

### 109. Hermann Ulich und Paul von Fragstein: Kinetische Untersuchung der Benzophenonsynthese nach Friedel und Crafts.

[Aus d. Institut für Theoret. Hüttenkunde u. Physik. Chemie d. Techn. Hochschule Aachen (A 1).]

(Eingegangen am 27. Januar 1939.)

Wie Perrier<sup>1)</sup> und Böeseken<sup>2)</sup> zeigten, verläuft die Benzophenonsynthese von Friedel und Crafts nach der Formel:



Über die Struktur der die Reaktion vermittelnden Komplexverbindungen brachten spätere Untersuchungen von Ulich und Nespital<sup>3)</sup> (Dipolmomentmessungen) und Fairbrother<sup>4)</sup> (Messung der Verteilung von radioaktiv indiziertem Chlor bei der Reaktion) einige Aufklärung. Danach kommt dem Komplex  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} \cdot \text{AlCl}_3$  ein großes Dipolmoment zu, ja man kann ihm sogar eine salzartige Struktur  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+[\text{AlCl}_4]^-$  zuschreiben.

Kinetische Untersuchungen über den Reaktionsablauf führte erstmals Steele<sup>5)</sup> aus. Er fand, daß die Reaktion bei großem Überschuß des Kohlenwasserstoffs (als Lösungsmittel) nach der 1. Ordnung verläuft und daß je Mol.  $\text{AlCl}_3$  stets nur 1 Mol. Bchl<sup>6)</sup> umgesetzt wird. Die entstehende Verbindung  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{Bph}$  ist so fest, daß das in ihr gebundene  $\text{AlCl}_3$  zur Aktivierung von weiterem Bchl nicht mehr zur Verfügung steht. Dementsprechend ist auch ein Überschuß von Bchl von keinem Einfluß auf die RG<sup>6)</sup>. Dagegen beschleunigt ein Überschuß von  $\text{AlCl}_3$  die Reaktion stark, und solange festes  $\text{AlCl}_3$  zugegen ist, verläuft die Umsetzung mit annähernd konstanter Geschwindigkeit.

Steeles Arbeitsweise war folgende: Er fügte zu einem Gemisch von Bchl und Kohlenwasserstoff festes  $\text{AlCl}_3$  und verfolgte die RG an der Menge des entwickelten Chlorwasserstoffs, welchen er durch einen Wasserstoffstrom aus der Lösung austrieb, in einer Vorlage absorbierte und zu gewissen Zeiten titrierte. Da die Auswaschung des Chlorwasserstoffs aus dem Reaktionsgemisch ein Vorgang ist, der endliche Zeit erfordert, hinken die so bestimmten HCl-Mengen dem tatsächlichen Reaktionsablauf nach, wofür eine Korrektur anzubringen ist<sup>7)</sup>. Außerdem wird der Anfangsverlauf der Reaktion durch das gleichzeitige Inlösunggehen des  $\text{AlCl}_3$  gestört.

Diese Anfangsstörung wurde durch Olivier<sup>8)</sup> vermieden, indem er erst  $\text{AlCl}_3$  und Bchl zur Reaktion brachte und sodann Benzol hinzugab. Er bestimmte nun den Gehalt der Lösung an Bchl und weiter dessen Mengenabnahme. Es ergab sich ebenfalls ein Ablauf nach der 1. Ordnung mit leichtem Gang der Konstanten. Um den hypothetischen Gleichgewichtszustand, dem die Reaktion zustrebt, bzw. deren Umkehrbarkeit festzustellen, sättigte Olivier eine Lösung von äquimolaren Mengen  $\text{AlCl}_3$  und Bph in Benzol

<sup>1)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **116**, 1298 [1893].

<sup>2)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **19**, 19 [1900]; **20**, 102 [1901].

<sup>3)</sup> Ztschr. angew. Chem. **44**, 750 [1931]; Nespital, Ztschr. physik. Chem. [B] **16**, 153 [1932]. <sup>4)</sup> Journ. chem. Soc. London **1937**, 503.

<sup>5)</sup> Journ. chem. Soc. London **83**, 1470 [1903].

<sup>6)</sup> Bchl = Benzoylchlorid, Bph = Benzophenon, RG = Reaktionsgeschwindigkeit.

<sup>7)</sup> Vergl. Martin, Pizzolato u. McWaters, Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 2584 [1918].

<sup>8)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **37**, 205 [1918]; **54**, 943 [1935].

mit HCl und ließ sie bei 30° mehrere Tage stehen. Er fand aber nur fragliche Spuren Bchl.

