

**188. Carl Hell und Fr. Urech: Ueber die Einwirkung des Broms auf Schwefelkohlenstoff.**

(Eingegangen am 17. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem<sup>1)</sup> machten wir die Mittheilung, dass bei längerem Zusammenstehen und nachfolgender Destillation von Brom und Schwefelkohlenstoff eine ölige Verbindung sich bilde, aus welcher durch Behandlung mit Wasser Alkohol oder Aether ein leicht und schön krystallisirbarer Körper von der Zusammensetzung  $C_2S_3Br_6$  sich gewinnen lasse. Wir haben nun noch weitere Versuche angestellt, welche die Feststellung der günstigsten Versuchsbedingungen zur Darstellung dieses eigenthümlichen Körpers bezweckten.

Um den Einfluss kennen zu lernen, welcher 1) von dem Mengenverhältniss des Broms und Schwefelkohlenstoffs in der Mischung; 2) von der Zeitdauer der Einwirkung; 3) von der Höhe der Temperatur während der Einwirkung auf die Menge des gebildeten Reaktionsproduktes ausgeübt wird, machten wir die folgenden Versuche. Zunächst wurden mehrere Mischungen hergestellt, welche auf die gleiche absolute Brommenge wechselnde Schwefelkohlenstoffmengen enthielten.

Für die ersten Versuchsreihen kamen drei Mischungen zur Verwendung:

- I. 20 ccm = 60 g Brom und 24 ccm = 30.5 g Schwefelkohlenstoff,  
d. i.  $4Br_2 : 4CS_2$  oder  $Br_2 : CS_2$
- II. 20 ccm = 60 g Brom und 12 ccm = 15.3 g Schwefelkohlenstoff,  
d. i.  $4Br_2 : 2CS_2$  oder  $2Br_2 : CS_2$
- III. 20 ccm = 60 g Brom und 6 ccm = 7.6 g Schwefelkohlenstoff,  
d. i.  $4Br_2 : CS_2$

Später kam noch ein weiterer Versuch hinzu mit einer Mischung:

- IV. 20 ccm = 60 g Brom und 48 ccm = 61 g Schwefelkohlenstoff,  
d. i.  $4Br_2 : 8CS_2$  oder  $Br_2 : 2CS_2$ .

Diese Mischungen wurden nun während verschieden langer Zeiträume theils bei gewöhnlicher Temperatur in gut eingeschliffenen Stöpselgläsern stehen gelassen, theils in zugeschmolzenen Röhren bis auf  $100^\circ$  erhitzt und hierauf je für sich auf schwach siedendem Wasserbade der Destillation unterworfen. Nachdem die resultirenden, braunrothen, öligen Rückstände nicht mehr beträchtlich abnahmen, wurde deren Gewicht ermittelt.

Zunächst constatirten wir, dass die Einwirkung des Broms auf Schwefelkohlenstoff keine momentane ist, sondern dass sie eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt. Wurde eins der oben angegebenen Gemische — gleichgültig welches — sofort nach vollzogener Mischung destillirt,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 273.

so hinterblieb immer nur ein sehr unbedeutender Rückstand von 0.5 bis 0.7 g.

Die Menge der nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Destillationsrückständen findet sich in der folgenden Tabelle angegeben:

Anzahl der Tage	Mischung I	Mischung II	Mischung III	Mischung IV
1. Tag . . . . .	—	4.6	11.4	—
3. » . . . . .	—	8.8	13.1	—
7. » . . . . .	6.4	16.0	14.4	—
10. » . . . . .	7.0	—	—	—
21. » . . . . .	10.6	16.3	17.4	—
30. » . . . . .	—	—	—	2.0
34. » . . . . .	12.6	—	—	—
52. » . . . . .	16.0	—	—	—
84. » . . . . .	17.7	—	—	—

Um zu sehen, ob Erhöhung der Temperatur die Reaktion beschleunige, und vervollständige, wurde die Mischung (III) im Laufe von 3 Tagen etwa 8 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Der Destillationsrückstand betrug 12.5 g.

