

wurde weiterhin mit einem mit Quecksilber gefüllten offenen Tiegel, in welchen das Thermometer eintauchte, operiert. Hierbei konnte man bei 238° noch einen gelbbraunen Anflug auf der Oberfläche des Metalls wahrnehmen, der aber momentan verschwand. Bei 250° endlich war keine Einwirkung auf dem blanken Spiegel des Metalls zu erkennen. Die oberhalb der Flüssigkeit immer noch auftretenden braunen Dämpfe erschweren eine genaue Beobachtung.

Man beobachtet also beim Quecksilber wie beim Silber erst zunehmende, dann wieder abnehmende und schließlich verschwindende Wirkung des Ozons, nur daß das Temperaturintervall, in dem dies stattfindet, nach unten hin verschoben ist.

Auch hier weisen die Erscheinungen darauf hin, daß eine rasche Zersetzung des primären Produkts eintritt, denn in dem entstehenden braungelben Quecksilberoxyd konnten wir Superoxyd bisher nicht mit Sicherheit nachweisen, andererseits aber wird die Einwirkung des Ozons bereits bei einer Temperatur verschwindend, welche weit unterhalb der Temperatur völliger Zersetzung des Quecksilberoxyds liegt. Hieraus darf man schließen, daß das Quecksilberoxyd sekundäres Produkt ist und die Bildung des primären Produkts oberhalb 250° verschwindet.

Mit dem weiteren Studium der Oxydationsprozesse und dem Verhalten anderer Metalle sind wir beschäftigt. Auch haben wir begonnen, mit stärkerem Ozon zu operieren, wie es nach Harries und nach Jannasch jetzt zugänglich ist.

### 394. W. Herz und Bruno Mylius:

#### Die Geschwindigkeit der Addition von Jod an Allylkohl.

(Eingegangen am 6. Juni 1907.)

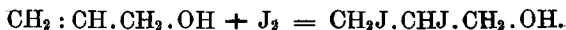
Vor kurzem haben wir die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Brom und Zimtsäure studiert<sup>1)</sup>. In Fortführung dieser Versuche haben wir jetzt die Addition von Halogen an Allylkohl zum Gegenstand unserer Untersuchungen gewählt. Die Vereinigung von Brom mit Allylkohl<sup>2)</sup> geht so schnell, daß es nicht möglich ist, sie messend zu verfolgen, dagegen gelingt die Messung bei der Anlagerung von Jod<sup>3)</sup>. Die zwischen beiden Stoffen sich abspielende Reaktion ent-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 3816 [1906].

<sup>2)</sup> Markownikoff, Z. Chem. **1864**, 68; Tollens, Ann. d. Chem. **156**, 166; Fink, Monatsh. für Chem. **1887**, 561.

<sup>3)</sup> Hübner und Lellmann, diese Berichte **13**, 460 [1880]; **14**, 207 [1881].

spricht unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen der Gleichung:



Diese Umsetzung führt wie alle derartige Reaktionen zu einem Gleichgewicht<sup>1)</sup>, das aber hier so weit nach der Seite der Dijodpropylalkoholbildung verschoben ist, daß man praktisch die Jodaddition als bis zu Ende gehend ansehen kann.

Der zu den Versuchen benutzte Allylalkohol wurde von Kahlbaum bezogen und zweimal 3 Stunden über gebranntem Kalk und einmal über metallischem Calcium am Rückflußkühler erhitzt, bis sich der Siedepunkt nicht mehr änderte, der bei 747.1 mm Druck 94.5—95.5° betrug. Das spez. Gewicht  $d_{25}^{25}$  wurde zu 0.8491 gefunden. Das verwendete Jod war reines Kahlbaumsches resublimiertes Jod, das noch einmal mit Jodkalium und dann einmal allein sublimiert und darauf im Exsiccator mehrere Tage getrocknet wurde. Als Lösungsmittel dienten die reinsten Kahlbaumschen Präparate von Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff; sie wurden über Chlorcalcium getrocknet und unmittelbar vor dem Gebrauch abdestilliert.

Während wir früher bei unseren Bromadditionsversuchen in zugeschmolzenen Gefäßen arbeiten mußten, ergab uns hier das Experiment, daß bei der geringeren Flüchtigkeit des Jods diese Vorsicht unnötig ist. Die Versuche wurden also in gut schließenden (hellen) Stöpselflaschen bei 25° im Wasserthermostaten ausgeführt. Abgewogene Mengen von Allylalkohol und Jod wurden getrennt in den Lösungsmitteln gelöst und zusammengegossen, worauf nach bestimmten Zeiten die verbrauchten Jodmengen mit titrierter Natriumthiosulfatlösung gemessen wurden. Der Endpunkt der Titration ist durch Stärkelösung gut zu erkennen; ganz allmählich findet eine Nachbläuung statt.

