	0·555	188
0·9075	0·00721	68·4	3·815	1·265	175
1·6388	0·01302	68·0	2·950	2·130	164
2·8558	0·02270	67·4	2·030	3·050	135
3·8210	0·03037	66·4	1·340	3·740	123

Um die Uebersicht der gewonnenen Resultate zu erleichtern, fasse ich sie kurz in der Tabelle II zusammen. Kolumne 10<sup>5</sup>n enthält das 10<sup>5</sup>-fache der molecularen Concentration, unter E befinden sich die entsprechenden molecularen Depressionen.

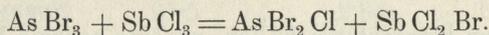
Tabelle II.

	• 10 <sup>5</sup> n in 10 <sup>3</sup> .100 gr. Sb Cl <sub>3</sub>	E = 184
K Cl	97 — 3066	286 — 169
Hg Cl <sub>2</sub>	164 — 1454	213 — 146
As Cl <sub>3</sub>	231 — 4891	177 — 120
As Br <sub>3</sub>	560 — 2154	266 — 256
As J <sub>3</sub>	172 — 1574	625 — 555
Sb Br <sub>3</sub>	356 — 2569	125 — 113
Bi Cl <sub>3</sub>	130 — 902	[+ 323] — [+ 503]
Sn Cl <sub>4</sub>	315 — 2606	108 — 103
S	161 — 3457	202 — 123
J	295 — 3037	188 — 123

Man sieht sofort, dass die Zahlen, welche den molecularen Depressionen entsprechen, sehr weitgehenden Schwankungen unterworfen sind. Am grössten sind diese Abweichungen von dem normalen Werthe 184 bei AsJ<sub>3</sub>, AsBr<sub>3</sub> und KCl. Dass wir es in dem letzten Falle mit einer ausgeprägten Dissociation zu thun haben, unterliegt keinem Zweifel, anders aber liegt die Sache bei AsJ<sub>3</sub> und AsBr<sub>3</sub>. Man kann hier ebenso gut auf eine chemische Reaction folgender Art schliessen:



bei welcher die Zahl der in der Lösung sich befindenden Molekeln anderer Art als diejenige des Lösungsmittels auf das Vierfache vergrössert wird, was eben der Grösse der molecularen Depression 625 nahe kommt. Dasselbe lässt sich auch im Falle AsBr<sub>3</sub> sagen nur wird hier die vermuthete Reaction auf der ersten Stufe der Substitution aufgehalten:



Diese Vermuthung gewinnt noch mehr an Wahrscheinlichkeit wenn wir die anderen vorliegenden Beispiele näher betrachten. Es ist nämlich sehr schwer zu begreifen, warum AsCl<sub>3</sub> und SbBr<sub>3</sub>, die derselben Klasse und derselben Art der Verbindung angehören, keine Vergrösserung der molecularen Depressionen aufweisen. Zu demselben Schlusse führten uns auch die Resultate, die sich bei den anderen untersuchten Lösungsmitteln ergeben haben. Wie wir unten

sehen werden, kommt dort dasselbe Verhalten nur in den Fällen zum Vorschein, wo eine chemische Reaction solcher Art nicht ausgeschlossen ist, in anderen Fällen aber nicht. Diese Erklärung der beobachteten Verhältnisse schliesst aber nicht aus, dass in denselben Fällen eine, wenn auch noch so geringfügige, Dissociation stattfinden kann. Darauf können wir aber vorläufig keine Antwort geben. Dazu sollen entsprechende Versuche mit der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit vorgenommen werden. — Aus dem Gesagten geht deutlich hervor, dass wir nur in den zwei ersten Fällen, bei KCl und  $\text{HgCl}_2$ , auf eine Dissociation unzweideutig schliessen können. Der Grad derselben lässt sich leicht berechnen, da uns die Art und die Zahl der entstandenen Ionen bekannt ist. Die entsprechende Rechnung für KCl enthält Tabelle III, wo ich auch zum Vergleiche unter (a) die Resultate meiner früheren Messung für denselben Stoff parallel angebe.

Tabelle III.

$10^5 n$ in $10.5 \cdot 100$ gr. $\text{SbCl}_3$	$\Delta t$	$\Delta t_0$	(a) $\gamma = \frac{\Delta t - \Delta t_0^*}{\Delta t_0}$	(b)
97	0.28	0.18		0.56
281	0.66	0.52	0.27	
372	0.91	0.68		0.34
714	1.59	1.30	0.21	
956	2.05	1.75		0.17
1585	3.29	2.91	0.13	
1910	3.58	3.51		0.02
2520	4.49	4.63	—	—

Ausser den betrachteten Fällen, wo eine enorme Vergrösserung der molecularen Depression stattfindet, sehen wir in der Tabelle II einige Beispiele, wo gerade das Entgegengesetzte, d. h. eine deutliche Verminderung der Depression zutrifft. Das sind die Fälle mit  $\text{SbBr}_3$  und  $\text{SnCl}_4$ . Es lässt sich leicht ersehen, dass wir es hier mit einer Vertheilung des gelösten Stoffes zwischen beiden Phasen des Lösungsmittels zu thun haben. Dafür spricht auch das beobachtete längere Verweilen (etwa 5—10 Minuten) des Thermometers auf seinem

höchsten Punkte beim Gefrieren im Vergleich zu dessen sonst üblichem Verhalten (1—3 Minuten)<sup>1)</sup> bei diesen Versuchen. Auf Grund der näheren theoretischen Betrachtungen<sup>2)</sup> könnte man sogar schliessen, dass der vertheilte Stoff in beiden Phasen denselben molecularen Zustand beibehält. Endlich finden wir noch in derselben Tabelle ein Beispiel, wo man statt einer Erniedrigung im Gegentheil eine Erhöhung des Gefrierpunktes beobachtet. Das ist der Fall mit  $\text{BiCl}_3$ . Wie bekannt, lässt sich dieses Verhalten theoretisch voraussehen und eindeutig erklären. Man hat es hier nämlich auch mit dem Uebergang des gelösten Stoffes in die feste Phase zu thun. Solche Beispiele sind schon bekannt<sup>3)</sup>, obwohl dieselben nicht zahlreich sind. Wir werden weiter unten noch einige solche anführen.

Die betrachtete Reihe der untersuchten Körper habe ich noch durch zwei Versuche mit Schwefel und Jod gelegentlich vergrössert. Es war interessant zu sehen, welche Moleculargrössen diesen Körpern in dem gelösten Zustande in  $\text{SbCl}_3$  angehören. Man sieht leicht, dass die beobachteten Erniedrigungen bei kleinen Concentrationen den molecularen Formeln  $\text{S}_8$  und  $\text{J}_2$  entsprechen. Dies ist, wie bekannt, das übliche Verhalten dieser Stoffe im gelösten Zustande<sup>4)</sup>.

Tabelle IV.

## Antimonbromür als Lösungsmittel.

m	n	t'	t	$\Delta t$	E
1. Dibenzyl					
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2$ , $M = 182$			$\text{SbBr}_3$ , $g = 70.2$ gr.		
		$t'_0 = 93.5^\circ \text{C}$	$t_0 = 4.655^\circ = 91.2^\circ \text{C}$		
0.2604	0.00904	92.5	4.11	0.54	265
0.6099	0.00477	92.0	3.41	1.244	261
0.8893	0.00697	91.5	2.84	1.815	260
1.3518	0.01056	90.0	1.875	2.780	263

<sup>1)</sup> Nernst, Theor. Chemie III Aufl. S. 169.

<sup>2)</sup> Rothmund, Zeit. f. Ph. Ch. 24, 705—723 (1897).

<sup>3)</sup> Nernst, Theor. Chemie III Aufl. S. 170 und 378, Antimon in Zinn und Wismuth, Silber in Cadmium,  $\beta$ -Naphthol in Naphthalin.

<sup>4)</sup> Z. B. fand Garelli für Jod in  $\text{SnBr}_4$  die Formel  $\text{J}_2$ . Gazz. Chim. Italiana 28, II (1898).

m	n	t'	t	$\Delta t$	E
2. Diphenylmethan					
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , M = 168			SbBr <sub>3</sub> , g = 69.0 gr.		
		t' = 91.0° C	t <sub>0</sub> = 5.38° = 94.2° C		
0.4357	0.00376	90.0	4.355	1.025	273
0.6514	0.00562	89.5	3.85	1.530	272
0.8656	0.00747	89.0	3.37	2.010	269
1.4949	0.01290	87.5	2.15	3.230	250

3. Benzophenon					
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CO, M = 182			SbBr <sub>3</sub> , g = 73 gr		
		t' = 93.5° C	t <sub>0</sub> = 4.455° = 94.2° C		
0.4118	0.00309	92.5	3.63	0.825	267
0.6575	0.00495	91.7	3.13	1.325	268

4. Arsenbromür					
AsBr <sub>3</sub> , M = 315			SbBr <sub>3</sub> , g = 65 gr.		
		t' = 91.5° C	t <sub>0</sub> = 5.435° = 94.2° C		
0.9415	0.00460	90.2	4.605	0.83	180
1.3500	0.00660	89.5	4.235	1.20	181
1.8534	0.00905	89.0	3.825	1.61	178
2.6373	0.01290	88.5	3.165	2.27	176
4.0251	0.01967	87.0	2.065	3.37	172
5.1000	0.02491	86.8	1.225	4.21	169

5. Arsenjodür					
AsJ <sub>3</sub> , M = 455.6			SbBr <sub>3</sub> , g = 70.0 gr.		
		t' = 93.5° C	t <sub>0</sub> = 4.65° = 94.2° C		
0.7473	0.00235	93.0	3.69	0.96	408
1.2395	0.00389	92.2	3.09	1.56	402
3.1959	0.01002	89.5	0.88 = 4.05	3.77	376
3.9042	0.01224	89.5	3.35	4.47	366
5.3726	0.01685	88.0	1.95	5.87	349

m	n	t'	t	$\Delta t$	E
6. Antimonchlorür					
Sb Cl <sub>3</sub> , M = 226.35		Sb Br <sub>3</sub> , g = 67.0 gr.			
		t' <sub>0</sub> = 91.5° C	t <sub>0</sub> = 3.21° = 94.2° C		
0.3270	0.00216	91.0	2.61	0.60	278
0.8080	0.00533	90.0	1.76	1.45	272
1.5830	0.01044	89.0	0.47	2.74	263

7. Wismuthbromid					
Bi Br <sub>3</sub> , M = 448.5		Sb Br <sub>3</sub> , g = 65.8 gr.			
		t' <sub>0</sub> = 91.2° C	t <sub>0</sub> = 4.98° = 94.2° C		
0.6475	0.00219	91.2	5.58	+ 0.60	+ 278
1.1414	0.00387	91.5	6.04 = 1.67	+ 1.06	+ 274
1.6743	0.00567	92.0	2.26	+ 1.65	+ 290

BiBr<sub>3</sub> löst sich in SbBr<sub>3</sub> sehr langsam auf, schneller in höherer Temperatur.

8. Zinnbromid					
Sn Br <sub>4</sub> , M = 438.34		Sb Br <sub>3</sub> , g = 68.0 gr.			
		t' <sub>0</sub> = 92.0° C	t <sub>0</sub> = 5.00° = 94.25° C		
0.3831	0.00128	92.0	4.69	0.31	242
0.9642	0.00323	91.5	4.28	0.72	221
1.7578	0.00590	91.0	3.73	1.27	215
3.2314	0.01083	89.5	2.71	2.29	212
5.0582	0.01697	88.0	1.52	3.48	205

Die ersten drei Versuche, die mit den organischen Verbindungen ausgeführt wurden, bezweckten die Bestimmung der normalen molecularen Erniedrigung. Sie gaben genügend übereinstimmende Resultate. Zu der Berechnung von E habe ich nur die den kleinen Concentrationen entsprechenden Zahlen berücksichtigt. Die folgende Tabelle V enthält die Uebersicht der mit anderen Beispielen gewonnenen Resultate:

(Siehe Seite 14)

Wir finden hier kein Beispiel, wo man unbedingt auf eine Dissociation schliessen müsste. Die enorme Vergrößerung von E bei AsJ<sub>3</sub> verdankt auch hier ihre Entstehung wahrscheinlich der chemischen Reaction zwischen den gelösten und Lösungsmittels-

Tabelle V.

	$10^5 n$ in $10^3 \cdot 100$ gr. $SbBr_3$	$E = 267$
$AsBr_3$	266 — 2491	177 — 169
$AsJ_3$	235 — 1685	408 — 349
$SbCl_3$	216 — 1044	278 — 263
$BiBr_3$	219 — 567	[+ 278] — [+ 290]
$SnBr_4$	128 — 1697	242 — 205

Molekeln.  $SbCl_3$  zeigt eine normale Depression, weil die kleine Erhöhung des Werthes 278 der Unsicherheit des Experimentes zuzuschreiben ist. Bei  $BiBr_3$  findet eine Erhöhung des Gefrierpunktes statt, die hier auch durch die Bildung einer festen Lösung zu deuten ist. Ebenso lässt sich die starke Verminderung von  $E$  bei  $AsBr_3$  auf dieselben Ursachen zurückführen.

Tabelle VI.