Ein zweiter Versuch mit der gleichen Mischung, welche innerhalb 6 Tagen 12 Stunden lang auf 100<sup>o</sup> erwärmt wurde, ergab 11.8 g Rückstand, und ein dritter Versuch, bei welchem innerhalb 11 Tagen etwa 20 Stunden erhitzt wurde, lieferte nur noch 8.5 g Rückstand, während ohne Erwärmung bei einer vollkommen gleich zusammengesetzten Mischung nach 3 Tagen 15 g, nach 8 Tagen 17 g Rückstand erhalten wurde.

Eine andere schwefelkohlenstoffreichere Mischung (I) gab nach 10 tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur 7.7 g und nach 8 bis 12 stündigem Erhitzen während dieser Zeit 8.2 und 8.0 g Rückstand.

Aus diesen Beobachtungen geht unzweifelhaft hervor, dass eine erhöhte Temperatur, nicht nur nicht die Geschwindigkeit der Reaktion beschleunigt oder den bei gewöhnlicher Temperatur zu erreichenden Grenzwert derselben wesentlich erhöht, sondern im Gegentheil, wenigstens bei den bromreicheren Mischungen, die Ausbeute an dem zu erzielenden Produkt verringert.

Die bei gewöhnlicher Temperatur (im Mittel 10<sup>o</sup>) erhaltenen Resultate haben wir in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt

und darin die sich ergebende Ausbeute sowohl auf die Gesamtmenge der Mischung, als auch auf ihren werthvollsten Bestandtheil, auf das vorhandene Brom berechnet.

Mischungsverhältniss	Zeitdauer des Zusammen- stehens bei ca. 8° — 12°	Procente an Destillationsrückstand	
		auf die Mischung be- rechnet	auf den Brom- gehalt der Mischung be- rechnet
4 Br <sub>2</sub> . 8 CS <sub>2</sub> (IV) . . .	30 Tage	1.61 pCt.	3.1 pCt.
4 Br <sub>2</sub> . 4 CS <sub>2</sub> (I) . . .	7 »	6.78 »	10.03 »
	10 »	7.42 »	10.90 »
	21 »	11.24 »	16.61 »
	34 »	13.34 »	19.75 »
	52 »	16.95 »	25.08 »
	84 »	18.77 »	27.74 »
4 Br <sub>2</sub> . 2 CS <sub>2</sub> (II) . . .	1 »	6.45 »	8.02 »
	3 »	12.26 »	15.20 »
	7 »	20.00 »	25.08 »
	21 »	20.60 »	25.55 »
4 Br <sub>2</sub> . CS <sub>2</sub> (III) . . .	1 »	14.40 »	15.83 »
	3 »	16.52 »	18.50 »
	7 »	20.10 »	22.57 »
	21 »	24.36 »	27.27 »

Diese Zusammenstellung zeigt, dass von den angewandten Mischungsverhältnissen dasjenige von CS<sub>2</sub> : 2 Br<sub>2</sub> innerhalb der kürzesten Zeit die Reaktionsgrenze erreicht. Dies geschieht, wenn 20 pCt., d. i.  $\frac{1}{5}$  der ganzen Mischung, oder 25 pCt., d. i.  $\frac{1}{4}$  der vorhandenen Brommenge in das Additionsprodukt übergeführt sind. Derselbe Procentsatz, auf die Mischung bezogen, wird nach gleicher Zeitdauer auch beim Verhältniss CS<sub>2</sub> : 4 Br<sub>2</sub> erhalten; soll jedoch derselbe in Bezug auf das angewandte Brom erreicht werden, so ist noch längeres Stehen erforderlich. Bei der bromärmeren Mischung CS<sub>2</sub> : Br<sub>2</sub> wird die Grenze der Reaktion erst nach beträchtlich längerer Zeit allmählich erreicht.

