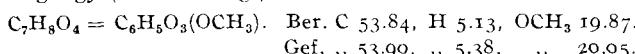


unter Kühlung durch Eiswasser mit 10 g 50-proz. Schwefelsäure vorsichtig angesäuert und die ausgeschiedene Benzoësäure (Krystalle, Schmp. 121°, Ausbeute 0.25 g) abfiltriert.

Das saure, sehr schwach gelb gefärbte Filtrat (etwa 20 ccm) wurde nun mit Kochsalz gesättigt und 5-mal ausgeäthert (im ganzen mit 100 ccm), der Äther nach dem Trocknen auf annähernd 5 ccm eingeengt und danach im Vakuum abgedunstet. Es blieb eine stark nach Essigsäure riechende, schwach gelbe, ölige Substanz zurück, welche beim Anreiben bald krystallisierte. Die Krystalle wurden auf der Tonplatte getrocknet, zur Reinigung in 4 ccm Essigester gelöst und die Lösung mit der doppelten Menge Chloroform versetzt, wobei sich langsam farblose, kurznadelige Krystalle aussieden.

10.71 mg Sbst. (im Vak. über  $P_2O_5$  getrockn.): 21.17 mg  $CO_2$ , 5.19 mg  $H_2O$ . — 4.12 mg Sbst.: 6.26 mg AgJ (Zeisel-Pregl).



Diese Krystalle zeigten in wäßriger Lösung mit Eisenchlorid eine braune Färbung. Sie schmolzen bei 186° zu einer braunen Flüssigkeit; bei derselben Temperatur schmolz eine gemischte Probe mit Iretol aus Tectorigenin.

Tokyo, Juli 1933.

**269. Lothar Birckenbach und Josef Goubeau: Über die Reaktion von Metallsalzen mit Jod und Brom in Gegenwart von Benzol (XXII. Mitteil.<sup>1)</sup> zur Kenntnis der Pseudohalogene).**

[Aus d. Chem. Institut d. Bergakademie Clausthal.]  
(Eingegangen am 3. August 1933.)

In einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> hatte uns die Aufklärung der Reaktion von Silberperchlorat und Jod in organischen Flüssigkeiten zu der Erkenntnis geführt, daß sich durch diese Umsetzung ein neuer, einfacher Weg eröffnet, um in einer ganzen Reihe organischer Verbindungen, ohne Temperatur-Steigerung, mit guten Ausbeuten, Substitution eines H-Atoms durch ein J-Atom zu erzielen. Wir nahmen an, daß dieser Substitutionsvorgang die primäre Bildung von Jod-perchlorat,  $J.ClO_4$ , zur Voraussetzung hat, und konnten in der Folge das Auftreten dieses Misch-halogens durch dessen Addition an Cyclohexen sicherstellen<sup>1)</sup>. In gleicher Weise konnten wir mit Hilfe der Cyclohexen-Anlagerung den Beweis erbringen, daß ganz allgemein bei Reaktionen von Silbersalzen einbasischer Säuren mit Jod primär die entsprechenden Misch-halogene entstehen und sich ihre Cyclohexen-Anlagerungsprodukte isolieren lassen<sup>1)</sup>. Diese Misch-halogene gehören nicht dem Typ der Säure-jodide zu, sondern sind als Salze — in weitestem Sinne des Wortes — des positiv einwertigen Jods aufzufassen.

Die neue Aufgabe war, Aufschluß zu gewinnen, einmal, in welchem Ausmaße neben den Silbersalzen andere Metallsalze, mit Jod oder mit

<sup>1)</sup> XXI. Mitteil.: B. 65, 1339 [1932].

<sup>2)</sup> Birckenbach u. Goubeau, B. 65, 395 [1932].

Brom behandelt, zur Umsetzung und Substitution im angegebenen Sinne befähigt sind, wobei wir die Versuche auf Benzol beschränkten, das sich früher infolge rascher und eindeutiger Substitution als sehr geeignet erwiesen hatte. Zum zweiten sollte die Umsetzung und Substitution bei Heranziehung von Metallsalzen mehrbasischer Säuren untersucht werden. Wir bringen nachstehend die Ergebnisse dieser Untersuchungen.