Ebenfalls zur Vermeidung der störenden Anfangseinflüsse gingen Ulich und Heyne<sup>9)</sup> von der krystallisierten Verbindung  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  aus. Zur Verfolgung des zeitlichen Ablaufs maßen sie die durch die Gasentwicklung bewirkte Volumzunahme bei konstantem Druck und konstanter Temperatur. Die Messungen bestätigten die Beobachtungen der vorgenannten Autoren. Da sie nur orientierenden Charakter trugen, haben wir eine größere Versuchsreihe ausgeführt, um die Eignung der Methode für Präzisionsmessungen zu prüfen und noch bestehende Teilfragen zur Kinetik der Friedel-Crafts'schen Ketonsynthese aufzuklären.

### 1) Vorbereitende Messungen.

a) Bestimmung der Löslichkeit von HCl in Benzol bei 30°: Zur Löslichkeitsbestimmung leiteten wir Chlorwasserstoff, der mittels konz. Schwefelsäure getrocknet war ( $\text{P}_2\text{O}_5$  ist wegen der Bildung von  $\text{POCl}_3$  nicht anwendbar), längere Zeit durch Benzol, das nacheinander mit  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{AlCl}_3$  und Na behandelt und wiederholt abdestilliert worden war. Aus dem Sättigungsgefäß konnte man am Boden Proben der Lösung ablassen, ohne daß Gas verloren ging. In diesen Proben wurde HCl entweder durch Austreiben mit einem Luftstrom, Absorbieren und Titrieren, oder durch direkte Zugabe von Wasser und Titrieren bestimmt. Während der Sättigung und Lüftung wurden die Gefäße vor Tageslicht geschützt, da sonst Gelbfärbung eintrat. Wir fanden für 30° und 760 mm Gesamtdruck, entsprechend 645 mm HCl-Druck (mit Berücksichtigung der Dampfdruckniedrigung des Benzols durch das gelöste HCl), eine Löslichkeit von:

14.17 g HCl in 1000 g Benzol, oder 0.389 M.Mol in 1000 g Benzol, oder 0.337 M.Mol in 1000 ccn Benzol.

Nach Ausführung dieser Messungen erschien eine Arbeit von Saylor<sup>10)</sup>, die ebenfalls Löslichkeitsmessungen an HCl in Benzol bei 30°, aber bei niedrigeren Drucken mitteilt. Extrapoliert man diese nach dem Henryschen Gesetz, so erhält man bei 645 mm HCl-Druck 0.343 M.Mol HCl in 1000 g Benzol. Wir haben im folgenden mit unserem Wert gerechnet.

Ferner wurde die HCl-Löslichkeit in  $\text{AlCl}_3$ -Bph-Lösungen bestimmt. Sie ist etwas höher als in reinem Benzol und von der Konzentration und dem Reinheits- bzw. Zersetzungsgrad des angewandten Präparats abhängig. Für die bei unseren Messungen in Frage kommenden Konzentrationen rechneten wir mit einem Mittelwert von 0.363 M.Mol in 1000 ccn Lösung.

b) Die Frage des Reaktionsgleichgewichts: Zur Auswertung der kinetischen Versuche ist es wesentlich, zu wissen, ob die Reaktion praktisch vollständig bis zum Ende abläuft, oder ob sich ein meßbares Gleichgewicht zwischen Bchl, Bph und HCl einstellt. Wir hatten zwar schon früher die Überzeugung gewonnen, daß die Reaktion praktisch vollständig abläuft<sup>11)</sup>, hielten aber eine weitere Sicherstellung für wünschenswert. Zu diesem Zwecke wurden  $\text{AlCl}_3$ -Bph-Lösungen mit HCl gesättigt und längere Zeit stehengelassen. Sodann wurde nach der im folgenden Abschnitt angegebenen Weise auf Bchl analysiert. Hierbei wurden jedoch keine sicheren Mengen Benzoesäure gefunden, woraus sich ergibt, daß die Reaktion praktisch nicht rückläufig ist und somit auch bei den kinetischen Versuchen als vollständig verlaufend angesehen werden kann. Die gleiche Feststellung hat, wie wir erst nachträglich bemerkten, auch schon Olivier (l. c.) gemacht.

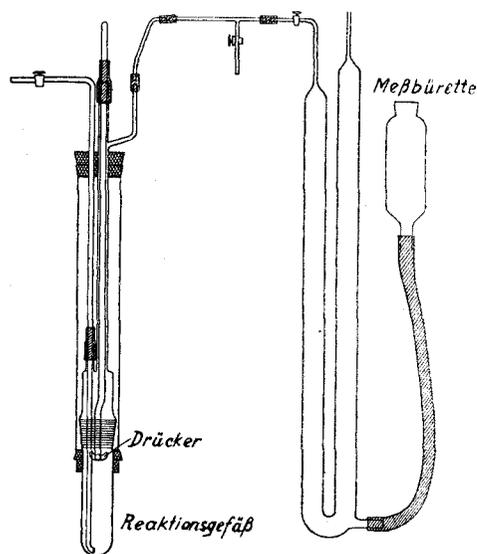
<sup>9)</sup> Ztschr. Elektrochem. **41**, 509 [1935]; Heyne, Dissertat. Rostock 1935.