## Arsenbromür als Lösungsmittel.

m	n	t'	t	$\Delta t$	E
1. Brombenzol					
$C_6H_5Br$ , $M = 157$		$AsBr_3$ , $g = 53.5$ gr.			
		$t'_0 = 28.0^\circ C$	$t_0 = 4.81 = 31.0^\circ C$		
0.2939	0.00350	27.5	4.08	0.73	209
0.5878	0.00700	27.0	3.36	1.45	207
1.1737	0.01397	26.0	2.12	2.69	193
2. Diphenylmethan					
$(C_6H_5)_2CH_2$ , $M = 168$		$AsBr_3$ , $g = 54.0$ gr.			
		$t'_0 = 25.0^\circ C$	$t_0 = 4.80^\circ = 31.0^\circ C$		
0.2214	0.00244	24.7	4.29	0.51	209
0.4430	0.00488	24.2	3.82	0.98	201
0.7755	0.00854	23.5	3.07	1.73	202
0.9989	0.01101	23.2	2.63	2.17	197
1.5596	0.01730	22.5	1.63	3.17	188

m	n	t'	t	$\Delta t$	E
---	---	----	---	------------	---

## 3. Triphenylmethan

$(C_6H_5)_3CH$ ,  $M=244$   $AsBr_3$ ,  $g=53$  gr.

$$t'_0 = 26.0^\circ C \quad t_0 = 4.80^\circ = 31.0^\circ C$$

0.4996	0.00386	24.9	3.99	0.81	210
0.9524	0.00736	24.0	3.40	1.40	190 (?)
1.2249	0.00947	23.7	2.85	1.95	206
1.4467	0.01120	23.5	2.65	2.15	191
1.9211	0.01487	23.0	1.98	2.82	189

## 4. Benzophenon

$(C_6H_5)_2CO$ ,  $M=182$   $AsBr_3$ ,  $g=56.1$  gr

$$t'_0 = 26.0^\circ C \quad t_0 = 4.83^\circ = 31.0^\circ C$$

0.5545	0.00543	25.5	3.68	1.15	212
0.7101	0.00695	25.0	3.40	1.43	207
0.9185	0.00899	24.5	3.08	1.75	194
1.5285	0.01497	24.0	2.00	2.86	191

## 5. Arsenchlorür

$AsCl_3$ ,  $M=181.4$   $AsBr_3$ ,  $g=54.3$  gr.

$$t'_0 = 26.5^\circ C \quad t_0 = 4.80^\circ = 31.0^\circ C$$

0.3183	0.00323	25.5	4.00	0.80	247
0.6303	0.00640	25.0	3.29	1.51	236
1.3437	0.01364	23.5	1.79	3.01	228
2.0807	0.02112	22.5	0.24	4.56	216

## 6. Arsenjodür

$AsJ_3$ ,  $M=455.5$   $AsBr_3$ ,  $g=53.6$  gr.

$$t'_0 = 26.0^\circ C \quad t_0 = 4.80^\circ = 31.0^\circ C$$

0.9458	0.00387	25.5	3.99	0.81	209
1.9178	0.00785	24.5	3.21	1.59	202
4.9453	0.09023	22.5	1.12	3.68	182

m	n	t'	t	$\Delta t$	E
7. Antimonbromür					
Sb Br <sub>3</sub> , M = 360		As Br <sub>3</sub> , g = 56.6 gr.			
		t' <sub>0</sub> = 26.0° C	t <sub>0</sub> = 4.82° = 31.0° C		
0.6818	0.00335	26.0	5.07	+ 0.25	+ 75
1.0090	0.00495	27.0	5.39	+ 0.57	+ 114
1.3552	0.00665	27.0	5.62	+ 0.80	+ 120
1.7400	0.00854	27.5	5.84	+ 1.02	+ 120

8. Zinnbromid					
Sn Br <sub>4</sub> , M = 438.34		As Br <sub>3</sub> , g = 55.4 gr			
		t' <sub>0</sub> = 26.0° C	t <sub>0</sub> = 3.00° = 31.0° C		
0.3975	0.00164	26.0	2.66	0.34	208
0.7772	0.00320	25.5	2.36	0.64	200
1.5347	0.00632	25.0	1.75	1.25	198
2.8254	0.01163	24.5	0.87	2.13	183

Die Versuche mit den organischenn Lösungsmitteln führten zu der Bestimmung der normalen molecularen Depression. Die Ueber-einstimmung der einzelnen Messungen ist eine weitreichende. Als Mittelwerth für E ergibt sich die Zahl 206.

Tabelle VII.

	10 <sup>5</sup> n in 10 <sup>5</sup> .100 gr. As Br <sub>3</sub>	E = 206
As Cl <sub>3</sub>	323 — 2112	247 — 216
As J <sub>3</sub>	387 — 2023	209 — 182
Sb Br <sub>3</sub>	325 — 854	[+ 75] — [+ 120]
Sn Br <sub>4</sub>	164 — 1163	205 — 182

Die Messungen in AsBr<sub>3</sub> geben ein Beispiel, wo man von einer Dissociation mit gewisser Wahrscheinlichkeit noch sprechen könnte. Es ist dies nämlich der Fall mit AsCl<sub>3</sub>. Es mag aber sein, dass dasselbe auch einer chemischen Reaction theilweise unterworfen ist. In SbBr<sub>3</sub> finden wir wieder ein Beispiel, wo eine Erhöhung des Gefrierpunktes zu constatieren ist.

## Tabelle VIII.

## Zinnbromid als Lösungsmittel.

m	n	t	t	$\Delta t$	E
1. Aethylenbromid					
$C_2 H_4 Br_2$ , = 188		(a)	$Sn Br_4$ , g = 62.2 gr.		
		$t_0' = 28.3^{\circ} C$	$t_0 = 4.61^{\circ} = 29.9^{\circ} C$		
0.3332	0.00276	27.3	3.73	0.84	305
0.7517	0.00642	26.3	2.70	1.91	298
1.1686	0.00997	25.3	1.80	2.81	282
		(b)	$Sn Br_4$ , g = 62.1 gr.		
		$t_0' = 28.8^{\circ} C$	$t_0 = 4.71^{\circ} = 29.9^{\circ} C$		
0.3146	0.00269	27.8	3.88	0.83	308
0.7304	0.00626	26.8	2.78	1.93	308
1.1559	0.00990	25.8	1.88	2.83	286
1.5536	0.01331	25.0	1.17	3.54	266
		(c)	$Sn Br_4$ , g = 62.0 gr.		
		$t_0' = 29.5^{\circ} C$	$t_0 = 4.6^{\circ} = 29.9^{\circ} C$		
0.3190	0.00274	28.5	3.82	0.84	307
0.6359	0.00545	28.0	3.01	1.65	303
0.9568	0.00821	27.2	2.27	2.39	291
2. Benzol					
$C_6 H_6$ , M = 78			$Sn Br_4$ , g = 63.75 gr.		
		$t_0' = 29.5^{\circ} C$	$t_0 = 4.615^{\circ} = 29.9^{\circ} C$		
0.3208	0.00645	27.5	2.63	1.985	308
0.5640	0.01135	25.8	1.51	3.105	286
0.7020	0.01412	25.0	0.76	3.855	273
3. Benzophenon					
$(C_6 H_5)_2 Co$ , M = 182			$Sn Br_4$ , g = 61.1 gr.		
		$t_0' = 29.4^{\circ} C$	$t_0 = 4.65^{\circ} = 29.9^{\circ} C$		
0.7515	0.00676	27.3	2.54	2.11	312
1.1025	0.00991	26.2	1.83	2.82	284

m	n	t'	$\Delta t$	t	E
4. Diphenylmethan					
$(C_6 H_5)_2 C H_2, M = 168$			$Sn Br_4, g = 65.65 \text{ gr.}$		
		$t_0' = 28.8^\circ C;$	$t_0 = 4.61^\circ = 29.9^\circ C$		
0.4400	0.00398	28.3	3.39	1.22	306
0.6623	0.00600	27.2	2.82	1.79	298
1.1045	0.01001	25.8	1.73	5.98	298

5. Antimonchlorür					
$Sb Cl_3, M = 226.35$			$Sn Br_4, g = 58.5 \text{ gr.}$		
		$t_0' = 26.5^\circ C,$	$t_0 = 4.72^\circ = 29.9^\circ C$		
0.5073	0.00383	24.5	2.35	2.37	619
			$Sn Br_4, g = 65.9 \text{ gr.}$		
		$t_0' = 26.5^\circ C,$	$t_0 = 4.72^\circ = 29.9^\circ C;$		
1.1315	0.00766	23.0	0.42	4.30	561

6. Antimonbromür					
$Sb Br_3, M = 360$			$Sn Br_4, = 52.2 \text{ gr.}$		
		$t_0' = 26.0^\circ C,$	$t_0 = 4.755^\circ = 29.9^\circ C$		
0.4632	0.00246	25.5	3.985	0.770	313
0.6262	0.00333	25.0	3.725	1.030	309
0.9675	0.00515	24.5	3.27	1.485	288
1.4376	0.00765	23.5	2.81	1.945	254(?)
2.1066	0.01121	23.5	2.79	1.965	
2.6733	—	23.5	2.90	1.855	

Da die älteren Messungen von Raoult und die neuen Versuche von Garelli<sup>1)</sup> abweichende Werthe von molecularen Depressionen in einzelnen Bestimmungen zeigten, habe ich beschlossen, diese Daten aufs Neue zu ermitteln. Dazu wählte ich eben diese Verbindungen, die bei den genannten Autoren am meisten von einander divergierten. Die ersten Bestimmungen mit  $C_2H_4Br_2$  gaben viel grössere Werthe (ca. 10%) der molecularen Depression. Ich

<sup>1)</sup> Garelli l. c.

wiederholte meine Messungen mit diesem Stoff, doch das Resultat blieb dasselbe und die einzelnen Bestimmungen stimmten unter einander völlig überein. Auch die Messungen mit anderen Stoffen gaben dieselben Werthe von  $E$ . Es hat sich aber gezeigt, dass die Grössen der molecularen Depressionen in steigender Concentration schneller wie bei den oben untersuchten Solventien abnehmen. Dies Verhalten erklärt theilweise die Abweichungen, die Garelli bei seinen Versuchen fand. Zur Berechnung von  $E$  habe ich daher nur die Messungen an der niedrigsten der untersuchten Concentrationen berücksichtigt. Es ergab sich der Mittelwerth  $E = 305$ . Von den anorganischen Körpern studierte ich nur  $\text{SbCl}_3$  und  $\text{SbBr}_3$ . Die letzte Verbindung zeigt eine normale Erniedrigung, nicht aber die erste, wo die Entstehung einer chemischen Reaction sehr wahrscheinlich zu sein scheint.

Bestimmung der Schmelzwärmen von  $\text{SbCl}_3$  und  $\text{SbBr}_3$ . Ich bestimmte die betreffenden Schmelzwärmen aus den Differenzen der gemessenen Wärmemengen, die sich bei der Auflösung der untersuchten Körper im überkälteten und festen Zustande in concentrirter Salzsäure ermitteln liessen. Die Auflösung gieng im Allgemeinen sehr rasch vor sich; wo aber die Reaction mehr als eine Minute dauerte, wurde die entsprechende Correctur auf Wärme-Strahlung angebracht. Da mir kein Platinkalorimeter zur Verfügung stand, arbeitete ich anfangs mit einem gewöhnlichen Becherglase. Die Resultate divergierten aber ziemlich weit von einander. Später bediente ich mich eines Silberkalorimeters, das aber zu den Messungen mit  $\text{AsBr}_3$  und  $\text{SnBr}_4$  nicht geeignet war. Dies war die Ursache, weshalb ich meine Bestimmungen nur für  $\text{SbCl}_3$  und  $\text{SbBr}_3$  durchführen konnte. Die Salzsäure war von der Concentration 1 Mol.  $\text{HCl}$  auf 10 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Solche Lösung besitzt nach Thomsen die specifische Wärme  $0.749 \text{ gCal}$ .

In der folgenden Tabelle IX bedeuten:

- $g$  — die Gramme des gelösten Körpers,
- $K$  — den Wasserwerth des Kalorimeters, sammt der Flüssigkeit und des Rührers,
- $k$  — den Wasserwerth des gläsernen Kùgelebens, in dem sich die eingebrachte Substanz befand,
- $T$  — die Temperatur des Vorwämebades,
- $t_0$  — die Anfangstemperatur des Kalorimeters, die im Momente der Einführung des untersuchten Körpers herrschte,

- t — die Endtemperatur desselben (Maximum des Thermometerstandes),  
 $q_1, q_2$  — die berechneten Wärmemengen, die der Kalorimeter bekommt,  
 c — die Anzahl der HCl Moleküle, die auf 1 Gramm des gelösten Körpers kommen.

Tabelle IX.

g	c	K	k	T	$t_0$	t	q.
1. Antimonchlorür.							
7·2250	37·9	216·320	0·1396	72·0°	18·78°	20·21°	$q_1 = 41·85$
7·4520	37·9	221·565	0·3050	72·0°	19·24°	20·26,	$q_2 = 28·29$
							<u>w = 13·56</u>
2.							
7·7880	30·4	186·916	0·1064	72·0°	20·04	21·79	$q_1 = 41·34$
12·3480	30·4	295·718	0·2793	72·0°	19·93	21·17	$q_2 = 28·56$
							<u>w = 12·78</u>
3.							
7·5923	22·7	135·640	0·1532	72·0	20·807	23·153	$q_1 = 40·93$
8·1686	22·7	146·672	0·1726	72·0	19·577	21·149	$q_2 = 27·15$
							<u>w = 13·78</u>
1. Antimonbromür.							
7·3800	26·2	151·940	0·1337	93·2°	19·779	20·751	$q_1 = 18·70$
10·2201	16·9	136·560	0·1453	93·2°	20·238	20·968	$q_2 = 8·72$
							<u>w = 9·98</u>
2.							
10·3907	16·9	138·638	0·1615	93·2°	20·453	21·943	$q_1 = 18·81$
12·5852	14·7	145·700	0·1589	93·2°	18·690	19·577	$q_2 = 9·34$
							<u>w = 9·47</u>

Es ergaben sich also als Endresultat die Mittelwerthe der Schmelzwärme:

für  $SbCl_3$ ,  $w = 13·37$  gCal, für  $SbBr_3$ ,  $w = 9·73$  gCal.

Wenn wir die Grössen in die bekannte van't Hoff'sche Formel zur Berechnung der normalen Depression einführen, finden wir folgende Zahlen:

Tabelle X.

	Schmelz. t	M	E kryosk.	E kalor.
Sb Cl <sub>3</sub>	73·2°	226·6	184	177
Sb Br <sub>3</sub>	94·2°	360·2	267	274
As Br <sub>3</sub>	31·0°	314·9	206	—
Sn Br <sub>4</sub>	29·9°	437·9	305	259

Die Differenzen der Bestimmungen beider Art betragen ca. 4%. Dieses Ergebnis kann also als genügend betrachtet werden. Nur bei SnBr<sub>4</sub> divergieren beide Werthe sehr weit von einander (15%). Die hier zu Grunde liegende Zahl von  $w = 7.07$  gCal. habe ich aus den Daten von Berthelot (Thermochim. II, 156 (1897)) entnommen. Es mag sein, dass diese Zahl nicht mit ausreichender Genauigkeit ermittelt wurde. Es sei hier bemerkt, dass solche Differenzen bis unlängst für Diphenylamin und Naphtylamin bezeichnet waren und nur durch besondere genaue Messungen der Schmelzwärme von Stillmann und Schwain völlig beseitigt wurden.

Die oben angegebenen und bei jedem Lösungsmittel besonders besprochenen Resultate, die dieses Studium ergeben hat, können wir jetzt folgendermassen kurz zusammenfassen:

1. Die Löslichkeit der anorganischen Salze in SbCl<sub>3</sub>, SbBr<sub>3</sub>, AsBr<sub>3</sub> und SnBr<sub>4</sub> ist überhaupt nicht gross, daher die Untersuchung des Jonisierungsvermögens in denselben beschränkt ist.

2. Das Dissociationsvermögen ist unzweifelhaft nur für SbCl<sub>3</sub> bewiesen. Es ist in diesem Lösungsmittel verhältnissmässig stark ausgeprägt. Möglicher Weise besitzt AsBr<sub>3</sub> ebenfalls dieselbe Eigenschaft, obwohl in vermindertem Grade. Die exceptionellen Fälle der enorm vergrösserten molecularen Depressionen können auch in der chemischen Reaction ihren Grund haben. Um dies zu entscheiden, müssen vergleichende Messungen der elektrolytischen Leitfähigkeit ausgeführt werden.