Während sich Silber-, Quecksilber(II)<sup>3)</sup>-, Gold(I)- und sehr gering auch Kupfer(I)- und Kupfer(II)-salze zur Bildung von Misch-halogenen oder — für das Gesamtbild grundsätzlicher ausgedrückt — Jod-Anionen und weiterhin zur Substitution des Benzols unter Bildung von Jod-benzol, Metalljodid und Säure befähigt erwiesen, konnten mit Zink-, Cadmium-, Thallium(I)- und Blei(II)-salzen die analogen Reaktionen nicht hervorgerufen werden, auch nicht unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid, dessen Zusatz, wie sich herausgestellt hatte, nur die Geschwindigkeit der Umsetzung der Salze der erstgenannten Metalle zu steigern vermag.

Schließlich wurde noch versucht, ob nicht durch Umsetzungen mit Brom bei den zweitgenannten Salzen die Reaktion erzwungen werden könnte; aber auch damit ergab sich, ähnlich wie beim Aluminiumchlorid, nur eine Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber den erstgenannten.

Zur Erklärung für dieses Tatsachen-Material äußern wir die Ansicht, daß die Bindungsart der erstgenannten Metallsalze mehr unpolarer, die der nachgenannten Gruppe mehr polarer Natur ist, daß also der unpolare Bindungs-Typus entscheidend ist für das Gelingen der Reaktion. Nachstehend wird gezeigt, daß diese Ansicht recht gut mit anderen Beobachtungen übereinstimmt.

Schon lange ist die Abweichung einer Reihe von Quecksilbersalzen vom polaren Bindungs-Typus auf Grund ihrer anomalen molaren Leitfähigkeit erkannt; für wasser-freies Silberperchlorat forderte Hantzsch<sup>4)</sup> wegen dessen großer Löslichkeit in organischen Flüssigkeiten ester-artige, d. h. unpolare Bindung. Fließenden Übergang mit zunehmender Polarisation zeigen die Silberhalogenide:  $\text{AgF} \rightarrow \text{AgCl} \rightarrow \text{AgBr} \rightarrow \text{AgJ}$ ; Silberfluorid ist ein typisches Salz, Silberjodid hat diamant-artige (unpolare) Bindung. Es ist in diesem Zusammenhange die Feststellung von Krishnamurti<sup>5)</sup> bemerkenswert, daß bei polaren Molekülen der Raman-Effekt nicht oder jedenfalls nur schwach, bei unpolaren stark vorhanden ist. So geben Quecksilbersalze ausgeprägte Streuspektren<sup>5)</sup><sup>6)</sup>, ebenso einige Silbersalze<sup>7)</sup>, während Cadmiumsalze<sup>6)</sup><sup>8)</sup> (mit Ausnahme des Jodids<sup>5)</sup><sup>7)</sup>), ferner Zink<sup>5)</sup><sup>8)</sup>-, Blei<sup>5)</sup>- und Aluminiumsalze<sup>9)</sup> keine Linien geben, in bemerkenswertem Einklang mit unseren Ergebnissen über die Reaktionsfähigkeit der Salze.

Des fernersten konnten Braune und Engelbrecht<sup>7)</sup> die Abweichung der Salze des Quecksilbers, Silbers und Kupfers von der polaren Bindung an den

<sup>3)</sup> Nach Brunel, Ann. Chim. Phys. [8] **6**, 229 [1905], verhalten sich Quecksilbersalze wie die Silbersalze. <sup>4)</sup> B. **60**, 1939 [1927].

<sup>5)</sup> Nature **125**, 892 [1930]; Indian Journ. Physics **5**, 113 [1930].

<sup>6)</sup> Woodward, Physikal. Ztschr. **31**, 792 [1930]; Braune u. Engelbrecht, Ztschr. physikal. Chem. (B) **10**, 1 [1930].

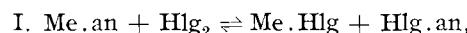
<sup>7)</sup> Braune u. Engelbrecht, Ztschr. physikal. Chem. (B) **11**, 409 [1931].

<sup>8)</sup> Gerlach, Physikal. Ztschr. **31**, 695 [1930].