<sup>10)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1712 [1937].

<sup>11)</sup> Ulich u. Heyne, Ztschr. Elektrochem. **41**, 509 [1935].

## 2) Ausführung der kinetischen Versuche.

Alle Versuche wurden bei 30° im Thermostaten durchgeführt. Die verwendete Apparatur (s. Abbild. 1) bestand aus dem Reaktionsgefäß und der Meßbürette mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit und ist im wesentlichen dieselbe wie die von Ulich und Heyne (l. c.). Sie war ganz in Glas ausgeführt, nur in der Verbindung zwischen Reaktionsgefäß und Meßbürette mußten mit Rücksicht auf das Schütteln des Gefäßes im Thermostaten einige kurze Gummiverbindungen angeordnet werden. In das Reaktionsgefäß führte ein Gaseinleitungsrohr und ein Drücker zum Aufbrechen der Ampulle, in der sich die Substanz befand. Um den Schliff des Reaktionsgefäßes vor dem Thermostatenwasser zu schützen, wurde über ihn ein mit einem Gummiring abgedichteter



Abbild. 1

Glascylinder geschoben. Das Innere des Gefäßes wurde nach Möglichkeit nicht mit Wasser oder feuchter Luft in Berührung gebracht.

Zur Ausführung eines Versuches wurde das Reaktionsgefäß mit 20 cm Benzol beschickt sowie mit einer Ampulle, welche die Substanz, eine abgewogene Menge der kristallisierten Verbindung  $C_6H_5COCl \cdot AlCl_3^{12)}$ , enthielt. Die Ampulle war mit einer fein ausgezogenen Capillare versehen, aber nicht zugeschmolzen, damit sich bei der Erwärmung auf Thermostaten-temperatur der Druck ausgleichen konnte. Zur Einleitung der Reaktion wurde, nachdem die Meßbürette eingestellt war, die Ampulle mit dem Drücker zertrümmert, worauf sich die Substanz rasch auflöste. In dem Maße, wie sich HCl entwickelte, wurde das Niveaugefäß der Bürette gesenkt, so daß nie größere Druckdifferenzen zwischen innen und außen eintraten. Das

Reaktionsgefäß wurde kräftig geschüttelt, um rasche Einstellung des HCl-Gleichgewichts zwischen Lösung und Gasraum zu erzielen. Das Schütteln bewirkte auch, daß der Schliff des Reaktionsgefäßes immer mit Benzol benetzt war und daher auch ohne Fettung dicht hielt. Die Ablesungen wurden teils solange fortgesetzt, bis keine Volumzunahme mehr eintrat, teils wurden sie vorzeitig abgebrochen.

Bei einigen Versuchen wurde die Lösung vor Beginn der Reaktion mit HCl gesättigt und der ganze Gasraum bis zum Quecksilbermeniscus mit HCl von Atmosphärendruck gefüllt.

Nach Abschluß der Ablesungen wurden Kontrollanalysen ausgeführt, und zwar wurden in jedem Falle die in der Lösung verbliebenen Bchl-Mengen bestimmt, bei einigen Versuchen auch die Gesamt-Chlormenge. Zu diesem Zweck wurde das Reaktionsgefäß rasch auseinandergenommen und mit einem Kolben, der mit verdünnter Lauge beschickt war, verbunden. Durch Kippen und Umschütteln wurden Reaktionsflüssigkeit und Lauge vermischt. Später wurde am Rückflußkühler erwärmt, um alles vorhandene Bchl sicher zu verseifen. Aus der erkalteten alkalischen Lösung wurde das Bph durch Auswaschen mit Äther entfernt. Dann wurde die Lösung mit verd. Salpetersäure angesäuert, die Benzoessäure mit Äther ausgezogen und in alkoholischer Lösung mit Barytlauge titriert. Gegebenenfalls wurde in der nach Ausäthern der Benzoessäure verbliebenen

<sup>12)</sup> Herstellung s. bei Nespital, l. c.

Lösung Chlor nach Volhard und Aluminium gravimetrisch mit Oxin bestimmt. — Wenn nur kleine Mengen Bchl im Reaktionsgemisch vorhanden sind, ist die analytische Bestimmung allerdings nur wenig genau.