3. Zu den nicht zahlreich bekannten Fällen der Erhöhung des Gefrierpunktes infolge der Entstehung einer festen Lösung fügt dieses Studium noch folgende drei Beispiele an: BiCl<sub>3</sub> in SbCl<sub>3</sub>, BiBr<sub>3</sub> in SbBr<sub>3</sub> und SbBr<sub>3</sub> in AsBr<sub>3</sub>. Durch Analogie könnte man vermuthen, dass auch BiBr<sub>3</sub> in AsBr<sub>3</sub> sich ähnlich verhalten wird.



4. Es sind die molecularen Depressionen für die genannten Solventien mit verhältnissmässig grosser Genauigkeit ermittelt, ausserdem noch die Schmelzwärmen für  $\text{SbCl}_3$  und  $\text{SbBr}_3$  bestimmt.

II Chemisches Universitäts-Laboratorium. Krakau, December 1900.

2. M. E. Bandrowski rend compte du mémoire de M. L. BRUNER: **Studia dynamiczne nad bromowaniem ciał aromatycznych. (Dynamische Untersuchungen über die Bromierung aromatischer Körper).** (*Etudes dynamiques sur la bromuration des corps de la série aromatique*).

Obgleich in letzter Zeit die Zahl organisch-chemischer Probleme, die nach den Methoden der chemischen Dynamik behandelt und ihrer Lösung näher gebracht worden sind, eine recht bedeutende zu nennen ist, so fehlt es doch noch gerade an Untersuchungen, welche sich auf die in der Praxis wichtigsten organischen Reactionen bezögen. Die Hauptarbeiten auf diesem Gebiete nach etwas veralteten Methoden verdanken wir noch Lothar Meyer und seinen Schülern <sup>1)</sup>.

In der vorliegenden Arbeit habe ich es versucht, nach dynamischen Methoden die Reaction der Bromierung zu untersuchen, um 1) über die Abhängigkeit der Bromierungsgeschwindigkeit von den im Benzolring substituierenden Gruppen, 2) über die katalytische Wirksamkeit der wichtigsten Bromüberträger, 3) über den Concentrationseinfluss des Broms und der Katalysatoren zahlenmässigen Aufschluss zu erhalten. Im zweiten Theil der Arbeit sind vergleichende Messungen über die Geschwindigkeit „momentaner“ organischen Reactionen, in denen das Brom mitspielt, mitgetheilt.

## I.

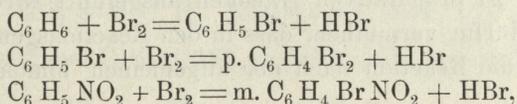
### 1. Einfluss der im Benzol substituierenden Gruppen auf die Bromierungsgeschwindigkeit.

Das Benzol und seine Derivate werden mit sehr verschiedener Geschwindigkeit bromiert. Indem das Phenol und Anilin, und ihre

<sup>1)</sup> Lothar Meyer. Ueber die Nitrierung des Benzols. Z. phys. Chem. 2, 676. A. Page. Anorganische Chloride des Chlorüberträgers. Lieb. Ann. 225, 196. E. Scheufelen. Eisensalze als Bromüberträger. Lieb. Ann. 231, 152.

Substitutionsproducte sofort, auch in sehr verdünnter Lösung, von Brom angegriffen werden und die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Geschwindigkeit der Ionenreactionen vergleichbar wird, wird das Nitrobenzol z. B. ohne Mitwirkung der stärksten Katalysatoren überhaupt nicht bromiert. Inmitten zwischen diesen Körperklassen ist das Benzol, seine Halogen-Substitutionsproducte und die Benzoesäure zu setzen. Die Messung der Geschwindigkeitscoefficienten wurde deshalb für  $C_6H_6$ ,  $C_6H_5Br$ ,  $C_6H_5Cl$  ausgeführt.

Die Versuchsmethode ist dieselbe geblieben, die ich schon früher in meiner vorläufigen Mittheilung<sup>1)</sup> beschrieben habe. Das Brom (ca. 1—2 gr) wurde in kleinen Kügelchen abgewogen. Die zu bromierenden organischen Körper wurden mit Pipetten, in  $\frac{1}{100}$  cm beziehungsweise  $\frac{1}{20}$  cm getheilt, zugesetzt. Die Reaction liess ich in zugeschmolzenen grösseren Probierröhren (ca. 20 cm lang), die in den Thermostaten eingesenkt wurden, verlaufen. Die Analyse wurde ausgeführt, indem nach Anblasen der Kapillare der Probierröhre die Spitze derselben in eine concentrirte KJ-Lösung eingetaucht und der Inhalt in die KJ-Lösung gebracht wurde. Die Jod-Menge, die durch das frei gebliebene Brom in Freiheit gesetzt worden ist, ist in üblicher Weise mit  $Na_2S_2O_3$  und  $\frac{1}{10}$  n. Jod bestimmt worden. Der Brom-Verlust ist als ein Mass für das Fortschreiten der Reaction zu betrachten, denn dieselbe verläuft mit genügender Genauigkeit nach den Formeln:



falls die organischen, zu bromierenden Körper im Ueberschuss, wie es in meinen Versuchen geschah, angewendet werden.

Sämmtliche Versuche sind bei einer Temperatur von  $25^\circ$  im Ostwald'schem Thermostaten ausgeführt worden.

Das von Kahlbaum bezogene Brom, das nur Spuren von Cl und nicht flüchtigen Rückstand enthielt, wurde nach Stas<sup>2)</sup> in concentrirter KBr-Lösung gelöst und überdestillirt. Nach dem Trocknen mit  $P_2O_5$  und BaO wurde es noch dreimal in Kältemischungen umkrystallisiert. In diesem Präparate konnte kein Chlor und auch kein

<sup>1)</sup> Krak. Akad. Anzeiger 1900.

<sup>2)</sup> Bender. Chemische Präparatenkunde B. I, s. 105.

Rückstand mehr nachgewiesen werden. Die peinliche Reinigung des Broms ist jedoch nicht unbedingt nöthig, denn die Versuche, die mit Kahlbaum'schem einmal umkrystallisierten Brom ausgeführt worden sind, gaben keine abweichenden Resultate.

Die organischen Stoffe sind mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und zweimal überdestilliert worden, und nur die mittleren Fraktionen verwendet.

Die anzuwendende Reaktionsgleichung. Treten äquivalente Mengen Benzol und Brom in die Reaction ein, so ist leicht einzusehen<sup>1)</sup>, dass die Versuchsergebnisse keiner Reaktionsgleichung angepasst werden können, denn das Medium, in dem sich die Reaction abspielt, ist einer continuierlichen und schliesslich totalen Aenderung unterworfen. In je grösserem Ueberschuss die organischen Stoffe bei der Bromierung angewendet werden, desto näher schliessen sich die Versuche den Bedingungen der chemischen Dynamik an. Der grösste Theil meiner Versuche wurde mit Reaktionsgemischen angestellt, die nach den Formeln  $\text{Br}_2 + 3\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{Br}_2 + 3\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  etc. zusammengesetzt worden sind. Die bezeichneten Geschwindigkeitscoefficienten weisen hier zwar beträchtlichere Abweichungen auf, als es bei anderen einfacheren dynamischen Fällen vorkommt; diesen Schwankungen kann leicht nachgeholfen werden, indem man den  $\text{C}_6\text{H}_6$ -Ueberschuss vermehrt, z. B. 5 oder 10 Aequivalente  $\text{C}_6\text{H}_6$  anwendet; ich blieb jedoch bei der Aequivalentenzahl 3 stehen, um den Bedingungen möglichst nahe zu kommen, bei denen die Bromierung zu präparativen Zwecken ausgeführt wird.

Man dürfte vermuthen, dass in den Reaktionsgemischen  $\text{Br}_2 + 3\text{C}_6\text{H}_6$ , die Reaction nach der allgemeinen bimolecularen Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k_2' (a-x)(b-x)$$

und in Integralform

$$k_2' = \frac{1}{(a-b) \cdot t} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a} \quad (1)$$

verlaufen wird, oder, da die Werthe der Constante  $k_2'$  nach der Formel (1) berechnet schon für den Fall  $b/a = 3$  wenig von den

<sup>1)</sup> Krak. Akad. Anzeiger. L. Bruner. Dynamische Beobachtungen über die Bromierung des Benzols. 1900.

nach der monomolecularen Gleichung (2)  $k_1 = 1/t \log \frac{a}{a-x}$  berechneten Werthen abweichen, und für  $b/a = 10$  mit denselben identisch werden <sup>1)</sup>, dass sich die Coefficienten  $k_1$  nach der Formel (2) als constant erweisen werden. Dies ist jedoch nicht der Fall; vielmehr zeigen die  $k_1$ -Werthe einen sehr deutlichen absteigenden Gang, dagegen sind die  $k_2$ -Werthe nach der bimolecularen Gleichung für aequivalente Stoffmengen

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2$$

$$k_2 = \frac{1}{t} \frac{a(a-x)}{x}$$

berechnet, mit genügender Genauigkeit constant. Es verhält sich also die überschüssige Benzol-, beziehungsweise Brombenzol-Menge als ein Lösungsmittel, das an der Reaction scheinbar nicht betheilt ist. Als Belege hierfür können sämtliche unten mitgetheilten Tabellen gelten, wo die bi- und monomolecularen Coefficienten berechnet und angeführt sind. Eine von diesen Tabellen führe ich hier gleich an, um den ausgeprägten Unterschied in der Constanz beider Reihen  $k_1$  und  $k_2$  zu zeigen.

Tabelle I.

$\text{Br}_2 + 10 \text{C}_6\text{H}_6$ . Katalysator: Jod.

Pro 1 gr. Br — 5.52 cm<sup>3</sup> C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; 0.160 gr. Jod = 16%;  $t$  — bedeutet Tage

$t$	$a$ gr.	$x$ gr.	$x^0/0$	$k_1$	$k_2$
$\frac{1}{4}$	0.647	0.197	30.5	0.6320	1.76
$\frac{5}{12}$	0.976	0.475	48.7	0.592	2.28
$\frac{2}{3}$	0.918	0.530	57.7		2.05
1	0.811	0.552	68.6	0.503	2.18
$\frac{5}{4}$	0.860	0.629	73.1	0.456	2.17
2	0.897	0.754	84.1	0.399	2.64
$\frac{29}{12}$	0.895	0.766	85.58	0.348	2.45
3	1.008	0.887	88.00	0.307	2.44
5	1.130	1.043	92.30	0.223	2.40
					<b>2.26</b>

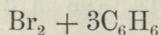
<sup>1)</sup> Siehe Ostwald. Lehrbuch der allgemeinen Chemie II. 2. Th. p. 230.

Ein solches Verhältnis im Verlaufe der Bromierung steht, obwohl es den geläufigen kinetischen Auffassungen über den Mechanismus der Reactionen widerspricht, in der Literatur keineswegs vereinzelt da <sup>1)</sup>).

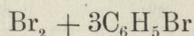
Einfluss der im Benzolring substituierenden Gruppen. Ich liess  $C_6H_6$ ,  $C_6H_5Br$ ,  $C_6H_5Cl$  in Reaktionsgemischen  $Br_2 + 3 Aeq.$  ohne Katalysatoren, wie auch in Anwesenheit gleicher Katalysatoren-Menge, nämlich 4% und 2% Jod (auf die anwesende Brommenge bezogen), bromieren. Nitrobenzol wird unter diesen Bedingungen überhaupt nicht bromiert. Jodbenzol konnte nicht untersucht werden, da seine Bromierungsproducte nicht genügend bekannt und aufgeklärt sind.

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen II, III und IV angegeben.

Tabelle II.

pro 1 gr. Br. — 1.65 cm<sup>3</sup> C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Kein Katalysator

<i>t</i>	<i>a gr.</i>	<i>x gr.</i>	<i>x</i> <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	<i>k</i> <sub>1</sub>	<i>k</i> <sub>2</sub>
5	1.513	0.290	19.2	0.0185	0.0475
26	1.570	0.611	38.9	0.0082	0.0245
34	1.298	0.592	45.5	0.0078	0.0246
56	1.055	0.673	63.8	0.0079	0.0315
74	0.903	0.633	70.1	0.0071	0.0317
104	1.017	0.791	77.9	0.0063	0.0339
					<b>0.0323</b>

pro 1 gr. Br. — 1.96 cm<sup>3</sup> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br.

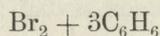
4	0.688	0.026	3.78	0.0048	0.0098
12	0.643	0.056	8.45	0.0032	0.0077
21	0.878	0.126	14.3	0.0032	0.0079
41	1.027	0.259	25.2	0.0031	0.0082
106	0.986	0.383	38.8	0.0020	0.0060
150	1.008	0.525	52.1	0.0021	0.0072
					<b>0.0078</b>

<sup>1)</sup> Loth. Meyer. Zeit. phys. Chem. 2, 704. L. Bruner und St. Tołoczko. Ueber die Geschwindigkeit der Esterbildung aus Benzoylchlorid und aliphatischen Alkoholen. Krak. Akad. Anzeiger 1899.

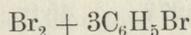
Tabelle III.

Katalysator: Jod

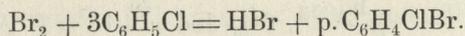
pro 1 gr. Br. — 0.040 gr. Jod = 4% Jod.



<i>t</i>	<i>a gr.</i>	<i>x gr.</i>	<i>x</i> °/₀	<i>k</i> <sub>1</sub>	<i>k</i> <sub>2</sub>
1/8	0.498	0.265	53.2	2.638	8.93
1/4	0.660	0.435	65.9	1.869	7.72
3/4	0.713	0.609	85.4	1.114	7.80
1	0.734	0.652	88.8	0.951	7.93
5/4	0.975	0.898	92.10	0.882	9.24
2	1.762	1.673	94.94	0.648	9.38
					<b>8.50</b>



3/4	0.628	0.211	33.6		0.501
1	0.419	0.153	36.5	0.1972	0.575
3	0.608	0.298	49.0	0.0975	0.320
4	0.674	0.353	52.4	0.0806	0.278
6	0.732	0.426	58.2	0.0631	0.232
10	1.262	0.971	76.9	0.0636	0.333
					<b>0.373</b>

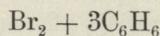


2/3	1.049	0.365	34.8		0.801
1	0.980	0.403	41.1		0.699
31/24	0.844	0.424	50.24		0.782
2	1.002	0.572	57.1		0.665
3	0.875	0.563	64.5		0.606
4	0.962	0.656	67.3		0.514
6	1.227	0.936	76.3		0.537
					<b>0.658</b>

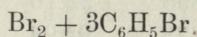
## Tabelle IV.

Katalysator: Jod

pro 1 gr. Br. — 0·020 gr. Jod = 2% Jod



<i>t</i>	<i>a gr.</i>	<i>x gr.</i>	<i>x</i> °/₀	<i>k</i> <sub>1</sub>	<i>k</i> <sub>2</sub>
17/24	0·664	0·420	63·3	0·614	2·44
11/12	0·854	0·607	71·1	0·588	2·68
4/3	0·773	0·573	74·1	0·440	2·14
11/6	0·747	0·578	77·4	0·352	1·87
7/3	0·745	0·601	80·7	0·306	1·79
4	0·747	0·634	84·9	0·205	1·41
					2·06



1	1·043	0·266	25·5	0·1280	0·342
3	0·584	0·189	32·4	0·0567	0·160
7	0·603	0·277	45·9	0·0381	0·121
9	0·646	0·308	47·7	0·0312	0·101
12	0·622	0·327	52·6	0·0270	0·092
24	0·981	0·608	62·0	0·0175	0·068
					0·147 (?)