Entsprechend der obigen Umsetzungsgleichung handelt es sich um eine bimolekulare Reaktion, der die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = K(A-x)(B-x)$$

oder nach Integration unter Berücksichtigung, daß für  $t = 0$  auch  $x = 0$  ist,

$$\frac{1}{t(A-B)} \log \text{nat} \frac{B(A-x)}{A(B-x)} = \text{const.}$$

zukommt. Bei der Ausrechnung haben wir an Stelle der natürlichen Logarithmen die Briggschen Logarithmen benutzt.

<sup>1)</sup> Bauer, Journ. für prakt. Chem. [2] **72**, 201; diese Berichte **40**, 918 [1907].

In den folgenden Tabellen bedeuten A die Millimolmenge Allylalkohol und B die Millimolmenge  $J_2$  in 20 ccm Lösung, t die Zeiten in Stunden, x die umgesetzten Millimolmengen und K die Konstanten.

### Versuche in Chloroform-Lösung.

Tabelle 1.

A = 4.365. B = 0.6279.

t	x	K
9	0.1312	$2.6 \cdot 10^{-3}$
21	0.2962	3.1 »
26	0.3323	2.9 »
32	0.3890	3.2 »
40	0.3988	2.7 »
53	0.4780	2.9 »

Tabelle 2.

A = 2.983. B = 0.6847.

t	x	K
16	0.1598	$2.5 \cdot 10^{-3}$
25	0.2789	3.2 »
31	0.2910	2.7 »
44	0.3379	2.4 »
70	0.4691	2.7 »

Die Konstanz der unter K stehenden Werte zeigt die Gültigkeit der bimolekularen Reaktionsgleichung an. Die K-Werte sind auch, wie die Theorie verlangt, von den Anfangskonzentrationen unabhängig. Diese Regelmäßigkeit gilt aber nur so lange, als die Konzentration des Alkohols wesentlich höher als die des Jods ist.

Tabelle 3.

A = 1.0315. B = 0.5344.

t	x	K
46	0.2098	$5.2 \cdot 10^{-3}$
120	0.3563	4.9 »
144	0.3835	4.9 »
214.5	0.4005	3.6 »
312	0.4206	2.8 »

Tabelle 4.

A = 0.5945. B = 0.5344.

t	x	K
38.5	0.0945	$4.0 \cdot 10^{-3}$
72	0.1633	4.4 »
102	0.1930	3.9 »
141.5	0.2311	3.8 »
196	0.2450	3.0 »
270	0.2831	2.9 »
338	0.3078	2.8 »

In diesen beiden Fällen, wo die Konzentration des Alkohols nur doppelt oder eben so groß wie die des Jods ist, können nur die ersten unter K stehenden Werte als Konstanten bezeichnet werden; später erscheint stets ein fallender Gang. Es muß also während der langen Versuchsdauern bei diesen geringeren Konzentrationen eine anhaltende Ursache vorhanden sein, welche die Reaktionsgeschwindigkeit verlangsamt.

## Versuche in Schwefelkohlenstoff-Lösung.

Tabelle 5.

A = 4.411. B = 0.539.

t	x	K
7	0.1911	$6.3 \cdot 10^{-3}$
9	0.2479	7.0 »
16	0.3685	7.6 »
19	0.3871	6.9 »
26.5	0.4312	6.4 »

Tabelle 6.

A = 2.481. B = 0.539.

t	x	K
20	0.1480	$2.9 \cdot 10^{-3}$
45.5	0.2769	3.0 »
54.5	0.3107	2.9 »
67.5	0.3322	2.7 »

Die K-Werte in Chloroform und Schwefelkohlenstoff stimmen bei den nahezu gleichen Konzentrationen von Tabelle 2 und 6 überein; bei der höheren Konzentration von Tabelle 1 und 5 ist die Geschwindigkeit in Schwefelkohlenstoff größer als im Chloroform.

Die Konstanten, die theoretisch von den Anfangskonzentrationen unabhängig sein sollten, sind dies bei den Schwefelkohlenstoffversuchen nicht. Beim Vergleich von Tabelle 5 und 6, wo die Konzentrationen von B gleich sind, während die beiden Werte von A sich annähernd wie 2:1 verhalten, zeigen die Konstanten beinahe das entsprechende Verhältnis. Diese Erscheinung weist auf eine Komplikation hin, deren nähere Beschaffenheit unbekannt ist. Der von uns untersuchte Fall ist nicht der erste, bei dem eine solche Schwierigkeit auftritt. Burke und Donnan <sup>1)</sup> haben bei der Umsetzung von Alkyljodiden mit Silbernitrat in alkoholischer Lösung ebenfalls einen bimolekularen Reaktionsverlauf feststellen können, bei dem sich in jeder Versuchsreihe Konstanten zeigten, die aber genau wie bei unseren Versuchen von den Anfangskonzentrationen abhängig sind.