### 3) Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten.

Das in der Bürette gemessene Gasvolum, einschließlich desjenigen der Rohrverbindung zwischen Reaktionsgefäß und Meßbürette, soweit sie aus dem Thermostaten herausragt, wurde zuerst auf 30° umgerechnet, sodann wurde das Gesamtgasvolum (Bürette, Rohrverbindung und Reaktionsgefäß) auf den Atmosphärendruck, der zu Versuchsbeginn herrschte, reduziert. Die so bereinigten Volumwerte ergeben die wirkliche Volumzunahme. Wie schon früher bemerkt (Ulich und Heyne, l. c.), ist die Volumzunahme dem Umsatz proportional, wenn 1) keine Verzögerung in der Gleichgewichtseinstellung zwischen Flüssigkeit und Gasraum eintritt, 2) das Henrysche Gesetz gilt, und 3) die austretende HCl-Menge sich in ein praktisch konstantes Gasvolum gleichmäßig verteilt. Zum ersten Punkt wurde schon früher festgestellt, daß bei lebhaftem Schütteln keine Verzögerung zu beobachten ist, wenn die Gasentwicklung etwa 2 ccm in der Minute nicht übersteigt. Bei unseren jetzigen Versuchen war die Schüttelung noch wirksamer und die Gasentwicklung fast immer sehr viel langsamer. Daß die 2. Forderung bei den in Frage kommenden Drucken erfüllt ist, wurde durch die Löslichkeitsmessungen von Saylor (l. c.) bestätigt. Die 3. Voraussetzung trifft indessen nicht zu, wodurch aber, wie im folgenden gezeigt wird, in der Regel nur unwesentliche Korrekturen bedingt werden.

Wäre die Volumzunahme dem Umsatz proportional, so würde man das Zeitgesetz 1. Ordnung auf unsere Messungen in folgender Form anwenden können:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{c_0}{c_t} = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{\Delta V_\infty}{\Delta V_\infty - \Delta V_t} \quad (1)$$

Hier bedeutet  $c_0$  die zur Zeit 0 vorhandene Menge an aktiver Substanz,  $c_t$  die zur Zeit  $t$  vorhandene,  $\Delta V_t$  ist die Volumzunahme bis zur Zeit  $t$ ,  $\Delta V_\infty$  diejenige bis zur Zeit  $\infty$ .

In Wirklichkeit gilt zwischen Volumzunahme und Umsatz ein komplizierterer Zusammenhang, den wir durch folgende Betrachtung finden: Der dem Gas insgesamt zur Verfügung stehende Raum besteht aus einem konstanten Innenraum  $V_0$ , der mit der Flüssigkeit in unmittelbarer Berührung steht und in dem infolge der Bewegung der Flüssigkeit gleichmäßige Konzentration der Gasmischung (Luft, Benzoldampf, HCl) herrscht, und einem allmählich anwachsenden Außenraum, von dem wir annehmen können, daß in ihn neues Gas nur durch den Schub des neu entstehenden, aber praktisch nicht durch Konvektion und Diffusion gelangt. Sind nun bisher  $\Delta V$  ccm Gas entwickelt worden, in denen HCl vom Partialdruck  $p_{\text{HCl}}$  enthalten ist ( $p_{\text{HCl}} = \text{Atmosphärendruck} \cdot \text{minus Benzolpartialdruck}$ ), so seien von diesen  $\varphi$  ccm in den Außenraum abgeflossen, im Innenraum also noch  $\Delta V - \varphi$  enthalten. Der HCl-Partialdruck ist dort also

$$\pi = p_{\text{HCl}} \cdot \frac{\Delta V - \varphi}{V_0} \quad (2)$$

Werden nun weiterhin  $d(\Delta V)$  ccm entwickelt, so fließen  $d\varphi$  ccm HCl ab, die sich aus der Gleichung ergeben:

$$d\varphi = \frac{\Delta V - \varphi}{V_0} \cdot d(\Delta V). \quad (3a)$$

Für die gleichzeitig eintretende Änderung des HCl-Partialdrucks in  $V_0$  gilt die hiermit mathematisch äquivalente Beziehung:

$$d\pi = \frac{p_{\text{HCl}} - \pi}{V_0} \cdot d(\Delta V). \quad (3b)$$

Die Lösungen dieser Differentialgleichungen sind:

$$\varphi = \Delta V + V_0 \cdot (e^{-\Delta V/V_0} - 1) \quad (4a)$$

$$\ln(1 - \pi/p_{\text{HCl}}) = -\Delta V/V_0, \quad (4b)$$

$$\text{bzw. } \pi = p_{\text{HCl}} \cdot (1 - e^{-\Delta V/V_0}). \quad (4c)$$

Der HCl-Druck über der Reaktionsflüssigkeit ist also so groß, als ob sich die entwickelten  $\Delta V$  ccm über ein Volum