Die Constanz der Geschwindigkeitscoëfficienten ist bei den mit Benzol ausgeführten Versuchen viel besser, als bei den mit Brombenzol. Das Verhältnis der Geschwindigkeitscoëfficienten ist gleich:

$$\frac{K_{2\text{C}_6\text{H}_6}}{K_{2\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}}} \text{ 0\% Jod} = 4·1$$

$$\frac{K_{2\text{C}_6\text{H}_6}}{K_{2\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}}} \text{ 2\% Jod} = \text{ca. } 13·7^1$$

$$\frac{K_{2\text{C}_6\text{H}_6}}{K_{2\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}}} \text{ 4\% Jod} = 23.$$

Die Bromierung des Benzols wird viel mehr durch Jod-Zusatz beschleunigt, als die weitere Bromierung des Brombenzols. Die

<sup>1)</sup> Diese Zahl hat wegen der unsicheren Zahl im Nenner (0,147?) nur einen approximativen Werth.

Zweckmässigkeit der Anwendung des Jods für die präparative Darstellung des  $C_6H_5Br$  wird dadurch gerechtfertigt, obgleich es andere Katalysatoren giebt, die ungleich stärker wirksam sind als Jod.

Chlorbenzol wird 1,8 mal schneller als das Brombenzol bromiert. Man darf jedoch nicht ausseracht lassen, dass diese sämtlichen Verhältniszahlen nur für die angegebene Brom- und Katalysator-Concentration Geltung haben können.

## 2. Ueber die katalytische Wirksamkeit der Bromüberträger.

Ueber die Wirksamkeit der Halogenüberträger sind nur einige systematische, meist qualitative Untersuchungen veröffentlicht worden. Nachdem von Aronheim auf die Wirksamkeit des  $MoCl_5$  hingewiesen wurde, hat A. Page<sup>1)</sup> die Wirkung verschiedener Chloride bei der Chlorierung aromatischer Körper untersucht und gefunden, dass nur  $MoCl_3$ ,  $MoCl_5$ ,  $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $TiCl$ ,  $TiCl_3$  als Chlorüberträger wirken können. Die Wirkungsart ist auch von der Natur des zu chlorierenden Stoffes abhängig, indem z. B.  $MoCl_5$  sehr wirksam gegen aromatische, aber total indifferent gegen Fettkörper gefunden worden ist.

Scheufelen<sup>2)</sup> hat die Wirkung der Eisensalze bei der Bromierung untersucht. Als die wirksamste Verbindung hat sich  $FeCl_3$  erwiesen, indem durch seine Vermittelung rascher und bei niedrigerer Temperatur dieselben Bromsubstitutionsproducte gewonnen werden können, die man nur viel langsamer bei Anwendung von  $FeBr_2$  und  $FeBr_3$  erhält. Während der Reaction wird jedoch das Eisenchlorid verbraucht und in Eisenbromid umgewandelt; Chlorsubstitutionsproducte werden dabei nicht gebildet.

Auf die energische Wirkung des  $AlCl_3$  und  $AlBr_3$  hat Gustavson<sup>3)</sup> hingewiesen. Mit diesen Ueberträgern konnte er leicht alle Wasserstoffatome durch Brom verdrängen; so ist aus  $C_6H_6$  — Perbrombenzol  $C_6Br_6$ , aus Mesitylen — das Tribrommesitylen  $C_6Br_3(CH_3)_3$  erhalten worden.

Die diesbezüglichen Untersuchungen Willgerodt's<sup>4)</sup>, der viele

<sup>1)</sup> Lieb. Ann. 1. c.

<sup>2)</sup> Lieb. Ann. 1. c.

<sup>3)</sup> Berichte Deut. Ch. Gesell. 10, 971; 11, 1841, 2151.

<sup>4)</sup> Zeit. fr. prak. Chemie 34, 264, 35.

Elemente als Halogenüberträger untersucht hat, sind mir nur im Referat zugänglich gewesen, so dass ich von einer Besprechung derselben absehen muss.

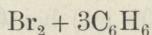
Keiner von den genannten Forschern hat jedoch die katalytische Wirksamkeit der Ueberträger quantitativ durch Ermittlung von Geschwindigkeitscoefficienten zu bestimmen versucht. Ihre Versuche lassen sich auch zu diesem Zweck nicht verwerthen, da sie präparativen Zwecken nachkommend kein Gewicht auf die Erhaltung einer constanten Temperatur und auf die Homogenität des Reaktionsgemisches gelegt haben.

In den unten angegebenen Tabellen sind die Geschwindigkeitscoefficienten nach den Versuchsergebnissen für eine Anzahl der wichtigsten Bromüberträger berechnet. Die Bestimmung der Geschwindigkeitscoefficienten ist nicht für sämtliche Ueberträger möglich, denn in den Fällen, wo der Katalysator im Reaktionsgemische unlöslich ist, oder die Hauptreaction durch störende Nebenreactionen verdeckt wird, kann von der Anwendung dynamischer Gleichungen nicht die Rede sein.

#### Aluminiumsalze.

Sublimiertes, von Kahlbaum bezogenes  $\text{AlBr}_3$  wies Spuren von Eisen auf; wurde jedoch als solches verwendet, da für die beobachteten Wirkungen die spurweisen Mengen  $\text{FeBr}_2$  nicht von Belang gewesen sind.  $\text{AlBr}_3$  ist in  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  leicht löslich; besonders die Lösungen in  $\text{C}_6\text{H}_6$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  sind äusserst hygroskopisch, und Spuren von Feuchtigkeit zersetzen das  $\text{AlBr}_3$  unter Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Mit der Zeit bleiben sie auch nicht unverändert: die Lösung bräunt sich, und es entweicht Bromwasserstoff. Obgleich die Probierröhrchen sorgfältig im Trockenschranke getrocknet waren und zum Füllen eine mit  $\text{CaCl}_2$  geschlossene Bürette angewendet wurde, konnte nicht in jedem Falle die Bildung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Niederschlages vermieden werden. Die Analyse der  $\text{AlBr}_3$ -Lösungen wurde durch Abdampfen mit einigen Tropfen  $\text{HNO}_3$  und Glühen des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ausgeführt.

Tabelle V.



pro 1 gr. Br. — 0.0078 gr.  $\text{AlBr}_3$ . = 0.78%  $\text{AlBr}_3$

$t$	$a$	$x$	$x^0/0$	$k_1$	$k_2$
$1/6$	0.445	0.302	67.8	2.95	12.6
$1/4$	0.666	0.601	90.24	4.04	32.9
$7/24$	0.879	0.836	95.11	4.49	67.2
$1/3$	0.944	0.922	97.65	4.88	124.8

$\text{AlBr}_3$  ist wohl der stärkste aller Bromüberträger zu nennen, indem schon bei 0,78%  $\text{AlBr}_3$  grössere Geschwindigkeitscoefficienten, als für irgend welchen anderen Katalysator beobachtet worden sind. In der Tabelle V sind die Werthe  $k_2$  jedoch keineswegs constant; denn während für  $k_2$  sich die Schwankungen wie 10:1 verhalten, ist das Verhältnis der Schwankungen für  $k_1$  nur wie 1,7:1. Die Reaction ist hier eher als eine monomoleculare zu betrachten, da — wie aus der Tabelle VI zu schliessen — das  $\text{AlBr}_3$  auch äusserst energisch die weitere Einwirkung des Broms auf  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  katalysiert.

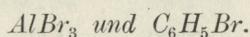
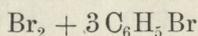


Tabelle VI.



pro 1 gr. Br. — 0.0165 gr. = 1.65%  $\text{AlBr}_3$ .

$t$	$a$	$x$	$x^0/0$	$k_1$	$k_2$
$1/8$	0.505	0.268	53.10	2,6	9.04
$1/4$	0.934	0.832	89.10	3.8	32.70
$19/24$	1.011	0.973	96.24	1.3	32.40
pro 1 gr. Br. — 0.0110 gr. = 1.10% $\text{AlBr}_3$					
$1/4$	0.506	0.107	21.1		1.07
2	0.738	0.515	70.0		1.16
6	0.992	0.937	94.45		2.85

Auch hier bleiben die  $k_2$ -Werthe nicht constant, sondern zeigen einen aufsteigenden Gang: das  $\text{AlBr}_3$ , wie es auch die Versuche Gustavson's zeigen, katalysiert auch die fernere Einwirkung des Broms auf  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ .  $\text{AlBr}_3$  ist deshalb für die Fälle, wo es sich um stufenweise Bromierung, z. B. um die Darstellung des  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  handelt, nicht geeignet. In einem Massen-Versuch, wo ich bei

Zimmertemperatur 152 gr.  $C_6H_6$  mit der äquivalenten tropfenweise zugefügten Menge Brom (305 gr.) bei Gegenwart von 5,0 gr. Al bromiert habe, erhielt ich nur 109 gr.  $C_6H_5$ , also eine Ausbeute von 35,7%, die um vieles geringer ist als die Ausbeute, welche man bei Anwendung von Jod oder Eisen erzwingen kann.

$AlBr_3$  und  $C_6H_5NO_2$ .  $AlBr_3$ , das so energisch die Wirkung des Broms auf  $C_6H_6$  und  $C_6H_5Br$  unterstützt, ist bei der Bromierung des Nitrobenzols ganz wirkungslos. Die Reaktionsgemische  $Br_2 + 3C_6H_5NO_2$  zeigen auch bei Gegenwart von 34%  $AlBr_3$  nach dreimonatlicher Bromierung einen geringfügigen Bromverlust (ca. 9%), der wohl dem Eisengehalt im  $AlBr_3$  zugeschrieben werden muss.

Aus den Lösungen von  $AlBr_3$  in  $C_6H_5NO_2$ , besonders wenn sie concentrirt sind, scheidet sich nach einiger Zeit ein strohgelber fester Körper aus und die Lösung nimmt eine ölige Consistenz an. Von überschüssigem  $C_6H_5NO_2$  abgepresst und getrocknet, wurde der abgeschiedene feste Stoff in der Weise analysirt, dass abgewogene Proben mehrere Male mit Wasser im Platintiegel abgedampft wurden, um das  $C_6H_5NO_2$  zu vertreiben, und der zurückgebliebene Niederschlag gegläht und gewogen; ich erhielt aus

0.1525 gr.	0.0150 gr. $Al_2O_3 =$	51.5%	$AlBr_3$
0.0910 „	0.0092 „ $Al_2O_3 =$	53.0%	„
		52.2%	$AlBr_3$

Die Formel  $AlBr_3 \cdot 2C_6H_5NO_2$  verlangt 52,05%  $AlBr_3$ . Wir haben es also mit einer Molecularverbindung des  $AlBr_3$  mit  $C_6H_5NO_2$  zu thun. Da solche Molecularverbindungen des  $AlBr_3$  mit Benzol und Toluol nach Gustavson eine wichtige Rolle in der Theorie der Bromübertragung spielen sollen, so ist es nicht uninteressant zu bemerken, dass die Bildung von Molecularverbindungen keineswegs in allen Fällen als genügende Bedingung für die Bromübertragung angesehen werden darf.

$AlCl_3$ . Frisch dargestelltes  $AlCl_3$  zeigte sich in  $C_6H_6$  und  $C_6H_5Br$  unlöslich. Wird festes  $AlCl_3$  dem Benzol und Brombenzol zugesetzt, so werden sie, wie bekannt, äusserst energisch bromiert.  $AlCl_3$  ist also ebenso wie  $AlBr_3$  zu den stärksten Bromüberträgern zu rechnen. Quantitative Versuche sind wegen der unvermeidbaren Inhomogenität des Mediums nicht angestellt worden.

Im Nitrobenzol ist  $AlCl_3$  sehr leicht und reichlich löslich. Die Lösungen werden aber auch bei Gegenwart von 50%  $AlCl_3$  von

Brom nicht angegriffen <sup>1)</sup>. Die Bildung molecularer Additionsproducte wurde nicht wahrgenommen.

### Eisensalze.

$FeBr_2$ . Eisenbromür wurde durch Einwirkung von Brom auf reinen Clavierdraht dargestellt und wurde in Gestalt grünlich-brauner krystallinischer Tafeln, die nicht sehr hygroskopisch sind, erhalten. Es löste sich klar und ohne unlöslichen Rückstand in Wasser auf; in der Lösung sind nur Spuren von Eisenbromid nachzuweisen. In  $C_6H_6$ ,  $C_6H_5NO_2$  löst sich  $FeBr_2$  sehr leicht auf; viel schwerer in  $C_6H_5Br$ . Die Analyse der Lösungen wurde durch Abdampfen und Ausglühen des zurückbleibenden  $Fe_2O_3$  ausgeführt.

Tabelle VII.

$Br_2 + 3C_6H_6$ . Katalysator  $FeBr_2$ .

pro 1 gr. Br. — 0.0093 gr. = 0.93%  $FeBr_2$

$t$	$a$	$x$	$x\%$	$k_1$	$k_2$
$\frac{1}{4}$	0.663	0.194	29.3	0.602	1.66
$\frac{3}{4}$	0.445	0.251	56.4	0.481	1.72
$\frac{7}{4}$	0.778	0.514	66.1	0.252	1.10
2	0.647	0.445	68.7	0.268	1.12
3	0.790	0.656	83.0	0.283	1.63
4	0.794	0.687	86.5	0.217	1.60
5	0.899	0.785	87.2	0.178	1.36
					<b>1.45</b>

pro 1 gr. Br. — 0.0030 gr. = 0.30%  $FeBr_2$

0.764	0.627	0.196	31.3	0.213	0.597
1	0.871	0.294	33.8	0.179	0.516
2	0.491	0.218	44.4	0.127	0.400
3	0.646	0.308	47.7	0.097	0.304
4	0.917	0.503	54.8	0.086	0.304
5	1.779	1.117	65.6	0.093	0.381
7	1.434	1.064	74.2	0.084	0.411
					<b>0.42</b>

<sup>1)</sup> Auch als Chlorüberträger gegen Nitrobenzol ist  $AlCl_3$  sehr wenig wirksam. S. A. Page. Lieb. Ann. I. c.

pro 1 gr. Br. — 0·0015 gr. = 0·15% FeBr<sub>2</sub>

<i>t</i>	<i>a</i>	<i>x</i>	<i>x</i> <sup>0</sup> / <sub>10</sub>		<i>h</i> <sub>2</sub>
2	0·465	0·178	38·3	0·105	0·310
3	0·566	0·248	43·8	0·083	0·260
4	0·716	0·361	50·4	0·076	0·254
6	0·679	0·375	55·2	0·058	0·205
7	0·929	0·600	64·5	0·064	0·259
9	1·177	0·791	67·3	0·054	0·229
					<b>0·25</b>

Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist die katalytische Wirksamkeit des FeBr<sub>2</sub> mit einer Annäherung von 10—15% proportional der Concentration des Katalysators. FeBr<sub>2</sub> ist viel weniger wirksam als die Aluminiumsalze.