Will man also vergleichende Versuche ausführen, so wird es sich empfehlen, gleich konzentrierte Lösungen zu untersuchen.

## Versuch in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung.

Tabelle 7.

A = 4.375. B = 0.5452.

t	x	K
4.5	0.1913	$1.0 \cdot 10^{-2}$
5	0.2322	1.1 »
6	0.2514	1.1 »
8	0.3029	1.0 »
10	0.3332	1.0 »

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 85, 553.

Die Reaktion geht also schneller als in den entsprechenden Konzentrationen bei Chloroform (Tabelle 1) und bei Schwefelkohlenstoff (Tabelle 5).

Eine große Zahl von Versuchen stellten wir in Lösungsmittelgemengen an<sup>1)</sup>.

#### Versuche in Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff-Gemengen.

Tabelle 8. $\frac{1}{4} \text{CCl}_3\text{H}, \frac{3}{4} \text{CCl}_4$ A = 4.422. B = 0.5382.			Tabelle 9. $\frac{1}{2} \text{CCl}_3\text{H}, \frac{1}{2} \text{CCl}_4$ A = 4.376. B = 0.6573.			Tabelle 10. $\frac{3}{4} \text{CCl}_3\text{H}, \frac{1}{4} \text{CCl}_4$ A = 4.433. B = 0.5382.		
t	x	K	t	x	K	t	x	K
3	0.0687	$4.5 \cdot 10^{-3}$	10	0.2408	$4.7 \cdot 10^{-3}$	21	0.2499	$3.0 \cdot 10^{-3}$
20	0.3473	5.3 »	23	0.4246	4.8 »	29	0.3069	3.0 »
29	0.4019	4.9 »	30.5	0.4746	4.5 »	39	0.3610	2.9 »

Die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit, die in reinem Kohlenstofftetrachlorid hoch ist (Tabelle 7), wird schon durch einen verhältnismäßig kleinen Zusatz von Chloroform (Tabelle 8) beinahe bis zur geringen Konstanten des Chloroforms (Tabelle 1) herabgedrückt; das Gemenge von  $\frac{3}{4}$  Chloroform und  $\frac{1}{4}$  Tetrachlorkohlenstoff (Tabelle 10) zeigt die Konstante des Chloroforms (Tabelle 1); ein Einfluß des Tetrachlorkohlenstoffs mit der hohen Konstanten ist nicht mehr wahrzunehmen. Dasselbe zeigen die folgenden Tabellen:

#### Versuche in Tetrachlorkohlenstoff-Schwefelkohlenstoff-Gemengen.

Tabelle 11. $\frac{1}{4} \text{CS}_2, \frac{3}{4} \text{CCl}_4$ A = 4.425. B = 0.5302.			Tabelle 12. $\frac{1}{2} \text{CS}_2, \frac{1}{2} \text{CCl}_4$ A = 4.498. B = 0.5483.			Tabelle 13. $\frac{3}{4} \text{CS}_2, \frac{1}{4} \text{CCl}_4$ A = 4.471. B = 0.5361.		
t	x	K	t	x	K	t	x	K
4	0.1249	$8.4 \cdot 10^{-3}$	5	0.1960	$8.7 \cdot 10^{-3}$	9.66	0.2602	$6.8 \cdot 10^{-3}$
6	0.2123	8.6 »	7.5	0.2347	7.4 »	11	0.2852	7.1 »
8	0.2656	8.8 »	11	0.3312	8.5 »	21	0.4091	6.9 »
11	0.3337	9.2 »	23	0.4356	7.1 »	23	0.4126	6.8 »

<sup>1)</sup> Ältere derartige Versuche siehe bei Hemptinne und Bekaert, Ztschr. für physikal. Chem. 28, 225.

Bei den Versuchen in Chloroform-Schwefelkohlenstoff-Gemengen wird die Geschwindigkeitskonstante schließlich noch unter die des Chloroforms herabgedrückt:

Tabelle 14.  
 $\frac{1}{4} \text{CCl}_3\text{H}, \frac{3}{4} \text{CS}_2$   
 $A = 4.433. B = 0.5341.$

t	x	K
28	0.2940	$2.9 \cdot 10^{-3}$
44	0.3577	2.6 »
53	0.3871	2.9 »