$$V_0' = V/(1 - e^{-\Delta V/V_0}) \quad (5)$$

gleichmäßig verteilt hätten. Für  $\Delta V/V_0 \ll 1$  gilt die Näherungsformel:

$$V_0' \approx V_0 + \Delta V/2. \quad (5a)$$

Der Zusammenhang zwischen  $\Delta V$  und der gebildeten HCl-Menge  $n$  ist nun folgender:

$$n = n_G + n_L = \Delta V/A + B\pi = \Delta V/A + B \cdot p_{\text{HCl}} \cdot (1 - e^{-\Delta V/V_0}). \quad (6)$$

Hier bedeutet  $n_G$  die im Gasraum vorhandene,  $n_L$  die in der Lösung befindliche HCl-Menge, ferner  $A$  die Menge HCl, die beim Partialdruck  $p_{\text{HCl}}$  in einem ccm enthalten ist, und  $B$  diejenige Menge, die beim Druck  $p_{\text{HCl}} = 1$  von der gegebenen Lösungsmenge aufgenommen wird. Das Zeitgesetz nimmt dann die Form an:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{n_\infty}{n_\infty - n_t}, \quad (7)$$

wo  $n_\infty$  die bis zur Zeit  $t = \infty$  gebildete HCl-Menge,  $n_t$  die bis zur Zeit  $t$  gebildete bedeutet.

Der Unterschied zwischen den nach Formel (1) und (7) berechneten Konstanten ist bei den meisten unserer Meßreihen nur gering. Wir bringen in Tafel 1 einen durchgerechneten Versuch, der dies veranschaulicht. Spalte 1 der Tafel 1 gibt die Zeiten in Minuten, Spalte 2 die auf den Anfangsdruck (745 mm) und  $30^\circ$  bezogenen  $\Delta V$ , Spalte 3, 4 und 5 die nach Gl. (6) mit  $V_0 = 78$  ccm berechneten  $n_G$ ,  $n_L$  und  $n$  in M. Molen, Spalte 6 die nach Gl. (7) und Spalte 7 die nach Gl. (1) berechneten Geschwindigkeitskonstanten. Hierbei wurde in diesen Gleichungen der dekadische Logarithmus angewendet.

Die ersten 39 Min. wurden vernachlässigt, da hier — und dies gilt für alle Meßreihen — eine etwas zu große HCl-Entwicklung (um etwa 2 ccm) vorliegt. Offenbar stammt diese aus der Umsetzung des Präparats mit irgendwelchen Wasserspuren der Glasoberflächen.

Tafel 1.

Zeit (Min.)	$\Delta V$ (ccm)	$n_D$	$n_L$	$n$	$k \cdot 10^3$ n. Gl. (7)	$k \cdot 10^3$ n. Gl. (1)
0	0	0	0	0	—	—
39	5.35	0.18	0.47	0.65	—	—
54	6.46	0.22	0.56	0.78	1.80	1.60
69	7.51 <sub>5</sub>	0.25	0.65	0.90	1.77	1.63
84	8.53	0.28	0.73 <sub>5</sub>	1.01 <sub>5</sub>	1.78	1.65
99	9.35	0.31	0.80	1.11	1.72	1.58
115	10.22	0.34	0.87	1.21	1.71	1.57
129	11.13	0.37	0.94	1.31	1.75	1.62
144	11.91	0.40	1.00	1.40	1.75	1.62
179	13.54	0.45	1.13	1.58	1.74	1.60
216	15.05 <sub>5</sub>	0.50	1.24	1.74	1.71	1.60
339	19.00 <sub>5</sub>	0.63	1.53	2.16	1.73	1.62
393	20.32	0.68	1.59 <sub>5</sub>	2.27 <sub>5</sub>	1.70	1.65
449	21.37	0.71	1.67	2.38	1.69	1.65
516	22.52	0.75	1.76	2.51	1.77	1.71
$\infty$	25.63	0.85	1.97	2.82	—	—
Mittelwert:					1.74	1.62

Wie man aus Tafel 1 ersieht, ist der Unterschied der beiden Berechnungsweisen, der exakten nach Gl. (7) und der angenäherten nach Gl. (1) nur gering. Daher wurde auf die meisten Versuchsreihen Gl. (1) angewandt und nachträglich eine Korrektur am Mittelwert von  $k$  vorgenommen, die an Hand von zwei exakt durchgerechneten Beispielen interpoliert wurde. Nur die zur Aufstellung der Stoffbilanz erforderlichen HCl-Molenzahlen bei Versuchsabbruch (Zeilen 7, 8 und 11 der Tafel 2) wurden in allen Fällen nach der genauen Formel (6) berechnet.