Nitrobenzol wird bei 25° mit FeBr<sub>2</sub> nur verschwindend langsam bromiert<sup>1)</sup>.

FeCl<sub>3</sub>. Eisenchlorid löst sich in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> leicht auf. Die Lösungen, besonders in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> sind äusserst hygroskopisch. Ich habe mit FeCl<sub>3</sub> einige Reihen von Versuchen angestellt; doch verzichte ich hier auf die Wiedergabe der Resultate, da hier keine constanten Geschwindigkeitscoefficienten erhalten werden können, denn während der Reaction setzt sich das FeCl<sub>3</sub> mit HBr zu FeBr<sub>3</sub> um<sup>2)</sup>. In dem quantitativen Verlaufe der Reaction tritt dies am deutlichsten beim Nitrobenzol auf.

Tabelle VIII.

Br<sub>2</sub> + 3 C<sub>6</sub> H<sub>5</sub> NO<sub>2</sub>. Katalysator Fe Cl<sub>3</sub>.

pro 1 gr. Br. — 0·1495 gr. = 14·95% Fe Cl<sub>3</sub>

2	0·643	0·197	30·6	
3	0·543	0·207	38·1	
4	0·657	0·267	40·6	
5	0·845	0·375	44·4	
7	0·732	0·343	46·8	
<hr/>				
10	0·760	0·420	55·3	} = 54·9%
13	0·765	0·411	53·7	
18	1·039	0·570	54·8	

<sup>1)</sup> Scheufelen. Lieb. Ann. I. c.

<sup>2)</sup> Scheufelen I. c.

Die Reaction wird bei 54,9% umgewandelten Broms gehemmt, offenbar weil bereits alles  $\text{FeCl}_3$  in  $\text{FeBr}_3$  umgesetzt worden ist, und das  $\text{FeBr}_3$  bei der Versuchstemperatur nur eine unmerkliche Beschleunigung der Reaction  $\text{Br}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  hervorrufen kann.

#### Antimonverbindungen.

$\text{SbCl}_3$  und  $\text{SbBr}_3$  lösen sich in Benzol sehr leicht auf.

#### Tabelle IX.

$\text{Br}_2 + 3 \text{C}_6\text{H}_6$ . Katalysator  $\text{SbCl}_3$ .  
pro 1 gr. Br. — 0.040 gr. = 4%  $\text{SbCl}_3$ .

<i>t.</i>	<i>a</i>	<i>x</i>	<i>x</i> °/o	<i>k</i> <sub>2</sub> .
1	0.638	0.223	34.9	0.536
3	0.757	0.371	49.0	0.320
4.21	0.968	0.499	51.6	0.253
6	0.749	0.404	53.9	0.195
8	0.940	0.578	61.6	0.201
12	0.735	0.475	64.6	0.152
15	0.991	0.681	68.6	0.146

#### Tabelle X.

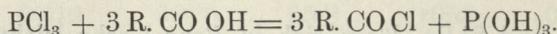
$\text{Br}_2 + 3 \text{C}_6\text{H}_6$ . Katalysator  $\text{SbBr}_3$ .  
pro 1 gr. Br. — 0.040 gr. = 4%  $\text{SbBr}_3$ .

5	0.692	0.282	40.74	0.137
7	0.738	0.348	47.2	0.119
10	0.610	0.303	49.7	0.099
13	0.635	0.333	52.5	0.085
18	0.849	0.497	58.5	0.078
22	0.945	0.606	64.1	0.081
23	1.124	0.770	68.5	0.094
				<b>0.099</b>

Die Geschwindigkeitscoefficienten für  $\text{SbCl}_3$  zeigen einen abweichenden Gang, der wohl wie bei den Versuchen mit  $\text{FeCl}_3$  der Umwandlung des  $\text{SbCl}_3$  in schwächer wirkendes  $\text{SbBr}_3$  zugeschrieben werden muss. Denn für  $\text{SbCl}_3$  schwanken die Constanten von 0,54 bis 0,15, während sie für  $\text{SbBr}_3$  im Mittel = 0,1 gleich sind.

## Phosphor-Verbindungen.

Halogen-Verbindungen des Phosphors finden die mannigfaltigste Anwendung zum Ersatz von Hydroxylgruppen gegen Cl oder Br. Dies ist jedoch keine katalytische Reaction, sondern eine Umsetzung nach der Formel z. B.



$\text{PCl}_3$  und  $\text{PBr}_3$  wirken jedoch auch katalytisch auf die Bromierung des Benzols ein: in einem Massen-Versuch aus 20 gr.  $\text{C}_6\text{H}_6$  bei Gegenwart von 5%  $\text{PCl}_3$  erhielt ich mit 30 gr. Br glatt 13,1 gr. reines Brombenzol. Der zeitliche Verlauf der Bromierung bei Gegenwart von  $\text{PCl}_3$  und  $\text{PBr}_3$  weist interessante Einzelheiten auf, wie aus den Tabellen zu ersehen ist.

Tabelle XI.

$\text{Br}_2 + 3 \text{C}_6 \text{H}_6$ . Katalysator  $\text{PCl}_3$ .  
pro 1 gr. Br. — 0.040 gr. = 4%  $\text{PCl}_3$ .

<i>t</i>	<i>a</i>	<i>x</i>	<i>x</i> °/₀
1	0.581	0.197	33.9
3	0.591	0.201	33.9
5	0.671	0.261	37.4
15	0.785	0.274	34.8
26	0.903	0.408	41.5
176	1.065	0.651	61.1 <sup>1)</sup>

Tabelle XII.

$\text{Br}_2 + 3 \text{C}_6 \text{H}_6$ . Katalysator  $\text{PBr}_3$ .  
pro 1 gr. Br. — 0.040 gr. = 4%  $\text{PBr}_3$ .

2	0.531	0.189	35.6
5	0.663	0.248	37.5
8	0.629	0.232	37.0
11	0.654	0.230	35.0
21	0.911	0.343	37.6
107	0.735	0.385	52.0 <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Die langdauernden Versuche sind während der eingetretenen Ferien der Zimmertemperatur überlassen worden.

Nachdem bereits in kürzester Frist ca.  $\frac{1}{3}$  des Benzols bromiert worden ist, wird die Reaction ausserordentlich verlangsamt, was bei den bestehenden Temperatur- und Druckverhältnissen in der Lösung auf die Bildung stabiler Molecularverbindungen hindeutet. Solche Verbindungen sind auch thatsächlich beobachtet worden: wird zum Benzol  $\text{PCl}_3$ -haltiges Brom zugesetzt, so scheidet sich ein weisslicher krystallinischer Niederschlag aus, der nur allmählich verschwindet und als eine Molecularverbindung angesehen werden muss, da seine Bildung keineswegs von einem massenhaften Entweichen von  $\text{HBr}$  begleitet wird.

#### Thallium-Salze.

Da von A. Page<sup>1)</sup> die Wirksamkeit der Thallium-Salze bei der Chlorierung nachgewiesen wurde, so vermuthete ich, dass sie auch bei der Bromierung wirksam sein würden. Dies ist in der That der Fall.  $\text{TlCl}$  ebenso wie auch metallisches  $\text{Tl}$  unterstützen sehr heftig die Bromierung des  $\text{C}_6\text{H}_6$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  und schliessen sich in dieser Hinsicht den Aluminiumsalzen am nächsten an. Auf  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  wirken sie viel schwächer ein. Da das  $\text{TlCl}$  im Reaktionsgemisch sich unlöslich zeigte, sind keine quantitativen Versuche über diesen Bromüberträger angestellt worden.

#### Chrom-Salze.

Weder sublimiertes  $\text{CrCl}_3$ , noch metallisches  $\text{Cr}$  wiesen eine katalytische Wirkung bei der Bromierung auf.

#### Jod.

Als Halogenüberträger ist das Jod am längsten bekannt<sup>2)</sup>. Die Versuche mit diesem Katalysator geben wegen seiner leichten Handhabung die genauesten Resultate; mit ihm sind deshalb auch Versuche in den Reaktionsgemischen  $\text{Br}_2 + 5\text{C}_6\text{H}_6$  und  $\text{Br}_2 + 10\text{C}_6\text{H}_6$  angestellt worden, um über den Einfluss der Brom- und Katalysator-Concentration zu entscheiden.

<sup>1)</sup> Lieb. Ann. l. c.

<sup>2)</sup> H. Müller. Zeit. für Chemie 1862, 100.

Tabelle XIII.

Br<sub>2</sub> + 3 C<sub>6</sub> H<sub>6</sub>. Katalysator: Jod

pro 1 gr. Br. — 0.040 gr. = 4.0% Jod:

$t$	$a$	$x$	$x\%$	$k_1$	$k_2$
$\frac{1}{8}$	0.498	0.265	53.2	2.638	8.93
$\frac{1}{4}$	0.660	0.435	65.9	1.869	7.72
$\frac{3}{4}$	0.713	0.609	85.4	1.114	7.80
1	0.734	0.652	88.8	0.951	7.93
$\frac{5}{4}$	0.975	0.898	92.1	0.882	9.24
2	1.762	1.673	94.94	0.65	9.38
					<b>8.50</b>

pro 1 gr. Br. — 0.020 gr. = 2.0% Jod:

$\frac{17}{24}$	0.664	0.420	63.3	0.614	2.44
$\frac{11}{12}$	0.854	0.607	71.1	0.588	2.68
$\frac{4}{3}$	0.773	0.573	74.1	0.440	2.14
$\frac{11}{6}$	0.747	0.578	77.4	0.352	1.87
$\frac{7}{3}$	0.745	0.601	80.7	0.306	1.79
4	0.747	0.634	84.9	0.205	1.41
					<b>2.06</b>

pro 1 gr. Br. — 0.0113 gr. = 1.13% Jod:

1	0.565	0.153	27.1	0.137	0.372
$\frac{11}{6}$	0.675	0.225	33.3	0.096	0.273
3	0.525	0.235	44.8	0.086	0.270
4	1.049	0.559	53.3	0.083	0.238
5	0.667	0.371	55.6	0.070	0.250
6	1.255	0.735	58.5	0.064	0.235
7	0.854	0.551	64.2	0.064	0.256
8	1.297	0.852	65.6	0.058	0.238
					<b>0.266</b>

pro 1 gr. Br. — 0·0054 gr. = 0·54% Jod:

$t$	$a$	$x$	$x^0/0$	$k_1$	$k_2$
1	0·729	0·112	15·4	0·073	0·182
2	0·833	0·198	23·8	0·059	0·156
3	0·926	0·304	32·8	0·057	0·163
4	1·338	0·465	34·8	0·046	0·138
5	1·272	0·506	39·7	0·044	0·132
7	0·444	0·204	46·0	0·038	0·122
8	0·894	0·421	47·1	0·035	0·111
11	1·257	0·660	52·5	0·029	0·100
					<b>0·138</b>

Tabelle XIV.

$\text{Br}_2 + 3 \text{C}_6 \text{H}_5 \text{Br}$ . Katalysator: Jod

pro 1 gr. Br. — 2·75 cm<sup>3</sup> C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> — 0·0533 gr. = 5·33% Jod:

$\frac{3}{4}$	1·518	0·696	45·8	0·355	1·13
1	1·324	0·706	53·3	0·331	1·14
$\frac{7}{4}$	1·683	1·156	68·7	0·288	1·27
2	1·072	0·761	71·0	0·269	1·22
3	1·633	1·304	79·8	0·232	1·32
5	1·981	1·772	89·44	0·195	1·69
					<b>1·29</b>

pro 1 gr. Br. — 0·020 gr. = 2·0% Jod:

$\frac{3}{4}$	0·554	0·102	19·5	0·126	0·324
1	1·148	0·333	29·0	0·149	0·409
2	0·497	0·204	41·0	0·115	0·347
3	1·127	0·517	45·9	0·089	0·283
4	1·189	0·628	52·9	0·082	0·281
5	1·373	0·822	60·0	0·079	0·300
6	1·341	0·867	64·4	0·075	0·301
7	1·500	1·013	67·5	0·070	0·297
					<b>0·314</b>

$\text{Br}_2 + 5 \text{C}_6 \text{H}_6$   
 pro 1 gr. Br. — 0.0113 gr. = 1.13% Jod:

$t$	$a$	$x$	$x^0/0$	$k_2$
1	1.268	0.107	8.44	0.092
3	0.384	0.073	19.00	0.078
6	0.571	0.160	28.00	0.065
8	0.587	0.179	30.5	0.055
10	1.274	0.530	41.6	0.071
16	1.354	0.668	49.6	0.062
				<b>0.070</b>

Tabelle XV.

$\text{Br}_2 + 10 \text{C}_6 \text{H}_6$ . Katalysator: Jod  
 pro 1 gr. Br. — 5.52 cm<sup>3</sup> C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. — 0.2810 gr. = 28.10% Jod:

$\frac{1}{8}$	1.371	0.668	48.7	7.60
$\frac{11}{48}$	1.081	0.690	63.8	7.65
$\frac{13}{48}$	1.326	0.917	69.1	8.23
$\frac{1}{3}$	1.465	1.050	71.7	7.62
$\frac{2}{3}$	1.351	1.100	81.4	6.57
				<b>7.53</b>
1	1.260	1.107	87.9	} 85.7%
$\frac{5}{4}$	1.157	0.975	84.4	
2	1.599	1.361	85.1	
3	1.513	1.294	85.5	
4	1.592	1.365	85.7	

pro 1 gr. Br. — 0.2107 gr. = 21.07% Jod:

$\frac{1}{6}$	0.903	0.363	40.1	4.02
$\frac{1}{4}$	1.734	0.914	52.7	4.45
$\frac{3}{4}$	1.392	1.060	76.2	4.28
1	1.564	1.263	80.8	4.11
$\frac{7}{4}$	1.989	1.713	86.0	4.09
				<b>4.21</b>
2	1.930	1.661	86.0	} 87.5%
3	2.257	1.992	88.3	
3,8	1.959	1.726	88.1	

pro 1 gr. Br. — 0.160 gr. = 16.0% Jod.