<sup>9)</sup> Daure, Compt. rend. Acad. Sciences **188**, 61 [1929].

inneren Schwingungen der Cyan-Gruppe in den Cyan-Komplexsalzen nachweisen. Für organische Nitrile<sup>10)</sup> (unpolare Bindung) liegt die Schwingung der Cyan-Gruppe bei  $2230-2250\text{ cm}^{-1}$ , hingegen bei Kaliumcyanid (polare Bindung) bei  $2080\text{ cm}^{-1}$ . Für Quecksilbercyanid bzw. komplexes Kalium-quecksilbercyanid wurden Werte von  $2195$  bzw.  $2150\text{ cm}^{-1}$ , für komplexes Silbercyanid von  $2139\text{ cm}^{-1}$  und für komplexes Kupfercyanid von  $2095\text{ cm}^{-1}$  gemessen. Diese Frequenzen liegen zwischen den charakteristischen Grenzwerten für polare und unpolare Bindung, und zwar ergibt sich für Kupfersalze eine geringfügige Abweichung von der polaren Bindung, hingegen für Silber- und Quecksilbersalze schon eine starke, in Übereinstimmung mit unseren Versuchs-Ergebnissen, die bei Kupfersalzen eine geringe, an der Grenze der Feststellbarkeit liegende Reaktionsfähigkeit ergaben, in Gegensätzlichkeit zu den rasch sich mit Jod umsetzenden Silber- und Quecksilbersalzen.

Nach unserer Ansicht vollzieht sich die Umsetzung der Metallsalze mit Jod bzw. Brom in Benzol in zwei Stufen:



Der erste Vorgang, die Bildung des Misch-halogens, stellt aller Wahrscheinlichkeit nach ein Gleichgewicht dar, das auf Grund der zumeist stark negativen Wärme-Tönung weitgehend nach links verschoben ist; der zweite, die Substitution des Benzols, ist durch Aluminiumchlorid katalysierbar in der gleichen Weise wie die Reaktion von Brom und Benzol. Daß nicht etwa direkte Substitution des Benzols durch Jod bzw. Brom stattfindet, ließ sich durch zwei Versuchs-Ergebnisse belegen. Denn wäre es so, dann könnte erwartet werden, daß Jodierung bzw. Bromierung des Benzols eintritt, wofern nur durch Carbonate oder Oxyde für die rasche Beseitigung des entstehenden Halogenwasserstoffs Sorge getragen wird. Allein die mit Jod wie mit Brom in Gegenwart von Natriumcarbonat und von Calciumoxyd ausgeführten Substitutions-Versuche scheiterten. Des weiteren läßt sich aus der großen Differenz der gemessenen Werte<sup>11)</sup> für die Reaktionsgeschwindigkeiten, die bei ungefähr gleich durchgeführten Umsetzungen innerhalb der verschiedenen Silber- und innerhalb der Quecksilbersalze zutage traten, erkennen, daß die Umsetzungen stark von den verschiedenen Anionen beeinflußt sind und die Reaktions-Geschwindigkeit überwiegend von der Aktivität der Misch-halogene gegenüber Benzol abhängt. Demgegenüber müßte bei Annahme der direkten Jodierung eine fast vollkommene Unabhängigkeit vom Anion gefordert werden. Im Gegensatz hierzu ergeben die Versuche eine Ähnlichkeit innerhalb der Anionen, eine wesentliche Stütze für unsere Auffassung des Reaktions-Vorganges. Beispielsweise zeigten die Choride in fast allen Fällen eine sehr schwache, erst auf Zusatz von Aluminiumchlorid hin, feststellbare Reaktionsfähigkeit, die Perchlorate des Silbers wie des

<sup>10)</sup> Dadieu, Monatsh. Chem. **57**, 437 [1931].

<sup>11)</sup> Um 50 % des berechneten Jods umzusetzen, wurde für Silbersalze an Zeit benötigt: Perchlorat 12 Min., Nitrat 36 Stdn., Nitrit  $2\frac{1}{2}$  Tage, Sulfat 24 Tage, Phosphat 83 Tage, Chlorid  $\infty$ . Angesichts seiner großen Löslichkeit in Benzol und der dadurch bedingten größeren Reaktionsgeschwindigkeit nimmt Silberperchlorat eine Sonderstellung ein.