#### 4) Ergebnisse der kinetischen Versuche.

In Tafel 2 sind die Ergebnisse derjenigen Versuche zusammengefaßt, die ohne weitere Zusätze (HCl, Bchl oder  $AlCl_3$ ) angestellt wurden. Die Tafel enthält in der 1. Zeile die Versuchsnummer, in der 2. die Einwaage an  $C_6H_5COCl \cdot AlCl_3$  in M.Molen (alle folgenden Mengenangaben ebenfalls in M.Molen), in der 3. die laut Analyse darin enthaltene Menge Bchl. Es folgt in der 4. Zeile die bei Versuchsabbruch beobachtete Volumzunahme  $\Delta V$  in ccm sowie in der 5.  $\Delta V_\infty$ , in der 6. die Geschwindigkeitskonstante  $k$  (mit dekadischen Logarithmen berechnet), in der 7. und 8. die nach Gl. (6) berechneten HCl-Mengen. Die 9. Zeile enthält die nach Versuchsabbruch in der Lösung gefundene Bchl-Menge. Man sieht, daß auch bei den bis zu Ende verfolgten Versuchen (was an der Gleichheit der Zahlen in Zeile 4 und 5 zu erkennen ist) ein nicht unbeträchtlicher Anteil des im Präparat enthaltenen Bchl nicht reagiert hat. Offenbar ist dieser Anteil bei den unvermeidlichen Berührungen der Substanz mit feuchter Zimmerluft, nicht völlig trocknen

Glasoberflächen usw., größtenteils wohl erst im Reaktionsgefäß selbst, durch  $H_2O$ -Aufnahme inaktiviert worden<sup>13)</sup>. In Zeile 10 ist die Differenz Zeile 3—Zeile 9 gebildet worden, welche das durch die Reaktion umgesetzte Bchl angibt und also zugleich die Menge des entstandenen HCl darstellen sollte. Zum Vergleich ist diese in Zeile 11 als Summe der Zeilen 7 und 8 daruntergestellt. Wie man sieht, ist die gefundene HCl-Menge (mit einer Ausnahme) kleiner als die umgesetzte Bchl-Menge. Der Unterschied (Zeile 10—Zeile 11) ist in Zeile 12 in M.Molen und in Zeile 13 in % des Bchl-Umsatzes (Zeile 10) angegeben.

Um die Ursache dieser Fehlbeträge aufzuklären, wurden Versuche angesetzt, bei denen die Lösung von vornherein an HCl gesättigt war, in der Annahme, daß dann sicher alles neu entstehende HCl in den Gasraum entweichen und durch die Volumzunahme meßbar sein müsse. Doch ergaben sich hier ebenfalls Fehlbeträge sowie experimentelle Schwierigkeiten und Unregelmäßigkeiten, die uns von einer weiteren Verfolgung dieser Versuche absehen ließen.

Tafel 2.

	A 4	A 5	A 6	A 7	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7
1) Versuchsnummer										
2) Einwaage										
Bchl. $AlCl_3$ ...	4.39	2.37	3.29	3.88	2.49	6.33	8.61	9.78	7.58	5.44
3) Darin Bchl. ....	4.33	2.31	3.20	3.78	2.47	6.29	8.46	9.55	7.49	5.25
4) $\Delta V$ bei Versuchs-										
abbruch .....	44.04	13.11	20.40	25.60	6.96	26.81	48.92	69.28	61.94	41.15
5) $\Delta V_{\infty}$ .....	44.04	13.11	21.5	25.60	—	43.0	77.5	97.0	61.94	41.15
6) $k \cdot 10^3$ .....	1.58	1.37	1.54	1.74	—	1.94	1.72	1.80	2.00	1.71
7) HCl im Gasraum	1.50	0.44	0.68	0.85	0.23	0.90	1.65	2.33	2.09	1.37
8) HCl in Lösung...	1.82	1.11	1.64	1.97	0.68	2.30	3.63	4.53	4.28	3.19
9) Bchl in Lösung...	0.19	0.17	0.43	0.43	1.69	2.78	2.44	2.01	0.46	0.49
10) Bchl umgesetzt...	4.14	2.14	2.77	3.35	0.78	3.51	6.02	7.54	7.03	4.76
11) HCl gefunden...	3.32	1.55	2.32	2.82	0.89	3.20	5.28	6.86	6.37	4.56
12) HCl-Fehlbetrag.	0.82	0.59	0.45	0.53(—0.11)	0.31	0.74	0.68	0.66	0.66	0.20
13) Desgl. in % des										
Bchl-Umsatzes	20	28	16	16	(—14)	9	12	9	9	4