$t$	$a$	$x$	$x^0/0$	$k_2$
$1/4$	0.647	0.197	30.5	1.76
$5/12$	0.976	0.475	48.7	2.28
$2/3$	0.918	0.530	57.7	2.05
1	0.811	0.552	68.6	2.18
$5/4$	0.860	0.629	73.1	2.17
2	0.897	0.754	84.1	2.64
$29/12$	0.895	0.766	85.58	2.46
3	1.008	0.887	88.00	2.44
5	1.130	1.043	92.30	2.40
				<b>2.26</b>

pro 1 gr. Br. — 0.1405 gr. = 14.05% Jod:

$9/24$	1.682	0.592	35.2	1.45
$19/24$	1.672	0.855	51.1	1.32
1	1.621	0.918	56.6	1.30
$31/24$	0.829	0.530	63.9	1.37
2	1.909	1.424	74.6	1.47
$67/24$	1.832	1.490	81.3	1.55
5	1.687	1.506	89.2	1.65
				<b>1.44</b>

pro 1 gr. Br. — 0.1107 gr. = 11.07% Jod:

1	1.187	0.574	48.4	0.94
3	0.842	0.631	75.0	1.00
7	0.466	0.415	88.9	1.14
8	0.960	0.866	90.0	1.125
				<b>1.05</b>

Die Versuche mit den Reaktionsgemischen  $\text{Br}_2 + 10\text{C}_6\text{H}_6$  zeigen eine so vortreffliche Constanz der Geschwindigkeitscoefficienten  $k_2$ , dass hier unzweideutig eine bimoleculare Reaction vorliegt. Je grösser der Ueberschuss des  $\text{C}_6\text{H}_6$  ist, desto langsamer erfolgt die Bromierung, denn da die Reaction in Benzollösung erfolgt, so ist die active Masse des Benzols in allen Versuchen dieselbe, die active Masse des Broms, folglich auch die Reaktionsgeschwindigkeit, wird aber durch das Verdünnen verkleinert.

Das Verhältniß der Geschwindigkeitscoefficienten für die Reactionsgemische  $\text{Br}_2 + 3\text{C}_6\text{H}_6$  und  $\text{Br}_2 + 5\text{C}_6\text{H}_6$  hängt aber auch von der Menge des Katalysators ab. Ohne Katalysator lassen sich die Zahlen nicht vergleichen, denn in  $\text{Br}_2 + 5\text{C}_6\text{H}_6$  erfolgt bereits die Bromierung viel zu langsam, um bequem gemessen werden zu können:

$$\frac{K_{2,3\text{C}_6\text{H}_6}}{K_{2,5\text{C}_6\text{H}_6}} 2\% \text{ Jod} = 6.6$$

$$\frac{K_{2,3\text{C}_6\text{H}_6}}{K_{2,5\text{C}_6\text{H}_6}} 1.13\% \text{ Jod} = 4.0$$

Bei verschiedener Concentration hat also dieselbe Jodmenge eine verschiedene Wirkung.

Der Einfluss der Katalysatoren-Concentration auf die Reactionsgeschwindigkeit ist aus der Tabelle XVI zu ersehen, wo unter I — das Verhältniß der Jodmengen, unter II — das Verhältniß der entsprechenden Geschwindigkeitscoefficienten, unter  $\alpha$  — das Verhältniß beider Reihen angegeben ist. Der Rechnung ist die kleinste Jodconcentration und der kleinste  $k_2$ -Werth zu Grunde gelegt.

Tabelle XVI.

I ( $I/I_0$ )	II ( $K/K_0$ )	$\alpha$ ( $II/I$ )
$\text{Br}_2 + 3 \text{C}_6 \text{H}_6$ .		
$\frac{0.113}{0.054} = 2.1$	$\frac{0.266}{0.138} = 1.9$	0.9
$\frac{0.200}{0.054} = 3.7$	$\frac{2.060}{0.138} = 14.7$	4.0
$\frac{0.400}{0.054} = 7.4$	$\frac{8.50}{0.138} = 62$	8.4
$\text{Br}_2 + 5 \text{C}_6 \text{H}_6$ .		
$\frac{2.0}{1.13} = 1.8$	$\frac{0.314}{0.0705} = 4.5$	2.5
$\frac{5.33}{1.13} = 4.7$	$\frac{1.295}{0.0705} = 18.4$	3.9

I ( $I/I_0$ )	II ( $K/K_0$ )	$\alpha$ ( $II/I$ )
	$\text{Br}_2 + 10 \text{C}_6\text{H}_6$ .	
$\frac{10.05}{11.07} = 1.27$	$\frac{1.44}{1.05} = 1.37$	1.1
$\frac{16.0}{11.07} = 1.45$	$\frac{2.26}{1.05} = 2.15$	1.5
$\frac{21.1}{11.07} = 1.9$	$\frac{4.21}{1.05} = 4.0$	2.1
$\frac{28.1}{11.05} = 2.53$	$\frac{7.53}{1.05} = 7.17$	2.8

Zwischen den Geschwindigkeitscoefficienten und den entsprechenden Jod-Concentrationen ist keine Proportionalität vorhanden; vielmehr wachsen jene viel schneller als diese: die Zahlen sub  $\alpha$  haben alle einen aufsteigenden Gang.

#### Das Wasser.

Wird dem Reaktionsgemische  $\text{Br}_2 + 3\text{C}_6\text{H}_6$  0,5 cm  $\text{H}_2\text{O}$  pro 1 gr. Br zugesetzt, so erhält man Geschwindigkeitscoefficienten, die ca. 2 mal grösser sind, als die, die man ohne Zusatz von Wasser erhält. Die Beschleunigung ist viel zu gering, um das Wasser als einen Bromüberträger zu bezeichnen; doch lässt sich wohl sagen, dass für präparative Zwecke — wenn man nicht mit hygroskopischen Stoffen bromiert, also z. B. durch Zusatz von Jod — das peinliche Trocknen der Stoffe nicht rathsam ist.

Die Ergebnisse der Versuche über die katalytische Wirksamkeit der Bromüberträger lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

1) Die katalytische Wirksamkeit der Ueberträger ist individuell, d. h. auch von der Natur des zu bromierenden Körpers abhängig.

2) Die Aufstellung einer allgemeinen Scala katalytischer Wirksamkeit der Ueberträger ist daher unmöglich. Für  $\text{C}_6\text{H}_6$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  würde sie sich in folgender Weise gestalten: 1) Aluminium-, 2) Thallium-, 3) Eisensalze, 4) Jod, 5) Antimon-, 6) Phosphor-Halogene.

#### Die Theorien der Katalyse, insbesondere der Bromübertragung.

In formaler Hinsicht wird die Katalyse als eine positive oder negative Beschleunigung der Reactionen, hervorgerufen durch Stoffe,

die durch den Verlauf der Reaction nicht geändert werden, definiert. Auf Grund obiger Definition lassen sich leicht die entsprechenden dynamischen Gleichungen entwickeln; dies ist auch von Ostwald<sup>1)</sup> ausführlich geschehen. Ueber die Art und Weise aber, wie die katalytischen Wirkungen zur Geltung kommen, besitzen wir nur Vermuthungen, die meistens eines experimentellen Nachweises entbehren. Es liessen sich vielleicht die katalytischen Wirkungen in einige Gruppen sondern, die durch verschiedene Merkmale gekennzeichnet werden können.

1) Katalyse im engeren Sinne. Hier sind die Fälle zuzurechnen, bei denen die Reaction sich in absolut homogenem Medium abspielt, und die Annahme irgend welcher Zwischenreactionen zwischen dem Katalysator und den reagierenden Stoffen höchst unwahrscheinlich erscheint. Derartige Fälle sind experimentell am besten, theoretisch aber am wenigsten untersucht worden. Als Beispiele seien angeführt die Inversion des Rohrzuckers durch Wasserstoffionen, die Katalyse des Methylacetats und einige in letzter Zeit untersuchten Erscheinungen<sup>2)</sup>. In allen diesen Fällen sind die Geschwindigkeitscoefficienten proportional den Concentrationsänderungen des Katalysators.

2) Eigentliche Contactwirkungen. Hier ist erstens die Wirkung der Metalle entweder in fester Form, oder in Form kolloidaler Lösungen auf Reactionen, wie die Synthese des Wassers, des Schwefelsäureanhydrits, die Zerlegung des Wasserstoffsperoxyds, ferner der Einfluss der Glaswände auf die Geschwindigkeit gasförmiger Reactionen zuzurechnen<sup>3)</sup>. In diesen Fällen ist keine Proportionalität zwischen den Geschwindigkeitscoefficienten und den Concentrationen des Katalysators mehr vorhanden, und die von verschiedenen Forschern berechneten Verdünnungsformeln gelten nur für die genau angegebenen Fälle und Concentrationsgebiete. Für solche Katalyse in nicht homogenem Medium ist offenbar die ungeheure Vergrößerung der Contact-Oberfläche und die dort wirkende Oberflächenspannung von grösstem Belang; dass sie aber nicht entscheidend sind, folgt unter anderem aus der schönen Unter-

<sup>1)</sup> Handbuch der allgem. Chemie II, 2, S. 262.

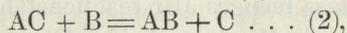
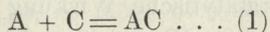
<sup>2)</sup> S. Bigelow. Zeit. phys. Chem. 26, 523. Th. Price. Zeit. phys. Ch. 27, 495.

<sup>3)</sup> Van't Hoff-Cohen. Studien zur chemischen Dynamik.

suchung Bredig's und Müller v. Berneck's<sup>1)</sup>. Auch kann wohl die Löslichkeit der reagierenden Stoffe in der katalysierenden Substanz und die grössere Reaktionsgeschwindigkeit im neuen Medium mitwirken.

3) Katalyse durch vermittelnde Reactionen. Unter diesem Namen sind die Fälle zu verstehen, wo die Reactionbeschleunigung hervorgerufen werden kann durch vermittelnde Reactionen zwischen dem Katalysator und den reagierenden Stoffen. Diese Auffassungsart der Katalyse wurde öfters auf alle katalytischen Erscheinungen — und zwar, wie mir scheint, unrichtig — ausgedehnt.

Von den Fällen, die zu dieser Kategorie gezählt werden können, seien z. B. erwähnt: die Untersuchungen Bertrand's über die Oxydation organischer Stoffe bei Gegenwart von Mangansalzen<sup>2)</sup>, Ochs' über die Oxydation der schwefligen Säure bei Gegenwart von Eisen-Salzen<sup>3)</sup> und v. anderen. Aber auch in den Fällen, wo sie plausibel erscheint, ist die Hypothese der vermittelnden Reaction nicht einwandfrei experimentell begründet worden. Soll die Einwirkung von *A* auf *B* durch die Gegenwart von *C* dadurch beschleunigt werden, dass sich *A* mit *C* verbindet, und die entstandene Verbindung weiter auf *B* reagiren kann, nach den Schemata



so müsste experimentell nicht nur die Möglichkeit beider Reactionen nachgewiesen, sondern auch ihre Geschwindigkeiten einzeln gemessen und ihre Summe gleich der bei der unmittelbaren Katalyse beobachteten gefunden worden. Solche Untersuchungen sind für keinen der bekannten Fälle bisher ausgeführt worden.

Der Einfluss der Concentration des Katalysators auf die Reaktionsgeschwindigkeit kann etwas Licht auf den Mechanismus der Katalyse wohl werfen. Sind vermittelnde Reactionen vorhanden, so wird die katalytische Wirksamkeit des Katalysators durch die Geschwindigkeiten dieser Reactionen, die von der Concentration des Katalysators in mannigfaltigster Weise — je nach der Reactions-Ordnung — abhängig sein können, bedingt, und es ist un-

<sup>1)</sup> Zeits. phys. Chemie 31, 341.

<sup>2)</sup> Comp. Rendus 124, 1855.

<sup>3)</sup> Inaug.-Dissert. Göttingen 1895.

wahrscheinlich auf eine einfache Abhängigkeit beider Grössen (Katalysator-Concentration und Reaktionsgeschwindigkeit) zu stossen. Wird daher die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Konzentrationsänderungen des Katalysators für jeden derselben in verwickelter und individuell verschiedener Weise beeinflusst, so deutet ein solches Verhalten auf das Vorhandensein vermittelnder Reactionen.

Ein solches Verhalten ist für die Bromüberträger aus den früher mitgetheilten Tabellen ersichtlich, und es wird dadurch die am meisten für diesen Fall verbreitete Hypothese vermittelnder Reactionen<sup>1)</sup> verstärkt. Beruht die Wirkungsart des Jods auf der Bildung von JBr, das unter der Einwirkung des bromierenden Stoffes das Brom abspaltet, indem das Jod sich mit neuen Mengen von Br verbindet, so wird die katalytische Wirksamkeit des Jods in erster Reihe durch die Geschwindigkeits- und Gleichgewichtsverhältnisse der Reaction  $J_2 + Br_2 = 2JBr$  bedingt, die aber in Benzollösung wegen der störenden Reaction der Bromierung des  $C_6H_6$  gar nicht untersucht werden können. Indem ich mir zu diesem Zweck das Studium dieser Reaction in passendem Lösungsmittel vorbehalten möchte, habe ich einige Versuche angestellt, die wohl nicht als absoluter Beweis, wohl aber als eine Stütze dieser Hypothese angesehen werden können. Beruht die katalytische Wirkung des Jods auf der Bildung des JBr, so muss fertiges JBr reactionsfähiger gegen Benzol sein, als eine entsprechende Mischung beider Elemente in der Lösung. Da nach der Formel JBr pro 1 gr. Br — 1,586 gr. Jod anzuwenden ist und diese Menge sich in  $10C_6H_6$  ( $5,52 \text{ cm.}^3$ ) bei  $25^\circ$  nicht mehr auflösen kann, so sind die Versuche in Reaktionsgemischen nach den Formeln  $Br_2 + 30C_6H_6$  (pro 1 gr. Br —  $16,6 \text{ cm.}^3 C_6H_6$ ) und  $2JBr + 30C_6H_6$  angestellt worden. Nach viertägiger Einwirkung ist erhalten worden:

aus JBr<sup>2)</sup> (1,982 gr. JBr +  $12,60 \text{ cm.}^3 C_6H_6$ ) — 0,348 gr. Brom-Verlust =  $45,4\%$

aus  $Br_2 + J_2$  (1,212 gr. Br. + 1,918 gr. Jod +  $20,60 \text{ cm.}^3 C_6H_6$ ) — 0,241 gr. Brom-Verlust =  $19,8\%$ .

Fertiges Bromjod wirkt also schneller bromierend, als die entsprechende Mischung beider Elemente. Auch das unerwartete

<sup>1)</sup> S. Gatterman. Praxis des organischen Chemikers. IV. Aufl. 232.

<sup>2)</sup> Nach Bornemann dargestellt. Lieb. Ann. 189, 183.

Ergebnis, dass in den Versuchen  $\text{Br}_2 + 10\text{C}_6\text{H}_6$  bei Gegenwart von grossen Mengen Jod (s. Tabelle XV) die sehr schnelle Reaction zum Stillstand kommt, der annähernd für Brom und Jod dem Mengenverhältnis  $\text{J}:\text{Br} = 1,586$  entspricht, lässt sich wohl am leichtesten durch die Bildung einer unter diesen Bedingungen stabilen Verbindung beider Elemente deuten.

Die Wirkung der Aluminiumsalze wird den von Gustavson<sup>1)</sup> für  $\text{C}_6\text{H}_6$  und  $\text{C}_7\text{H}_8$  entdeckten Additionsproducten zugeschrieben: eine Annahme, die auch wohl durch die grossen Unterschiede in der Reactionsgeschwindigkeit durch Concentrationsänderungen des Katalysators gestützt wird. Doch darf nicht vergessen werden, dass Stoffe, wie das Nitrobenzol, Additionsproducte mit  $\text{AlBr}_3$  eingehen können, ohne dass sie dadurch die Fähigkeit von Aluminiumsalzen katalysiert zu werden erlangen. Die allgemeine Brauchbarkeit der Hypothese der vermittelnden Bildung von organischen Aluminiumverbindungen wird offenbar dadurch sehr beschränkt.