Am schnellsten werden sich demnach grössere Mengen der Verbindung ansammeln lassen, wenn man das Verhältniss CS<sub>2</sub> : 2 Br<sub>2</sub> an-

wendet, und nach Erreichung der Grenze (in 6—7 Tagen) unter Vermeidung von Bromverlust die  $\frac{4}{5}$  der unverbunden gebliebenen Mischung abdestillirt.

Das Destillat enthält in diesem Falle ebenso wie die im Rückstand bleibende Verbindung Brom und Schwefelkohlenstoff im gleichen Verhältniss wie die ursprüngliche Mischung, und man hat daher nur nöthig, den abdestillirten Theil aufs Neue wieder 6—7 Tage stehen zu lassen, um eine neue Menge des Additionsproduktes zu erhalten und dies kann so lange fortgesetzt werden, bis die Weiterverarbeitung nicht mehr lohnend erscheint.

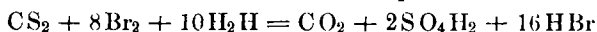
Will man diese häufigen und lästigen Destillationen auf eine geringere Anzahl reduciren, so wird man besser das Verhältniss  $\text{CS}_2 : 4\text{Br}_2$  anwenden, und nach der allerdings erst in etwas längerer Zeit erreichten Grenze die unverbundene Mischung abdestilliren und im Destillat durch Neuzusatz von Schwefelkohlenstoff das alte Verhältniss  $\text{CS}_2 : 4\text{Br}_2$  wieder herstellen.

Auch über die Einwirkung des Broms auf Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart anderer Körper haben wir umfassende Untersuchungen angestellt, namentlich im Hinblick auf die eigenthümliche Rolle, welche der Schwefelkohlenstoff gegenüber einem Gemenge von Brom und Essigsäure spielt.

Wir theilen hier zuerst die Resultate mit, welche wir bei Gegenwart von Wasser gefunden haben.

Lässt man reines über Braunstein rektificirtes Brom, dessen durch Schütteln mit Wasser erhaltene Lösung keine Reaktion auf Schwefelsäure gab, mit gleichfalls ganz reinem mit Bleioxyd und Quecksilber behandeltem Schwefelkohlenstoff und Wasser einige Stunden stehen, so wird eine wässrige Schicht erhalten, welche nach dem Verjagen des darin gelösten freien Broms durch Abdampfen auf dem Wasserbade oder auch ohne Entfernung des Broms mit Baryumchlorid einen reichlichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt giebt. Stellt man die Untersuchung auf Schwefelsäure sofort nach dem Zusammenbringen der Mischung des Broms und Schwefelkohlenstoffs mit Wasser an, so ist in der wässrigen Flüssigkeit keine Schwefelsäure nachzuweisen. Zur Oxydation des Schwefelkohlenstoffs bezw. des zunächst sich bildenden Schwefelbromürs ist somit eine gewisse Zeit erforderlich. Die Mengenverhältnisse sowie die Reihenfolge des Zusammenmischens sind dagegen für diese Reaktion von keinem Belang.

Zu den quantitativen Untersuchungen, welche den Verlauf dieser Reaktion genauer präcisiren sollten, wurde das Verhältniss  $\text{CS}_2 : 8\text{Br}_2 : 10\text{H}_2\text{O}$  angewendet. Dasselbe würde entsprechend der Gleichung:



zur vollständigen Oxydation des Schwefelkohlenstoffs genügen.

In eine an einem Ende mit flachem Boden versehene graduirte Glasröhre wurde zuerst der in ein dünnwandiges Glasröhrchen eingeschmolzene genau gewogene Schwefelkohlenstoff gebracht, dann die weitere Röhre an ihrem offenen Ende etwas verengt und zugestöpselt gewogen, hierauf wurde durch eine Trichterröhre die berechnete Menge Wasser hinzugegossen, die Röhre wieder gewogen, dann ebenso das Brom hinzugefügt und die Röhre zum dritten Male gewogen. Nach dem Ausziehen der Röhre zur Capillare und Zuschmelzen wurde die Aufeinanderwirkung des Inhaltes durch Zerschmettern des Schwefelkohlenstoffbehälters an der Innenwandung der Glasröhre herbeigeführt. Es blieben zwei Schichten, eine obere von Brom gelb gefärbte wässrige und eine untere, hauptsächlich Brom und Schwefelkohlenstoff enthaltende. Die Länge der beiden Schichten, einzeln und zusammen, wurde an der Graduirung der Röhre abgelesen. Schon nach kurzer Zeit war eine Veränderung der Länge der beiden Schichten wahrzunehmen, indem die obere Schicht immer grösser, die untere Schicht immer kleiner wurde.