Sodann wurde bei einigen neuen Versuchen (denen der C-Reihe der Tafel 2) eine Gesamt-Chlorbestimmung in der Reaktionslösung nach Abbruch der Messung ausgeführt. Deren Ergebnisse sind in Tafel 3 zusammengestellt. Hier ist angegeben in Zeile 1 die Versuchsnummer, in Zeile 2 die nach Abbruch des Versuchs analytisch in Lösung + Gas festgestellte Gesamtchlormenge<sup>14)</sup>, in Zeile 3 derjenige Anteil von ihr, der nach Abzug der an Al gebundenen und als Benzoylchlorid (Tafel 2, Zeile 3) vorliegenden Cl-Menge übrig bleibt, also als HCl vorliegt. Dieser analytisch vorgefundenen HCl-Menge ist in Zeile 4 die sich aus der Bchl-Abnahme ergebende (Tafel 2, Zeile 10) gegenübergestellt. In Zeile 5 ist die Differenz Zeile 4 minus Zeile 3 gebildet.

<sup>13)</sup> Als erste Stufe der Inaktivierung dürfte  $H_2O$ -Anlagerung, erst als zweite HCl-Verlust anzunehmen sein. Auf die analytische Zusammensetzung der Präparate hat daher eine Inaktivierung von mehreren % nur einen sehr geringen Einfluß.

<sup>14)</sup> Für den Anteil im Gasraum wurde die aus  $\Delta V$  berechnete Menge (Tafel 2, Zeile 7) eingesetzt.

Wie man sieht, kommt die analytisch ermittelte HCl-Menge in allen Fällen (außer dem durch irgend einen Fehler entstellten Versuch C3) der aus der Bchl-Abnahme errechneten wesentlich näher als die aus  $\Delta V$  abgeleitete (Tafel 2, Zeile 12). Die übrig bleibende Differenz zeigt den Umfang der bei den analytischen Bestimmungen und den Differenzbildungen in Tafel 3

Tafel 3.

1) Versuchsnummer . . . . .	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7
2) Gesamt-Cl analyt. . . . .	9.81	24.82	33.83	38.50	29.54	21.32
3) HCl analyt. . . . .	0.76	4.11	5.79	7.27	6.71	4.67
4) HCl aus Bchl-Abnahme . . . . .	0.78	3.51	6.02	7.54	7.03	4.76
5) HCl-Fehlbetrag . . . . .	0.02	(-0.60)	0.23	0.27	0.32	0.09

unterlaufenen Fehler an<sup>15)</sup>. Die höheren HCl-Fehlbeträge der Tafel 2 können also nicht auf Analysefehlern beruhen, sondern nur darauf zurückzuführen sein, daß in den Lösungen mehr HCl enthalten ist, als man auf Grund des zur Berechnung von Zeile 8 der Tafel 2 benutzten Löslichkeitskoeffizienten zu erwarten hat. Hierfür dürfte der durch Wasser inaktivierte Anteil der Komplexverbindung verantwortlich sein, dessen Fähigkeit, HCl festzuhalten (vielleicht adsorptiv), auch bei den Löslichkeitsmessungen beobachtet worden war. Die geringeren HCl-Fehlbeträge der C-Messungen sind gegenüber denen der A-Reihe dann durch die im Laufe der Versuche verbesserte Arbeitsmethodik (Wasserausschluß) zwanglos zu erklären.

Die Geschwindigkeitskonstanten unserer Messungen schwanken um den Mittelwert 0.00172. Ein gewisser Einfluß der Konzentration scheint vorhanden zu sein (Mittelwert der 4 Messungen mit weniger als 0.25 Mol Komplexverbindung im Liter 0.00156, der 5 Messungen mit mehr als 0.25 Mol 0.00183), er ist jedoch geringer als nach dem Befund von Olivier (l. c.), dessen Konstanten im Bereich von 0.1 bis 0.3 Mol/l von 0.0023 auf 0.00355 wachsen.

Außer den Versuchen, die in Tafel 2 zusammengestellt sind und den schon erwähnten Versuchen mit HCl-gesättigten Lösungen wurde ein Versuch mit Bchl-Überschuß angesetzt, der aber nur die schon bekannte Tatsache bestätigte, daß ein solcher Überschuß auf den Gang der Reaktion fast ohne Einfluß ist. Neue Ergebnisse brachten dagegen einige systematische Versuche mit  $AlCl_3$ -Überschuß, die in Tafel 4 zusammengestellt sind. Bei hinreichendem Überschuß ergab sich eine Reaktion nullter Ordnung, d. h. konstantes  $\Delta V$  je Zeiteinheit für etwa die erste Hälfte der Umsetzung, sodann allmähliches Abklingen. Die Reaktion findet also an aktiven Stellen der  $AlCl_3$ -Oberfläche katalytisch beschleunigt statt. Die konstante Geschwindigkeit erklärt sich daraus, daß bei hinreichender Konzentration der Komplexverbindung in der Lösung alle aktiven Stellen ständig mit Komplexmolekeln besetzt sind. Tafel 4 enthält die Konstante  $k = \Delta V/t$  in Zeile 5. Dazu ist angegeben in Zeile 1 die Versuchsnummer, in Zeile 2 die Einwaage der Komplexverbindung in M. Molen, in Zeile 3 die  $AlCl_3$ -Zugabe in Gramm, in