Quecksilbers<sup>12)</sup> einheitlich sehr große und die verschiedenen Metallsulfate annähernd unter sich Proportionalität.

Die Reaktion Silbernitrat und Jod wird durch Salpetersäure beschleunigt, daran wahrnehmbar, daß die erste Menge Jod zur Umsetzung viel mehr Zeit beansprucht (9 Stdn.), als die spätere (2–3 Stdn.) und bestätigt bei Wiederholung des Versuches, dem von vornherein etwas rauchende Salpetersäure zugefügt wurde. Es ist möglich, daß Salpetersäure mit Silbernitrat eine reaktionsfähigere Umlagerungsverbindung bildet oder durch Auflockerung des Gitter-Verbandes des Silbernitrats größere Reaktionsfähigkeit herbeiführt. Ein Zusatz von Schwefelsäure erwies sich bei der Bleisulfat-Umsetzung ohne jeden Einfluß.

In anderer Anordnung erwies sich konz. Schwefelsäure von Nutzen. Löst man nämlich Silbersulfat und Jod in konz. Schwefelsäure auf, so bildet sich eine tief dunkelbraune Lösung, die Benzol in Jod-benzol verwandelt. Gleichartige Lösung und analoges Verhalten zeigen Quecksilber(I)- und -(II)-sulfat, während zum Vergleich Bleisulfat, in konz. Schwefelsäure gelöst und mit Jod versetzt, keinerlei Färbung hervorruft und so auch in diesem Falle wiederum das völlig andersartige Verhalten erkennen läßt. Die Natur der dunkelbraunen Lösungen ist noch nicht sicher gestellt.

Kurz erwähnt sei, daß in allen Fällen als Hauptprodukt Jod- bzw. Brom-benzol resultierte. Diese Tatsache ist nach unserer Auffassung des Reaktions-Mechanismus überraschend, da die primär entstehenden Mischhalogene aus mehr oder minder gleichgearteten Partnern bestehen und nicht einzusehen ist, warum nur immer Jod und Brom und nicht einmal umgekehrt das Pseudohalogen Aufnahme im Benzol gefunden hat. Zwar konnte bei der Umsetzung von Silbernitrit mit Jod und mit Brom ein geringer Betrag von Nitro-benzol nachgewiesen werden, bei Brom ein größerer als bei Jod. Doch ist dieser Fall nicht eindeutig, da eine substituierende Wirkung der Salpetersäure bekannt ist<sup>13)</sup>. Auch bei der Umsetzung von Silberacetat mit Brom wurde Phenylacetat nachgewiesen. Der Grund für diese Tatsachen konnte noch nicht aufgeklärt werden.

Zum Schlusse wird hervorgehoben, daß besondere Verhältnisse bei den Reaktionen mit Salzen zwei- und mehrbasischer Säuren nicht aufgetreten sind. Aus dem Ausfall der jüngst mit Silbersalzen mehrbasischer Säuren und Jod in Gegenwart von Cyclohexen durchgeführten Umsetzungen, über die binnen kurzem ausführlich berichtet werden wird, gelangten wir zu der Ansicht, daß die Gruppen der einbasischen von denen der mehrbasischen Säuren nur dadurch unterschieden sind, daß erstere in der Gruppe ein, letztere zwei, drei oder vier Atome beherbergen, die je von einem Elektronen-Septett umgeben sind. Demnach stehen sich negativ ein- und mehrwertige Atomgruppen keineswegs in Gegensätzlichkeit gegenüber, der ganze Unterschied liegt darin, daß man eine Reaktion bei einwertigen einmal, bei mehrwertigen Gruppen mehrmals an der gleichen Gruppe vornehmen kann. Über

<sup>12)</sup> Es sei vermerkt, daß die Reaktions-Geschwindigkeit des Quecksilberperchlorats gegen Ende nachläßt, was auf Vorliegen des basischen, nicht einheitlichen Salzes zurückzuführen ist.

<sup>13)</sup> Hodgson u. Kershaw, Journ. chem. Soc. London 1930, 277; Hodgson u. Crooh, Journ. chem. Soc. London 1932, 1812.

die Art der hierbei auftretenden Misch-halogene wird ebenfalls später berichtet werden.