Nachdem die obere Schicht etwa doppelt so gross, die untere nur halb so gross als vor der Reaktion geworden und im Ganzen eine kleine Contraction eingetreten war, fand keine sichtbare Einwirkung mehr statt. Ausser dieser Veränderung der Schichtenlänge beobachtet man auch das allmähliche Fortschreiten der Reaktion an der dunkleren Färbung der oberen Schicht, die immer bromwasserstoffhaltiger und deshalb lösungsfähiger für Brom wird, sowie an den durch Auflösung der concentrirteren Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure verursachten Schlieren, welche auf der Berührungsfläche der beiden Schichten bei gelinder Erschütterung sichtbar werden.

Die Reaktion geht bei gewöhnlicher Temperatur und selbst bei Herstellung grösserer Berührungsflächen, wie Horizontallegen oder öfteres Umschütteln der Röhre langsam vor sich. Beim Erwärmen auf 44° und häufigem Umschütteln bedurfte es 2—3 Stunden, bei einer Temperatur von 22° und ruhiger Vertikalstellung der Röhre wenigstens 3 mal so viel Tage, bis keine Einwirkung mehr ersichtlich war. Bei Versuchen mit zwei Röhren, von denen der Inhalt der einen bei Ausschluss des Tageslichtes, der der anderen unter direkter Insolation, beide aber bei gleicher Temperatur (die Röhren lagen nebeneinander in einem Gefäss mit fliessendem Wasser) auf einander wirkte, ging die Reaktion in der belichteten Röhre etwas rascher vor sich und schritt auch etwas weiter.

Die beiden Schichten wurden, nachdem sie sich nicht mehr veränderten, getrennt und jede für sich untersucht.

Die obere Schicht bestand grösstentheils aus einer gesättigten freies Brom und Schwefelsäure enthaltenden Bromwasserstoffsäure.

Das Verhältniss zwischen den beiden Säuren schwankte bei mehreren Versuchen zwischen 7—9 Mol. HBr auf 1 Mol. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Genau liess sich dasselbe nicht feststellen, da beim Oeffnen der Röhre mit der entweichenden Kohlensäure stets etwas Bromwasserstoff gasförmig entwich. Eine Kohlenstoff, Brom und Schwefel enthaltende Substanz war nicht nachzuweisen.

Bei der Destillation der unteren Schicht auf dem Wasserbade ging meistens Brom und wenig Schwefelkohlenstoff über und es blieb ein braunroth gefärbtes schweres Liquidum zurück, welches grösstentheils aus dem schon beschriebenen, bei Ausschluss von Wasser sich bildenden Produkt CS<sub>2</sub>.Br<sub>4</sub> bestand und nach den früher beschriebenen Methoden in die kystallisirte Verbindung C<sub>2</sub>S<sub>3</sub>Br<sub>6</sub> übergeführt werden konnte.