<sup>15)</sup> Es ist z. B. sicher unrichtig, für jedes analytisch gefundene Mol Al von den Werten der Zeile 2 in Tafel 3 je 3 Mol Cl abzuziehen, da die Präparate infolge der unvermeidlichen Zersetzung einen Cl-Mindergehalt aufweisen.

Zeile 4 deren Form. Bei den Versuchen der S-Reihe ist außer dem festen  $\text{AlCl}_3$  vor Versuchsbeginn auch noch  $\text{HCl}$  bis zur Sättigung eingeleitet worden.

Tafel 4.

1) Versuchsnummer . . . . .	R 1	R 2	R 3	S 1	S 2	S 3
2) Einwaage $\text{AlCl}_3$ , Bchl. . . . .	4.38	4.29	4.94	3.34	7.06	4.14
3) $\text{AlCl}_3$ (Gramm) . . . . .	6.24	4.38	6.95	7.90	2.34	5.24
4) Form des $\text{AlCl}_3$ . . . . .	{ Grobe Stücke	{ Grobe Stücke	{ Grobe Stücke	{ Grobe Stücke	{ Feine Stücke	{ Pulver
5) $k$ (ccm/Min.) . . . . .						

Die Tafel zeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten sehr groß sind. Während bei den Versuchen ohne  $\text{AlCl}_3$ -Überschuß erst etwa nach 12 Stdn. die  $\text{HCl}$ -Entwicklung praktisch auf Null abgesunken war, ist dies bei den Versuchen der Tafel 4 schon nach 1—2 Stdn. der Fall. In  $\text{HCl}$ -gesättigter Lösung ist die Geschwindigkeit der Reaktion noch wesentlich größer als ohne  $\text{HCl}$ -Zugabe. Der erwartete Einfluß der Oberflächengröße wird durch die Versuche ebenfalls nachgewiesen, denn 7.9 g grobstückiges  $\text{AlCl}_3$  beschleunigen die Reaktion weniger als eine wesentlich geringere Menge feinstückige oder pulverige Substanz.

Die interessante Tatsache, daß die Benzophenonbildung an  $\text{AlCl}_3$ -Oberflächen stark beschleunigt wird, ist unseres Wissens bisher noch von keiner Seite mitgeteilt worden. Denn wenn auch, wie oben erwähnt, Steele bei seinen Versuchen anfangs eine Periode mit konstanter Geschwindigkeit erhielt, so ist dieser Befund doch keineswegs mit unserem gleichzusetzen, sondern beruht wesentlich auf der allmählichen Auflösung des  $\text{AlCl}_3$  durch das Bchl und dessen damit Hand in Hand gehender Aktivierung, welche dem an sich zu erwartenden Abklingen nach dem Gesetz 1. Ordnung entgegenwirkt.

#### Zusammenfassung.

1) Die von Ulich und Heyne zur kinetischen Untersuchung der Friedel-Crafts'schen Reaktion angewandte Methode der Volummessung bei konstantem Druck wurde in meßtechnischer und mathematischer Hinsicht ausgebaut und durch analytische Kontrollbestimmungen nachgeprüft.

2) Die Versuche, bei denen von der Komplexverbindung  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  ausgegangen wurde, bestätigten im wesentlichen die Befunde früherer Arbeiten von Steele und Olivier.

3) Versuche, bei denen außerdem festes  $\text{AlCl}_3$  zugesetzt wurde, ergaben einen katalytisch beschleunigten Verlauf an der  $\text{AlCl}_3$ -Oberfläche, der durch  $\text{HCl}$ -Zusatz noch gefördert wird. Bei hinreichender Menge des festen  $\text{AlCl}_3$  und der Komplexverbindung gehorcht die Reaktionsgeschwindigkeit dem Gesetz nullter Ordnung.

Der Abschluß der Arbeit wurde durch ein Liebig-Stipendium ermöglicht, wofür wir unseren Dank sagen. Ferner danken wir der Gesellschaft der Freunde der Aachener Hochschule für die gewährte Unterstützung.