### Beschreibung der Versuche.

Da alle Versuche unter gleichen Bedingungen ausgeführt wurden, so genügt es, den Verlauf eines Versuches zu beschreiben. Die Umsetzungen erfolgten in 300-ccm-Erlenmeyer-Kolben, in welche die trocknen, fein gepulverten Salze eingewogen, 100 ccm Benzol und schließlich 1 g Jod hinzugefügt wurden. Das Ganze blieb unter gelegentlichem Schütteln bei Zimmer-Temperatur sich selbst überlassen. Hatte sich das Jod umgesetzt, kenntlich am Verschwinden der Jodfarbe, so wurde ein zweites g Jod hinzugefügt und so weiter, bis die Reaktion zum Stillstand kam, was dann angenommen wurde, wenn das zuletzt hinzugefügte g Jod in der 5-10-fachen Zeit, die das Verschwinden des vorhergehenden g Jods beanspruchte, sich noch nicht umgesetzt hatte. Die zur Reaktion notwendigen Zeiten wurden notiert. In der nachfolgenden Zusammenstellung der Versuchs-Ergebnisse sind immer diejenigen Zeiten aufgeführt, die benötigt wurden, um 10, 25 bzw. 50 % der theoretisch berechneten Menge Jod in Reaktion zu bringen. Weiterhin ist unter dem Jod-Gesamtverbrauch die bis zum Stillstand der Reaktion umgesetzte Menge angegeben, und zwar in % der theoretisch errechneten.

Um die Menge des entstandenen Jod- bzw. Brom-benzols zu bestimmen, wurde von den Salzen abfiltriert, mit etwas Benzol nachgewaschen, das unverbrauchte Jod durch Ausschütteln mit schwefliger Säure entfernt, das Benzol mit verd. Sodalösung und Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Dann wurde das Benzol abdestilliert und das Jod-benzol zwischen 183-186° aufgefangen und gewogen. Die Ausbeute wurde in allen Fällen auf das angewandte Jod bezogen. Versuche, bei denen keine Umsetzung beobachtet werden konnte, standen 3-6 Monate.

An erster Stelle sind alle Versuche angeführt, die mit Jod allein ausgeführt wurden; dann folgen Beispiele mit Jod unter Zusatz von Aluminiumchlorid, das durchwegs in Mengen von 1 g zugefügt wurde. Schließlich folgen noch einige Beispiele von Umsetzungen mit Brom, bei denen das Brom aus einer Bürette ccm-weise hinzugefügt wurde. Das gebildete Brom-benzol wurde zwischen 153-155° aufgefangen.

Silberperchlorat und Jod: 21 g =  $1/12$  Mol. verbr. 10 % 3 Min.; 25 % 7 Min.; 50 % 12 Min.; Gesamtverbrauch 100 %; Ausbeute 80 %. Die Umsetzung erfolgte in Gegenwart von Calciumcarbonat zur Bindung der Perchloräure und des Wassers<sup>2)</sup>.

Silbernitrat und Jod: 12 g =  $1/14$  Mol. verbr. 10 % 8 Std.; 25 % 20 Std.; 50 % 30 Std.; Gesamtverbrauch 100 %; Ausbeute 90 %; 17 g =  $1/10$  Mol. verbr. 10 % 12 Std.; 25 % 20 Std.; 50 % 36 Std.; Gesamtverbrauch 90 %; Ausbeute 100 %.

Silbernitrit und Jod: 16 g =  $1/10$  Mol. verbr. 10 % 10 Std.; 25 %  $1\frac{1}{2}$  Tage; 50 %  $2\frac{1}{2}$  Tage; Gesamtverbrauch 90 %; Ausbeute 85 %. Da bei der Reaktion salpetrige Säure entsteht, die in Stickoxyde und Wasser zerfällt, das die Reaktion stört, so wurde zu dessen Bindung  $P_2O_5$  zum Reaktionsgemisch hinzugefügt. Bei der Destillation des Jod-benzols stieg die Temperatur über 190°, und der Siederückstand besaß den charakteristischen Geruch nach Nitro-benzol.

Silbermetaphosphat und Jod: 10 g =  $1/_{19}$  Mol. verbr. 10%  $1^{1/2}$  Tage; 25% 8 Tage; Gesamtverbrauch 35%; Ausbeute 55%.