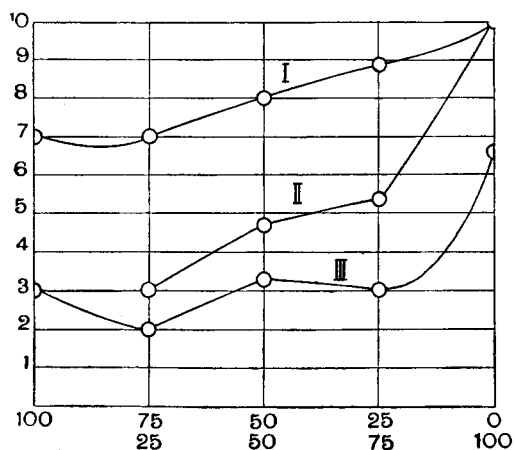
Tabelle 15.  
 $\frac{1}{2} \text{CCl}_3\text{H}, \frac{1}{2} \text{CS}_2$   
 $A = 4.482. B = 0.5483.$

t	x	K
5	0.0833	$3.2 \cdot 10^{-3}$
11	0.1671	3.3 »
23	0.2837	3.2 »

Tabelle 16.  
 $\frac{3}{4} \text{CCl}_3\text{H}, \frac{1}{4} \text{CS}_2$   
 $A = 4.419. B = 0.5341.$

t	x	K
28	0.2342	$2.1 \cdot 10^{-3}$
44	0.3141	2.1 »
56	0.3685	2.2 »
67.5	0.3773	1.9 »

Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten in den Lösungsmittelgemengen ist also sehr individuell und läßt sich am besten durch ein Kurvenbild darstellen, wo auf der Ordinatenachse die Konstanten und auf der Abszissenachse die Zusammensetzungen der Lösungsmittel angegeben sind.



I ist das Schwefelkohlenstoff-Kohlenstoff-tetrachlorid-Gemenge; der linke Anfangspunkt entspricht reinem Schwefelkohlenstoff, der rechte reinem Tetrachlorkohlenstoff.

II ist das Chloroform-Kohlenstofftetrachlorid-Gemisch; der linke Anfangspunkt entspricht dem reinen Chloroform, der rechte reinem Tetrachlorkohlenstoff.

III ist das Chloroform-Schwefelkohlenstoff-Gemisch; der linke Anfangspunkt entspricht dem reinen Chloroform, der rechte dem reinen Schwefelkohlenstoff.

Für die von uns untersuchten Fälle, bei denen ein größerer Überschuß von Allylalkohol verwendet wurde, kann man noch eine andere Reaktionsgleichung ausrechnen unter der Annahme, daß die Konzentration des Alkohols nur verhältnismäßig unbedeutend durch die Reaktion geändert wird. Führt man diese Konzentration daher

als konstant in die Gleichung ein <sup>1)</sup>, so ergeben sich die Beziehungen einer scheinbar monomolekularen Reaktion:

$$\frac{dx}{dt} = KA(B-x)$$

$$KA = K_1$$

$$\frac{dx}{dt} = K_1(B-x)$$

und nach der bekannten Integration

$$\frac{1}{t} \log \text{nat} \frac{B}{B-x} = K_1.$$

In den folgenden Reihen sind für einige der vorhergehenden Tabellen, wo A erheblich größer als B ist, diese neuen Werte berechnet, die wirklich konstant erscheinen (an Stelle der natürlichen wurden die Briggschen Logarithmen benutzt).

Nach Tabelle 1	Nach Tabelle 2	Nach Tabelle 5
$K_1 = 1.1 \cdot 10^{-2}$	$K_1 = 7.2 \cdot 10^{-3}$	$K_1 = 2.7 \cdot 10^{-2}$
1.3 »	9.1 »	3.0 »
1.3 »	7.8 »	3.1 »
1.3 »	6.7 »	2.9 »
1.1 »	7.2 »	2.6 »
1.2 »		

Ein Blick auf diese neuen Konstanten der Tabellen 1 und 2 zeigt, daß diese Werte von den Anfangskonzentrationen abhängen, was als theoretische Folgerung der obigen Gleichung erscheint, in der  $K_1$  gleich  $KA$  gesetzt worden ist, so daß  $K_1$  stets mit A (der Anfangskonzentration des Alkohols) variiert. Es ist dies bekanntlich ein prinzipieller Unterschied dieser scheinbar monomolekularen Reaktion von einer wirklich monomolekularen, wo die Konstanten in jeder Versuchsreihe denselben Wert zeigen müssen. Die  $K_1$ -Werte von Tabelle 1 und 2 zeigen dasselbe Verhältnis wie die Alkoholkonzentrationen.

Breslau, 5. Juni 1907. Chemisches Institut der Universität.

<sup>1)</sup> Ostwald, Lehrbuch II, 2, 230 [1896—1902]. S. auch W. Biltz, Ztschr. für Elektrochem. 11, 409.