Ueber die Wirkungsart der Eisensalze sind wir noch vollkommen im Dunkeln. Wenn aber in einem so vortrefflichen Lehrbuch, wie es die „Praxis“ Gattermann's ist, sich dennoch eine Hypothese erwähnt findet<sup>2)</sup>, die doch durch die directen Versuche A. Page's<sup>3)</sup> widerlegt worden ist, so möge dies als Beispiel gelten, mit welcher Vorliebe im Gebiete der Katalyse Hypothesen eronnen werden, die jeder experimentellen Stütze entbehren. Die annähernde Proportionalität der Katalysator-Concentration und der Reactionsgeschwindigkeit scheint aber anzudeuten, dass wir es hier vielleicht mit einer Erscheinung, die wir als Katalyse im engeren Sinne bezeichneten, zu thun haben.

Von den vielen bisher untersuchten Fällen von Katalyse, scheint mir die durch Jod hervorgerufene Bromierungskatalyse ein sehr passendes Beispiel zu sein, um zu versuchen die katalytische Theorie der vermittelnden Reactionen genau durchzuführen. Trotz des unbequemen Handhabens des Broms liefert sie bei grossen Verdünnungen sehr präzise Resultate, und die Katalysator-Menge braucht nicht wie in den meisten anderen Fällen eine verschwindend kleine zu sein. Mit dieser Untersuchung wird in nächster Zeit weiter fortgeschritten.

1) Ber. Deut. Chem. Gesellsch. 1. c.

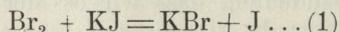
2) Gatterman. Praxis etc. 1. c.

3) Lieb. Ann. 1. c.

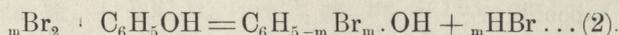
## II.

Das Phenol und Anilin werden augenblicklich vom Brom angegriffen, indem in organischen Lösungsmitteln ( $\text{CS}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) hauptsächlich einfach, in wässriger Lösung dagegen dreifach substituierte Producte entstehen. Es liegt hier ein interessanter Fall vor über den Einfluss des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit: in wässriger Lösung ist die Bromierungsgeschwindigkeit derart erhöht, dass sich die Substitution über drei Wasserstoffatome erstrecken kann. Dass hydroxyllhaltige Medien die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend erhöhen, ist auch in anderen Fällen durch besonders darauf gerichtete Untersuchungen von Menszutkin erwiesen worden <sup>1)</sup>.

Die Bildung bromierter Phenole und Aniline erfolgt zu schnell, um zeitlich verfolgt werden zu können. Es ist jedoch ganz möglich, die Bromierungsgeschwindigkeit mit der Geschwindigkeit irgend einer anderen, „momentanen“ Reaction zu vergleichen, um etwaigen Aufschluss über die relative Geschwindigkeit momentaner Reactionen <sup>2)</sup> zu erhalten. Am passendsten erschien mir die Bromierungsgeschwindigkeit des Phenols mit der Geschwindigkeit der Einwirkung des Broms auf KJ-Lösung zu vergleichen. Wird eine äquivalente Menge Bromwasser zu äquivalenten Mengen von KJ und Phenol oder Anilin in wässriger Lösung zugesetzt, so wird nur ein Theil der entsprechenden Jodmenge ausgeschieden, indem sich die Brommenge auf zwei Reactionen vertheilt:



und



$m$  — braucht nicht unbedingt gleich 3 zu sein, da bei einem grossen Phenolüberschuss auch in wässriger Lösung weniger substituierte Producte entstehen können.

<sup>1)</sup> Zeitsch. phys. Chemie. — passim.

<sup>2)</sup> Eine interessante diesbezügliche Bemerkung finde ich in der Arbeit Findlay's: Ueber fraktionierte Fällung (Zeit. phys. Ch. 34. 428). Wird  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  mit einem Gemisch von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NaJ}$  gefällt, so wird immer am Anfang  $\text{PbJ}_2$  gebildet, das sich dann nur langsam in diejenige Menge  $\text{PbSO}_4$ , die dem Gleichgewicht entspricht, umsetzt. Der Fall ist jedoch complicierter, da nicht nur die relative Geschwindigkeit der  $\text{PbSO}_4$ - und  $\text{PbJ}_2$  Bildung, sondern auch die Metastabilität-Grenze der Uebersättigung in Betracht kommt.

Die Theorie solcher Nebenreactionen und der diesbezügliche Formelschatz ist in allgemeiner Form von Ostwald entwickelt worden. Specialisirt hat er seine Gleichungen nicht, da „Fälle dieser Art, obwohl sie unzweifelhaft sehr zahlreich in der Laboratoriums- und Fabrikpraxis vorkommen, bisher unter diesem Gesichtspunkte noch nicht untersucht worden sind“<sup>1)</sup>. Es mögen deshalb vielleicht meine weiter angeführten Versuche als erster Schritt in dieser Richtung angesehen werden.

Die Ostwald'sche Theorie lässt sich nicht unmittelbar auf diesen Fall übertragen. Nach Ostwald wird das Verhältnis der Geschwindigkeitscoëfficienten der nebeneinander verlaufenden Reactionen  $k_1/k_2$ ,  $k_1/k_3$  etc. erhalten, indem man einfach  $k_1/k_2 = x_1/x_2$ ,  $k_1/k_3 = x_1/x_3$  setzt, d. h. indem man annimmt, dass sich die Geschwindigkeitscoëfficienten, wie die zu irgend welcher Zeit in jeder Reaction gebildeten Productenmenge  $x_1/x_2$  verhalten, denn „während des ganzen Verlaufes und daher auch nach Beendigung der Reaction stehen die Mengen der entstehenden Producte im Verhältnis der Geschwindigkeitscoëfficienten“. Dieser Schluss hat jedoch keine unbedingte Geltung. Er ist in allen Fällen auf monomoleculare Reactionen anwendbar, auf polymoleculare jedoch unter dem Vorbehalt, dass die Concentrationsänderungen beider reagirenden Stoffe gleich bleiben. Dies ist der Fall, wenn z. B. aus  $C_6H_5OH + Br_2 = o.$  und  $p. C_6H_4BrOH$  oder aus  $C_6H_5OH + HNO_3 = o.$  und  $p. C_6H_4NO_2OH$  entstehen, denn die Concentrationsänderungen des Phenols und der Salpetersäure sind in jedem Zeitintervall einander äquivalent. Erfolgen zwei Nebenreactionen zwischen drei Stoffen, so werden während der Reaction die relativen Concentrationen der reagirenden Stoffe verschoben, und die Annahme  $k_1/k_2 = x_1/x_2$  kann nicht stichhaltig sein.

Dies ist von mir für den Fall Bromwasser, Phenol, KJ-Lösung experimentell bestätigt worden. Wird zur Lösung äquivalenter Mengen KJ und Phenol die äquivalente Menge Bromwasser portionsweise zugefügt, so wird aus

0 — $\frac{1}{7}$	dem ersten $\frac{1}{7}$ Aequivalent	0,886
$\frac{1}{7}$ — $\frac{2}{7}$	zweiten	0,850
$\frac{2}{7}$ — $\frac{3}{7}$	dritten	0,832

<sup>1)</sup> Ostwald. Handbuch der allg. Chemie II, 2. 250.

$\frac{3}{7} - \frac{5}{7}$  vierten und fünften 0,808  
 $\frac{5}{7} - \frac{7}{7}$  sechsten und siebenten 0,523 Äquivalent Jod  
 ausgeschieden.

Zu dem Verhältnis  $k_1/k_2$  gelangen wir durch folgende einfache Ueberlegung: Es seien alle drei reagierenden Stoffe in dem äquivalenten Mengenverhältnis  $= a$ ; nach dem Verlaufe eines Zeitintervalles  $= t$  sei die ausgeschiedene Jodmenge  $x_1$ , die gebromte Phenolmenge  $x_2 = a - x_1$ ; dann haben wir

$$\begin{aligned}
 k_1 &= 1/t \frac{x_1}{a-x_1} \\
 k_2 &= 1/t \frac{x_2}{a-x_2} \text{ und daraus} \\
 (1) \quad k_1/k_2 &= \frac{x_1 (a-x_2)}{(a-x_1) x_2} = \left(\frac{x_1}{x_2}\right)^2 \dots
 \end{aligned}$$

Ist einer der reagierenden Stoffe, etwa das Phenol, im Ueberschuss  $= b$  Äquivalenten, so ist ganz analog

$$\begin{aligned}
 k_1 &= 1/t \frac{x_1}{a-x_1} \\
 k_2 &= 1/t (b-a) \cdot \frac{(b-x_2) a^1}{b (a-x_2)} \\
 (2) \quad k_1/k_2 &= \frac{x_1 (b-a)}{(a-x_1)} \cdot \frac{1}{\frac{a (b-x_2)}{b (a-x_2)}} \dots
 \end{aligned}$$

Für die Anwendbarkeit der Gleichungen (1) und (2) ist es notwendig: 1) dass die Reactionsproducte gleichförmig bleiben; 2) dass die Zeitdauer beider Reactionen gleich sei, da  $t$  im Zähler und Nenner aufgehoben worden ist. Für langsam verlaufende Reactionen ist die Bedingung (2) leicht erfüllt, da wir willkürlich über Zeitintervalle verfügen können. Im vorliegenden Falle müssen wir die Gleichheit von  $t$  für beide Reactionen als eine aprioristische ansehen, deren Richtigkeit durch die Constanz des Verhältnisses  $k_1/k_2$  bestätigt werden muss.

<sup>1)</sup> S. Ostwald. Handbuch der Allg. Chem. II. 2.

Versuchsausführung. Es wurden immer 10 cm<sup>3</sup> Bromwasser, dessen Titer unmittelbar vor und nach jeder Versuchsreihe bestimmt worden war (durchschnittliches Titer 2,0 bis 2,6<sup>1</sup>/<sub>10</sub> n. Br.), zur Lösung der äquivalenten und auf 10 cm<sup>3</sup> Bromwasser berechneten Phenol- und KJ-Mengen aus einer Bürette, deren Spitze unter die Oberfläche der Lösung tauchte, rasch zugelassen. Die ausgeschiedene Jodmenge ist mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und <sup>1</sup>/<sub>10</sub> n. Jod titriert worden. Das Titer des Phenols, des o- und p-Bromphenols und des Anilins ist mit Bromwasser bestimmt worden. Unter „äquivalenter“ Menge Phenols etc. werden somit diejenigen Mengen dieser Stoffe verstanden, die sich mit Bromwasser nach der Gleichung  $3\text{Br}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} = 3\text{HBr} + \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{OH}$ ;  $2\text{Br}_2 + \text{C}_6\text{K}_4\text{BrOH} = 2\text{HBr} + \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{OH}$ ;  $3\text{Br}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 = 3\text{HBr} + \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{NH}_2$  umsetzen. Dass sich diese Reaction auch nach bimolecularem Gesetze abspielt, obwohl es vier Molekel sind, die an der Reaction theilnehmen, ist der Analogie nach mit vielen anderen Fällen, wo auch nicht die Molekelzahl, sondern die Zahl der reagierenden Stoffarten für die Ordnung der Reaction massgebend ist, angenommen.

Damit übereinstimmende Resultate erzielt werden, muss auf die Temperatur und die Concentration der Lösung Rücksicht genommen werden. Je verdünnter die Lösung und je höher ihre Temperatur ist, desto grösser wird die gebromte Menge Phenols und desto weniger Jod wird aus KJ ausgeschieden. Es wurde deshalb die Mischung der KJ- und Phenollösung immer auf das gleiche Gesamtvolumen 100 cm<sup>3</sup> verdünnt und diese Lösung in einer Porzellanschale mit eingesenktem Thermometer genau auf 25<sup>0</sup> erwärmt, bevor sie mit dem Bromwasser versetzt worden ist. Da das Bromwasser nur mit denjenigen Flüssigkeitstheilen in Reaction treten kann, mit denen es in Berührung kommt und keine gleichmässige Vermischung beider Flüssigkeiten realisiert werden kann, so habe ich versucht nachzuweisen, ob die Schnelligkeit, mit der bei Bromwasserzusatz fortgeschritten wird, für die Endresultate nicht von etwaigem Belang ist. In der That ist ein Unterschied von 1--2% unverkennbar: wenn die Dauer des Eintröpfelns des Bromwassers sehr klein ist (15 Sec.), so wird mehr Jod ausgeschieden als in dem Falle, wenn das Eintröpfeln circa 4 Minuten gedauert hat. In sämtlichen unten mitgetheilten Versuchen liess ich das Bromwasser rasch zulaufen und nur die letzten paar Tropfen sind langsam zugesetzt worden, um ein genaues Abmessen zu ermöglichen. Bei Beob-

achtung dieser Vorsichtsmassregeln lassen sich bis 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> genaue Resultate leicht erzielen. Wird z. B. 1 Aequivalent Bromwasser (10 cm<sup>3</sup>) zwischen äquivalenten Mengen KJ und Phenol bei einer Temperatur von 25<sup>0</sup> und Gesamtvolum 100 cm<sup>3</sup> vertheilt, so wird 75,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, 75,5, 75,2, 74,9<sup>0</sup>/<sub>0</sub> im Mittel 75,3<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Jod ausgeschieden. Die unten mitgetheilten Zahlen sind Mittelwerthe aus drei übereinstimmenden Bestimmungen.

Ich lasse jetzt die Versuchsergebnisse folgen:

Tabelle I.

Bromwasser, KJ, Phenol.

Unter  $a$  — ist die Phenol-, eventuell KJ-Aequivalentenzahl angegeben.

„  $x_1$  — der Aequivalentenbruch des ausgeschiedenen Jods.

„  $x_2 = a - x_1$  der Aequivalentenbruch des mit Phenol reagierenden Broms.

„  $k_1/k_2$  — das Verhältniß der Geschwindigkeitscoëfficienten nach den Formeln (1) und (2) berechnet.

Temperatur 25°. V (Gesamtvolumen) = 100 cm<sup>3</sup>.