Silberacetat und Jod: 13 g =  $1/_{13}$  Mol. verbr. 10% 6 Min.; 25% 15 Min.; 50% 35 Min.; Gesamtverbrauch 60%. Ausbeute 6%. Die große Reaktions-Geschwindigkeit bis zur Hälfte des theoretisch berechneten Jods und die äußerst geringe Ausbeute finden in der Bildung des Doppelsalzes  $\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{J}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)^{14)}$  ihre Erklärung, das nach den Ergebnissen des Versuches nur noch sehr langsam substituierend auf Benzol einwirkt.

Silberchlorid und Jod: 14 g =  $1/_{10}$  Mol. verbr. 0%.

Silbersulfat und Jod: 10 g =  $1/_{30}$  Mol. verbr. 10% 4 Tage; 25% 9 Tage; 50% 24 Tage; Gesamtverbrauch 70%; Ausbeute 55%.

Silberphosphat und Jod: 10 g =  $1/_{40}$  Mol. verbr. 10% 22 Tage; 25% 53 Tage; 50% 83 Tage; Gesamtverbrauch 70%; Ausbeute 80%.

Cuprichlorid und Jod: 7 g =  $1/_{20}$  Mol. verbr. 0%.

Cuprisulfat und Jod: 8 g =  $1/_{20}$  Mol. verbr. 0%.

Cupriperchlorat und Jod: 30 g =  $1/_{9}$  Mol. verbr. 0%. Das Salz wurde dargestellt aus Kupfercarbonat und Perchlorsäure, die Lösung im Vakuum eingedampft unter stufenweisem Erhitzen auf 85°, 180° und schließlich 200°, wobei schon merkliche Mengen Perchlorsäure abdestillierten unter Bildung eines basischen Salzes. Die Analyse ergab 22.13% Cu; für  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  ber. 24.22% Cu.

Cuprochlorid und Jod: 10 g =  $1/_{10}$  Mol. verbr. 4% 2 Monate; Gesamtverbrauch 4%; Ausbeute 40%.

Aurochlorid und Jod: 4 g =  $1/_{50}$  Mol. verbr. 25% 1 Tag; 40% 2 Tage; Gesamtverbrauch 40%; Ausbeute 90%. Das Salz war aus Aurichlorid durch Erhitzen auf 180° im Vakuum dargestellt worden.

Zinkchlorid und Jod: 7 g =  $1/_{20}$  Mol. verbr. 0%.

Cadmiumchlorid und Jod: 9 g =  $1/_{20}$  Mol. verbr. 0%.

Cadmiumbromid und Jod: 5 g =  $1/_{50}$  Mol. verbr. 0%.

Cadmiumperchlorat und Jod: 17.5 g =  $1/_{17}$  Mol. verbr. 0%. Dargestellt aus Cadmiumcarbonat und Perchlorsäure und analog wie bei Cupriperchlorat entwässert.

$\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ . Ber. Cd 36.10,  $\text{ClO}_4$  63.89. Gef. Cd 32.55, 32.75,  $\text{ClO}_4$  58.66<sup>15)</sup>.

Auch hier hatte sich ein basisches Perchlorat gebildet.

Quecksilberperchlorat und Jod: 10 g =  $1/_{40}$  Mol. verbr. 10% 10 Min.; 25%  $8^{1/2}$  Stdn.; 50% 55 Stdn.; Gesamtverbrauch 70%; Ausbeute 60%. Die Darstellung des Salzes erfolgte aus berechneten Mengen Quecksilberoxyd und 70-proz. Perchlorsäure, Trocknung des Salzes durch gelindes Erhitzen in Vakuum.

$\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ . Ber. Hg 50.21,  $\text{ClO}_4$  49.79. Gef. Hg 49.78, 46.86, 50.24,  $\text{ClO}_4$  40.42, 43.28, 40.59.

Der geringe Gehalt an  $\text{ClO}_4$  spricht für basische Salze, von denen mehrere in der Literatur beschrieben sind<sup>16)</sup>.

<sup>14)</sup> Wieland u. Fischer, A. **446**, 49 [1926].