Lässt man auf diese untere Schichte nach dem Stehenbleiben der Reaktion noch mehr Wasser einwirken, entweder indem man die obere Schichte trennt und durch Wasser ersetzt, oder indem man zu dem Ganzen noch mehr Wasser hinzufügt, so schreitet die Reaktion resp. Oxydation weiter unter erneuter Bildung von Schwefelsäure und Bromwasserstoff im Verhältniss von 1 Schwefelsäure zu 7—9 Bromwasserstoff. Wiederholt man diese Wasserzusätze öfters, oder setzt man gleich von Anfang an die 100- und mehrfache Wassermenge hinzu, so lässt sich die untere Schichte vollständig zum Verschwinden bringen, sei es, dass aller Schwefelkohlenstoff gänzlich in Kohlensäure und Schwefelsäure oxydirt, sei es, dass zum Theil eine lösliche Sulfonsäure des Kohlenstoffs gebildet wird. Dass Kohlensäure bei dieser Reaktion auftritt, haben wir positiv nachgewiesen. Die quantitativen Bestimmungen derselben ergaben jedoch immer Zahlenwerthe, welche unterhalb der theoretisch verlangten lagen, und dieser Umstand, im Verein mit der Thatsache, dass das Verhältniss von Schwefelsäure zu Bromwasserstoff häufig mehr als 1 : 8, bis zu 9 betrug, macht die Annahme, dass neben Schwefelsäure und Kohlensäure ein schwefel- und kohlen-

stoffhaltiges Oxydationsprodukt, etwa  $\begin{array}{c} \text{CBr}_3 \\ | \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}$ , welches nach der Gleichung

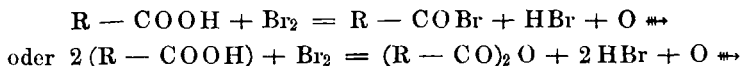
$\text{CS}_2 : 17 \text{Br}_2 + 7 \text{H}_2\text{O} = \text{CBr}_3 \cdot \text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 11 \text{HBr}$  ein Verhältniss von 1 Theil Schwefelsäure zu 11 Theilen Bromwasserstoff verlangt, entstanden ist, nicht gerade unwahrscheinlich. Das Stehenbleiben der Reaktion bei ungenügendem Wasserzutritt hat jedenfalls seinen Grund in dem Eintritt der Sättigung des Wassers mit Bromwasserstoffsäure. Es kann jetzt keine Energie mehr producirt werden, um die für die weitere Oxydation zu consumirende zu compensiren.

Ausser Wasser haben wir auch noch andere Körper, wie Alkohole, Aether, Benzol, Glycerin, Mannit, Phenol, Aceton, ein- und mehrbasische Fettsäuren auf ein Gemenge von Brom und Schwefelkohlen-

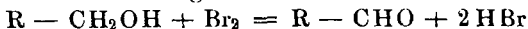
stoff einwirken lassen. Die Versuche wurden in ähnlicher Weise wie die mit Wasser entweder in eingeschmolzenen Röhren oder in gut schliessenden Stöpselgläsern ausgeführt, wobei immer Brom in einem solchen Ueberschuss angewandt wurde, dass noch genügend zur Oxydation des Schwefelkohlenstoffs übrig blieb. Nach längerem Stehen wurden die Mischungen in Wasser gegossen und dann sofort die Reaktion auf Schwefelsäure ausgeführt. Hierbei fanden wir, dass durch die einbasischen Fettsäuren Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, ferner durch Oxysäuren wie Milchsäure, Weinsäure, ebenso wie durch Wasser Schwefelsäure und Bromwasserstoff gebildet wird. In allen übrigen Fällen war jedoch unter Einhaltung der sonst ganz gleichen Versuchsbedingungen keine Schwefelsäure nachzuweisen.

Sieht man von dem Verhalten der Oxalsäure und Bernsteinsäure ab, welche ebenfalls keine Schwefelsäure erzeugten, wohl nur deshalb, weil sie wegen ihres starren Zustandes und ihrer Unlöslichkeit in dem Brom-Schwefelkohlenstoffgemisch überhaupt nicht zur Einwirkung gelangten, so sind es ausser Wasser nur Verbindungen mit sauren Hydroxylgruppen, welche eine Oxydation des Schwefelkohlenstoffs durch Brom veranlassen.