## 1) Phenolüberschuss.

$a$	$x_1$	$x_2$	$k_1/k_2$
1	0.753	0.247	9.3
2	0.609	0.391	5.5
3	0.535	0.465	5.07
4	0.506	0.494	5.58
5	0.457	0.543	5.03
6	0.425	0.575	4.90
10	0.3665	0.6335	5.5
15	0.269	0.731	4.05

## 2) Jodkaliumüberschuss.

1	0.753	0.247	9.5
2	0.8866	0.1134	12.5
3	0.9552	0.0448	30
4	0.9774	0.0226	
5	0.9842	0.0158	

Die Versuche mit Phenolüberschuss ergeben, dass das Verhältnis  $k_1/k_2$  mit genügender Genauigkeit constant bleibt und circa gleich 5 ist. Beidengenannten Bedingungen erfolgt also die Jodverdrängung aus der KJ-Lösung fünfmal so schnell, als die Bromierung des Phenols. Das Verhältnis  $k_1/k_2$  aus den Versuchen mit KJ-Ueberschuss berechnet, bleibt dagegen keineswegs constant, was wohl auf die Kleinheit der gefundenen und im Nenner stehenden Zahlen zurückzuführen ist, denn in diesem Falle kann auch ein geringer Versuchsfehler grössere Schwankungen in den Werthen  $k_1/k_2$  verursachen. Auch sind die Versuchsbedingungen in den beiden Fällen (Phenolüberschuss — Jodkaliumüberschuss) nicht ganz identisch, denn im ersten Falle wird das Jod und Tribromphenol in fester Form aus der Lösung ausgeschieden, im zweiten bleiben die gebildeten Stoffe klar aufgelöst.

Tabelle II.

Bromwasser, KJ, o-Bromphenol.

o- und p-Bromphenol wurden von Kahlbaum bezogen und sind nicht weiter gereinigt worden. Das Titer dieser Lösungen ist wie beim Phenol durch Titrieren mit überschüssigem Bromwasser und Rücktitrieren desselben ermittelt worden. Die Berechnung bleibt wie in der vorigen Tabelle. Temperatur 25°.  $V = 100 \text{ cm}^3$ .

## 1) o-Bromphenol-Ueberschuss.

$a$	$x_1$	$x_2$	$k_1/k_2$
1	0.768	0.232	10.95
2	0.706	0.294	12.6
3	0.6265	0.3735	10.2
4	0.5805	0.4195	9.6
5	0.526	0.474	8.2
6	0.522	0.478	

## 2) KJ-Ueberschuss.

1	0.768	0.232	10.95
2	0.889	0.111	12.9
3	0.937	0.063	17.6

## Bromwasser, KJ, p. Bromphenol.

## 1) p. Bromphenol-Ueberschuss

<i>a</i>	$x_1$	$x_2$	$k_1/k_2$
1	0·829	0·171	23·72
2	0·750	0·250	19·0
2	0·6375	0·3625	10·9

## 2) KJ-Ueberschuss.

1	0·829	0·171	23·72
2	0·892	0·108	13·5
3	0·904	0·096	9·1
5	0·966	0·034	

Beim o. Bromphenol-Ueberschuss bleibt das Verhältniß  $k_1/k_2$  genügend constant und bei 5 Äquivalenten o. Bromphenol ist die Vertheilung von weiterem o. Bromphenolzusatz unabhängig. In allen anderen Fällen dagegen sinkt das Verhältniß  $k_1/k_2$  stark und zwar desto mehr, je kleiner das Verhältniß der gebromten Menge des Phenols zu seiner totalen Menge wird. Behält man im Auge, dass sich die Monobromphenole jedenfalls langsamer bromieren, als das nicht substituierte Phenol, so darf man vermuthen, dass die Einführung jedes weiteren Atomes Brom immer langsamer erfolgen wird, und das Sinken der Constanten liesse sich dann auf eine intermediäre Bildung von dibromsubstituierten Producten, deren Entstehung ja geschwinder vor sich gehen müsste als die des Tribromphenols, zurückführen.

## Tabelle III.

## Bromwasser, KJ, Anilin.

Es wurde frisch abdestilliertes Anilin von Kahlbaum verwendet. Das Titer der Lösung ist auch mit Bromwasser ermittelt worden, indem sich Anilin mit diesem zu Tribromanilin (Schmelzpunkt 118°) umsetzt. Als „äquivalente Menge“ Anilin ist deshalb die zur Bildung des Tribromanilins ausreichende zu verstehen.

Temperatur 25°. V. = 100 cm<sup>3</sup>.

1) Anilin-Ueberschuss.

<i>a</i>	<i>x</i> <sub>1</sub>	<i>x</i> <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>1</sub> / <i>k</i> <sub>2</sub> .
1	0·544	0·456	1·40
2	0·4575	0·5425	1·80
3	0·3312	0·6688	1·16
4	0·227	0·773	0·7(?)

2) KJ-Ueberschuss.

1	0·544	0·456	1·4
2	0·7375	0·2625	2·4
3	0·807	0·193	2·8
4	0·845	0·155	2·96
5	0·869	0·131	2·97
7	0·8904	0·1096	3·10

In beiden Reihen zeigt das Verhältniß  $k_1/k_2$  genügende Uebereinstimmung; beim Anilin-Ueberschuss ist der  $k_1/k_2$ -Mittelwerth = 1,26, beim KJ-Ueberschuss  $k_1/k_2 = 2,5$ . Anilin wird also unbedingt schneller bromiert als Phenol und dessen Substitutionsproducte. Die Schwankungen der Constanten sind wohl auf dieselben Gründe zurückzuführen, die schon früher bei C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH und C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrOH erörtert worden sind.

Der Einfluss der Temperatur auf die Vertheilung des Broms.

Es wurden immer äquivalente Mengen KJ und der organischen Stoffe mit der äquivalenten Menge Bromwasser (10 cm<sup>3</sup>) versetzt unter den Bedingungen, die früher beschrieben worden sind, nur mit dem Unterschiede, dass die Lösung nicht auf 25°, sondern auf die unten angegebene Temperatur gebracht worden war.

Tabelle IV.

1 Aeq. Br. (10 cm<sup>3</sup>) + 1 Aeq. KJ + 1 Aeq. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH. V = 100 cm<sup>3</sup>.

Temperatur	$x_1$	$x_2$
4°	0·811	0·189
25°	0·753	0·247
40°	0·741	0·259
60°	0·660	0·340
80°	0·6275	0·3725
1 Aeq. Br. + 1 Aeq. KJ + 1 Aeq. o. C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> BrOH.		
25°	0·768	0·232
40°	0·7535	0·2435
60°	0·7000	0·3000
80°	0·554	0·446
1 Aeq. Br. + 1 Aeq. KJ + 1 Aeq. p. C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> BrOH.		
25°	0·829	0·171
40°	0·781	0·219
60°	0·695	0·305
80°	0·637	0·363
1 Aeq. Br + 1 Aeq. KJ + 1 Aeq. C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> .		
25°	0·544	0·458
40°	0·5166	0·4834
60°	0·4243	0·5757

In sämtlichen Fällen wird also durch Temperaturerhöhung die Bromierung des organischen Körpers begünstigt, d. h. die Geschwindigkeit der Bromierung nimmt mit der Temperatur stärker als die der Jodverdrängung zu.

#### Einfluss der Concentration.

Damit die Versuche über den Concentrationseinfluss direct mit einander vergleichbar wären, muss folgendes beachtet werden: 1) es muss das Gesamtvolumen unverändert = 100 cm<sup>3</sup> erhalten werden; 2) muss nicht nur das Verhältnis des Phenols zu KJ, sondern das Verhältnis sämtlicher reagierenden Stoffe, auch das des Broms,

unverändert bleiben, damit in allen Fällen identische Producte erhalten werden. Es sind deshalb die entsprechenden Versuche nach folgendem Schema ausgeführt worden:

Tabelle V.

Temperatur 25°. V = 100 cm<sup>3</sup>.

	$x_1$	$x_2$
1 Aeq. KJ + 1 Aeq. C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH + 10 cm <sup>3</sup> Br.	0.753	0.247
2 Aeq. KJ + 2 Aeq. C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH + 20 cm <sup>3</sup> Br.	0.792	0.208
4 Aeq. KJ + 4 Aeq. C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH + 40 cm <sup>3</sup> Br.	0.853	0.147

In verdünnter Lösung erfolgt also die Bromierung des Phenols geschwinder als in concentrirter.

Aus dem mitgetheilten Versuchsmaterial lassen sich einige Schlüsse ziehen, die obwohl noch nicht mit ganzer Sicherheit begründet, doch ein gewisses Interesse beanspruchen können. Die ungeheure Geschwindigkeit der Bromierung des Phenols und des Anilins, die schon der Geschwindigkeit der Ionenreactionen nahe steht und von dem langsamen Verlaufe der Bromierung des Benzols, des Brombenzols, Nitrobenzols total verschieden ist, macht es wahrscheinlich, dass diese Reaktionsgeschwindigkeit mit der elektrolytischen Dissociation dieser Stoffe in Verbindung zu setzen ist. Angenommen, dass der Zerfall eines undissocierten Molecüls in seine Ionen eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt, die im Vergleich zu der Geschwindigkeit der Ionenreactionen  $\text{Br} + \text{J}^1$  und  $\text{Br} + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^1$  schon von Gewicht ist, so wird die Geschwindigkeit der Bromierung und deshalb auch die resultierende Vertheilung des Broms in erster Reihe durch die elektrolytische Dissociation der anwesenden Stoffe bedingt. Da der Dissociationsgrad eines so starken Elektrolyten, wie es das KJ ist, bei den kleinen von mir angewendeten Concentrationen ( $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{20}$  n) von der Temperatur und von der Verdünnung nur wenig beeinflusst wird, so sollte die Vertheilung des Broms der elektrolytischen Dissociation des Phenols und des Anilins parallel verlaufen. Berücksichtigt man, dass diese Elektrolyten bei steigender Temperatur und grosser Verdünnung immer stärker disso-

ciert werden, so ist zu erwarten, dass Temperaturerhöhung und Concentrationsverminderung die Vertheilung auf die Seite der Bromsubstitution verschieben werden. Dies wird durch sämtliche Versuche bestätigt. Es ist somit für diesen Fall auch im Gebiete der organischen Reactionen ein Parallelismus zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und elektrolytischer Dissociation nachgewiesen<sup>1)</sup>.

Selbstverständlich kann dieser Parallelismus nur für einen und denselben Stoff gelten; für verschiedene Stoffe wird die chemische Beschaffenheit des Ions von grösstem Einfluss sein. So wird Benzoëssäure, die doch weit stärker als Phenol und Anilin dissociert ist, viel langsamer als diese bromiert. Auch für diesen Fall finden wir jedoch in der Literatur Rathschläge, die für unsere Auffassung sprechen können. So wird angegeben, dass man Benzoëssäure bromieren soll, indem man sie mit Brom und Wasser in einem eingeschmolzenen Rohr bei 100° erwärmt<sup>2)</sup>. Das Wasser kann nur in der Weise seinen Einfluss ausüben, dass es ein Medium bildet, in welchem die beiden Stoffe dissociert und dadurch reactionsfähiger werden.

Ich bin mir wohl bewusst, dass viel Hypothetisches den angeführten Betrachtungen anhaftet; wenn ich dieselben dennoch hier anzuführen wage, so geschieht dies deswegen, um an Beispielen zu zeigen, wie zerstreute Thatsachen der organischen Chemie im Lichte einer Hypothese — mag sie auch später als unrichtig erkannt werden — an Ordnung und Klarheit gewinnen können. Da mir eine dynamisch-theoretische Neubearbeitung der organischen Methoden unvermeidlich und bevorstehend erscheint, so hoffe ich, dass Hypothesen — so weit sie einer experimentellen Prüfung nicht entbehren — vielleicht nicht ganz überflüssig sein mögen.

---

Die Ergebnisse dieser Untersuchung lassen sich in folgender Weise zusammenfassen:

<sup>1)</sup> Es ist nicht uninteressant, dass in dem Falle Findlay's (l. c.), wo  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  schneller durch  $\text{NaJ}$  als durch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  gefällt wird,  $\text{NaJ}$  auch stärker elektrolytisch dissociert ist (Z. physik. Chem. 34, 422).

<sup>2)</sup> Beilstein, Handbuch II. 212.

I. a) Die Bromierung des Benzols, auch bei grossem Benzolüberschuss, erfolgt nach der bimolecularen Gleichung, es verhält sich also das überschüssige Benzol als reines Lösungsmittel.

b) Die katalytische Wirksamkeit der Bromüberträger hängt auch von der Natur des zu bromierenden Körpers ab, weshalb eine Scala der katalytischen Wirksamkeit der Bromüberträger nicht für sämtliche Bromierungen angegeben werden kann.

c) Es wird eine Systematik katalytischer Erscheinungen, basiert auf der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Concentration des Katalysators angegeben, und für die Jodkatalyse bei der Bromierung die Hypothese der Zwischenreactionen durch einige neue Versuche gestützt.

II. Es wurden die relativen Geschwindigkeiten „momentaner“ Reactionen für einige Fälle gemessen und für die Bromierung des Phenols, der Bromphenole und des Anilins ein Parallelismus der Reaktionsgeschwindigkeit mit der elektrolytischen Dissociation nachgewiesen.

Krakau, II. Chemisches Laboratorium der Jagellonischen Universität.

---

### 3. PUBLICATIONS DE LA CLASSE.

Le Secrétaire dépose sur le bureau les dernières publications de la Classe: J. ŁOMNICKI. **Otworkice miocenu Pokucia.** (*Die Foraminiferen des Miocaens von Pokutien*). (*Les Foraminifères miocènes de „Pokucie“ en Galicie*).

Pokutien stellt einen tektonisch versenkten Landstrich zwischen dem podolischen Plateau und der subkarpatischen Grenze in der Umgebung von Kolomea dar. In den tiefsten Entblössungen sieht man hier nichts älteres als nur jüngere miocäne Meeresbildungen, und zwar vorwiegend horizontal geschichtete Ablagerungen von bläulichgrauem Thon. Dieser Thon enthält eine ziemlich spärliche Foraminiferenfauna, die aus 18 Localitäten untersucht wurde. In den untersuchten Proben haben sich 32 Foraminiferenarten vorgefunden, unter denen folgende den pokutischen Thon besonders characterisierende Arten hervorzuheben sind:

*Bulimina elegans*, d'Orb., *Bolivina dilatata*, Reuss, *Glandulina laevigata*, d'Orb., *Globigerina bulloides*, d'Orb., *Sphaeroidina bulloides*, d'Orb., *Heterolepa dutemplei*, d'Orb. sp., *Rotalia soldanii*, d'Orb., *Nonionina umbilicatula*, Mont., var. *soldanii*, d'Orb.

Der pokutische Thon gelangte in verschiedenen Tiefen zum Absatz; während die Bildungen von Dżurów, Nowosielica und Myszyn ausgesprochene Seichtwasser- und Uferabsätze darstellen, gelangte der Thon der Umgebung von Kolomea und Śniatyn in bedeutend grösseren Tiefen, der Thon von Rohynia z. B. sogar in einer Tiefe von über 1000 Faden, zum Absatz.

---

„Atlas geologiczny Galicyi. Zeszyt XII. Kart pięć z tekstem objaśniającym“. (*Atlas géologique de la Galicie. XII. livraison avec annotations*). — (*Geologischer Atlas von Galizien. XII Heft mit Text*).

---

Nakładem Akademii Umiejętności  
pod redakcją Sekretarza Wydziału matem.-przyr. Dra Józefa Rostafińskiego.

Kraków, 1901. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, pod zarządem J. Filipowskiego.

5 Lutego 1901.