<sup>15)</sup> Das  $\text{ClO}_4'$  wurde bestimmt nach Birkenbach u. Goubeau, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **203**, 9 [1931].

<sup>16)</sup> Chikashigé, Journ. chem. Soc. London **87**, 822 [1905].

Quecksilbersulfat und Jod: 15 g =  $\frac{1}{20}$  Mol. verbr. 10 % 16 Tage; 25 % 53 Tage; Gesamtverbrauch 30 %; Ausbeute 75 %.

Quecksilbernitrat und Jod: 16 g =  $\frac{1}{20}$  Mol. verbr. 10 % 2 Tage; 20 % 7 Tage; Gesamtverbrauch 20 %; Ausbeute 55 %.

Quecksilberchlorid und Jod: 27 g =  $\frac{1}{10}$  Mol. verbr. 5 % 6 Monate; Gesamtverbrauch 5 %; Ausbeute 60 %.

Quecksilberacetat und Jod: 15 g =  $\frac{1}{20}$  Mol. verbr. 0 %.

Quecksilberphosphat und Jod: 13 g =  $\frac{1}{60}$  Mol. verbr. 0 %.

Thalloperchlorat und Jod: 3 g =  $\frac{1}{100}$  Mol. verbr. 0 %. Die Probe wurde aus Thallocarbonat und Perchlorsäure als ein schwerlösliches, kristallines Salz dargestellt.

$\text{TiClO}_4$ . Ber.  $\text{ClO}_4$  32.73. Gef.  $\text{ClO}_4$  33.48.

Aluminiumchlorid und Jod: 13 g =  $\frac{1}{10}$  Mol. verbr. 0 %.

Bleisulfat und Jod: 15 g =  $\frac{1}{20}$  Mol. verbr. 0 %.

Bleinitrat und Jod: 13 g =  $\frac{1}{20}$  Mol. verbr. 0 %.

Bleichlorid und Jod: 12 g =  $\frac{1}{20}$  Mol. verbr. 0 %.

Bleibromid und Jod: 37 g =  $\frac{1}{10}$  Mol. verbr. 0 %.

Calciumoxyd und Jod: 10 g =  $\frac{1}{6}$  Mol. verbr. 0 %.

Natriumperchlorat und Jod: 12 g =  $\frac{1}{10}$  Mol. verbr. 0 %.

Natriumcarbonat und Jod: 10 g =  $\frac{1}{11}$  Mol. verbr. 0 %.

Silberchlorid, Jod und Aluminiumchlorid: 14 g =  $\frac{1}{10}$  Mol. verbr. 10 % 10 Tage; 24 % 2 Monate; Gesamtverbrauch 24 %; Ausbeute 70 %.

Cuprichlorid, Jod und Aluminiumchlorid: 7 g =  $\frac{1}{20}$  Mol. verbr. 4 %  $\frac{1}{2}$  Monate; Gesamtverbrauch 4 %; Ausbeute 40 %.

Cuprochlorid, Jod und Aluminiumchlorid: 10 g =  $\frac{1}{10}$  Mol. verbr. 8 %  $\frac{1}{2}$  Monate; Gesamtverbrauch 8 %; Ausbeute 50 %.

Zinkchlorid, Jod und Aluminiumchlorid: 7 g =  $\frac{1}{20}$  Mol. verbr. 0 %.

Cadmiumchlorid, Jod und Aluminiumchlorid: 9 g =  $\frac{1}{20}$  Mol. verbr. 0 %.

Cadmiumbromid, Jod und Aluminiumchlorid: 5 g =  $\frac{1}{50}$  Mol. verbr. 0 %.

Quecksilberchlorid, Jod und Aluminiumchlorid: 27 g =  $\frac{1}{10}$  Mol. verbr. 10 % 2 Tage; 20 % 40 Tage; Gesamtverbrauch 20 %; Ausbeute 75 %.

Quecksilbersulfat, Jod und Aluminiumchlorid: 15 g =  $\frac{1}{20}$  Mol. verbr. 10 % 5 Tage; 25 % 22 Tage; 50 % 55 Tage; Gesamtverbrauch 55 %; Ausbeute 80 %.

Quecksilbernitrat, Jod und Aluminiumchlorid: 16 g =  $\frac{1}{20}$  Mol. verbr. 10 % 30 Min.; 20 % 6 Tage; Gesamtverbrauch 20 %; Ausbeute 90 %.