Eine Erklärung für dieses verschiedenartige Verhalten ist nicht schwer zu geben. Die oxydirende Wirkung des Broms bei Gegenwart von Wasser wird gewöhnlich so erklärt, dass man annimmt, das Brom verbinde sich mit dem Wasserstoff des Wassers zu Bromwasserstoff und mache dadurch den Sauerstoff für Oxydationszwecke disponibel. Wie Wasser verhalten sich nun dem Brom gegenüber, wie unsere Versuche zeigen, auch die organischen Säuren, d. h. Verbindungen, welche in der Carboxylgruppe ein Kohlenstoffatom mit der grösstmöglichen Anzahl von Sauerstoffaffinitäten<sup>1)</sup> verbunden enthalten. Wenn daher Brom auf eine Carboxylgruppe wasserstoffentziehend einwirkt, wie dies bei Gegenwart leicht oxydirbarer Körper thatsächlich der Fall ist, so muss nothwendig Sauerstoff in Freiheit treten, welcher dann Oxydationserscheinungen hervorrufen wird. Durch folgende Gleichung soll dies schematisch angedeutet werden:



Anders ist es dagegen bei den Alkoholen und anderen auf einer niederen Stufe der Oxydation befindlichen Substanzen. Auf die primären Alkohole wirkt das Brom, abgesehen von der substituierenden Wirkung nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Nur in der Kohlensäure befindet sich ein Kohlenstoffatom auf einer höheren Stufe der Oxydation.

in der Weise ein, dass sich Aldehyde bilden, also Verbindungen, welche nicht nur keinen Sauerstoff zur Oxydation abgeben können, sondern im Gegentheil geneigt sind, noch mehr Sauerstoff aufzunehmen, und denselben zu ihrer eigenen höheren Oxydation zu verwenden. Ein gleichzeitig vorhandener, leicht oxydirbarer Körper wie Schwefel, Schwefelkohlenstoff etc., wird daher in diesem Falle nicht oxydirt werden können. Ein ähnlicher Fall tritt ein bei secundären Alkoholen. Aus denselben wird durch die Einwirkung des Broms, abgesehen von der Substitution ein Keton resultiren, dem ebenfalls kein Sauerstoff für eine anderweitige Oxydation entzogen werden kann.

Bei Ketonen und Kohlenwasserstoffen ist die Wirkung des Broms überhaupt nur eine Wasserstoff substituierende. Eine Oxydation ist in diesem Falle ebenfalls nicht möglich. Das Verhalten des Broms bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff gegenüber den tertiären Alkoholen bleibt noch zu untersuchen.

Aus den bisherigen Beobachtungen geht unzweifelhaft hervor, dass der Schwefelkohlenstoff, dem Brom gegenüber, sich durchaus nicht indifferent verhält, dass er bei Ausschluss anderer Körper mit dem Brom zum Theil in einer einen gewissen Grenzwert nicht überschreitenden Menge ein Additionsprodukt bildet, bei Gegenwart von Wasser oder, was wir gleichfalls für sehr wichtig halten, von organischen Säuren dagegen vollständig oxydirt werden kann. Damit ist auch das räthselhafte Verhalten des Schwefelkohlenstoffs gegenüber einer Mischung von Brom und Essigsäure, welches der eine von uns früher beobachtete, aufgeklärt. Der Schwefelkohlenstoff wirkt eben dadurch, dass er durch Brom und Essigsäure oxydirt wird, und dass sich dabei reichliche Mengen von Bromwasserstoff bilden, welche dann mit Brom und Essigsäure das krystallisirte Additionsprodukt erzeugen.

Stuttgart, chem. Laborat. d. techn. Hochschule, April 1882.

### 189. H. Schröder: Fernere Untersuchungen über die Abhängigkeit der Molekularrefraction flüssiger Verbindungen von ihrer chemischen Constitution.

(Eingegangen am 22. April.)

[Vorläufige Mittheilung.]

§ 1. In einer vorläufigen Mittheilung<sup>1)</sup>, und ausführlich in einer der K. Akademie der Wissenschaften zu München am 5. November 1881 vorgelegten Abhandlung (abgedruckt in deren Sitzungsberichten und daraus in Wiedemann's Ann. Phys. Chem. Bd. XV, 636—675)

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2513.