Bleisulfat, Jod und Aluminiumchlorid: 15 g =  $\frac{1}{20}$  Mol. verbr. 0 %.

Bleichlorid, Jod und Aluminiumchlorid: 12 g =  $\frac{1}{20}$  Mol. verbr. 0 %.

Bleibromid, Jod und Aluminiumchlorid: 37 g =  $\frac{1}{10}$  Mol. verbr. 0 %.

Bleinitrat und Jod bei 80 %: 13 g =  $\frac{1}{20}$  Mol. verbr. 0 %.

Bleisulfat, Jod und 1 ccm konz. Schwefelsäure: 15 g =  $\frac{1}{20}$  Mol. verbr. 0 %.

Silbernitrat, Jod und  $\frac{1}{4}$  ccm rauch. Salpetersäure: 17 g =  $\frac{1}{10}$  Mol. verbr. 10% 5 Stdn.; 25% 11 Stdn.; 50% 22 Stdn.; Gesamtverbrauch 100%; Ausbeute 95%.

Silberperchlorat und Brom: 21 g =  $\frac{1}{10}$  Mol. verbr. 10% 1 Min.; 25% 3 Min.; 50% 6 Min.; Gesamtverbrauch 95%; Ausbeute 55%.

Silbernitrat und Brom: 16 g =  $\frac{1}{10}$  Mol. verbr. 10% 30 Min.; 25%  $\frac{1}{2}$  Stdn.; 50% 4 Stdn.; Gesamtverbrauch 100%; Ausbeute 80%. Auch in diesem Falle wurde zur Bindung des aus der salpetrigen Säure sich bildenden Wassers  $P_2O_5$  dem Reaktionsgemisch hinzugefügt. Der beträchtliche Nachlauf von 160—200° zeigte deutlichen Geruch nach Nitro-benzol.

Silberacetat und Brom: 34 g =  $\frac{1}{5}$  Mol. verbr. 10% 15 Min.; 25% 50 Min.; 50% 4 Stdn.; Gesamtverbrauch 60%; Ausbeute 45%. Da bei der Destillation ein erheblicher Rückstand von Brom-benzol blieb, so wurde dieser auf die Anwesenheit von Phenylacetat untersucht durch Verseifen mit Natronlauge; die Lösung wurde dann mit Schwefelsäure angesäuert und teilweise abdestilliert. Im Destillat konnte Phenol durch Zusatz von Brom als 2.4.6-Tribrom-phenol nachgewiesen werden.

Silberchlorid und Brom: 14 g =  $\frac{1}{10}$  Mol. verbr. 0%.

Silbersulfat und Brom: 15 g =  $\frac{1}{20}$  Mol. verbr. 10% 5 Min.; 25% 12 Min.; 50% 20 Min.; Gesamtverbrauch 100%; Ausbeute 55%.

Cuprisulfat und Brom: 8 g =  $\frac{1}{20}$  Mol. verbr. 10% 3 Stdn.; 25% 6 Stdn.; 50% 10 Stdn.; Gesamtverbrauch 90%; Ausbeute 90%. Als Reaktionsprodukt entstand schwarzes Cupribromid.

Quecksilbersulfat und Brom: 15 g =  $\frac{1}{20}$  Mol. verbr. 10% 3 Stdn.; 25% 10 Stdn.; 50% 2 Tage; Gesamtverbrauch 80%; Ausbeute 30%. Eine Substitution des Sulfat-Restes konnte nicht nachgewiesen werden.

Quecksilberacetat und Brom: 6 g =  $\frac{1}{60}$  Mol. verbr. 0%.

Bleisulfat und Brom: 15 g =  $\frac{1}{20}$  Mol. verbr. 0%.

Calciummoxyd und Brom: 10 g =  $\frac{1}{6}$  Mol. verbr. 0%.

Natriumcarbonat und Brom: 10 g =  $\frac{1}{11}$  Mol. verbr. 0%.

Den HHrn. Dr.-Ing. H. Kolb und Dipl.-Ing. E. Meier-Cortés sprechen wir unsern Dank für die Ausführung einiger Versuche aus.