

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER INTERHALOGENE

E. SCHULEK, E. PUNGOR, K. BURGER

Institut für anorganische und analytische Chemie der L. Eötvös-Universität,
Budapest

Vor einigen Jahren haben wir ein neues jodometrisches Verfahren [1] zur Bestimmung des Bromidions auch in Gegenwart von Chloriden in Vorschlag gebracht, dessen Grundprinzip die Tatsache bildete, dass das Bromidion durch einen Überschuss von Chlor d. h. Chlorwasser in Bromchlor übergeführt werden kann. Das BrCl konnte nun mittels Cyanidions in BrCN und Chloridion, der Überschuss an Chlor in Chlorcyan und Chloridion umgewandelt werden. Da das Bromcyan unter entsprechenden Verhältnissen aus Jodidionen Jod freilegt, während das Chlorcyan die Jodidionen nicht oxydiert, so kann die dem Bromidionen äquivalente Menge Jod mittels Thiosulfatlösung gemessen werden. Obwohl das Verfahren — insbesondere im Halbmikro- und Mikro-massstabe sehr gute Resultate lieferte und wegen seiner einfachen Durchführbarkeit von uns in der Mineralwasseranalyse mit Vorliebe angewandt wurde, mussten einige Beobachtungen, welche mit den chemischen Eigenschaften des Interhalogens BrCl verbunden sind, wegen einer annehmbaren Interpretierung näher untersucht werden. Schon die Bildung des Bromcyans aus Bromchlor warf den Gedanken auf, dass das Halogenidion in den Reaktionen der Interhalogene, welche mit Halogenidbildung verbunden sind, immer aus der elektronegativeren Komponente der letzteren entsteht. Lässt man also die Interhalogene: JCl, JBr, BrCl mit Cyanidion reagieren, so entstehen der Reihe nach JCN und Cl⁻, JCN und Br⁻, BrCN und Cl⁻. Die Reaktion verläuft unter bestimmten Bedingungen quantitativ. Diese experimentell bewiesene Tatsache wurde von uns, wie später gezeigt wird, als Grundlage zur Lösung analytischer Probleme der Interhalogene herangezogen.

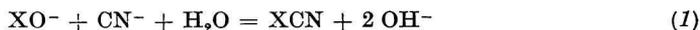
Wir wandten uns nun der Frage der hydrolytischen Spaltung der reinen Halogene, sowie der Interhalogene zu. Wir bestimmten daher die Hydrolysenkonstanten von Cl₂, Br₂, J₂, α-JCl, β-JCl, JBr, BrCl und BrCl.Cl₂. Die Konstanten[2] sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Wie ersichtlich, sind die Hydrolysenkonstanten der Interhalogene von der gleichen Grössenordnung, wie dasjenige Halogen, das die elektronegativere Komponente des Interhalogens bildet.

Die Hydrolyse der Halogene und so auch der Interhalogene kann durch Erhöhung der Hydroxyionenkonzentration in die Richtung der Hypohalogenit- bzw. Halogenidbildung verschoben und somit die Reaktion vervollständigt werden! Es ist wohl interessant, dass die Hypohalogenitbildung durch

Tabelle 1

Nr.		Hydrolysenkonstante K_{hydr} .	Bestimmt bei	
			Molarität M	Temperatur $^{\circ}\text{C}$
1	Cl_2	$9,3 \cdot 10^{-6}$	$9,7 \cdot 10^{-3}$	18,0
		$2 \cdot 10^{-4}$	$9,7 \cdot 10^{-3}$	25,9
2	Br_2	$9,8 \cdot 10^{-10}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	18,0
		$1,2 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	25,9
3	J_2	$6,6 \cdot 10^{-15}$	$1,75 \cdot 10^{-4}$	18,8
		$1,1 \cdot 10^{-14}$	$1,75 \cdot 10^{-4}$	23,0
4	$\alpha\text{-JCl}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	21,3
5	$\beta\text{-JCl}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$3,07 \cdot 10^{-4}$	21,3
6	JBr	$6 \cdot 10^{-3}$	$7,04 \cdot 10^{-3}$	21,3
7	BrCl	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$8,8 \cdot 10^{-3}$	16,8
		$2,6 \cdot 10^{-5}$	$8,8 \cdot 10^{-3}$	26,3
		$1,3 \cdot 10^{-4}$	$8,8 \cdot 10^{-3}$	26,3
8	$\text{BrCl} \cdot \text{Cl}_2$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$8,8 \cdot 10^{-3}$	16,8
		$1,3 \cdot 10^{-4}$	$8,8 \cdot 10^{-3}$	26,3

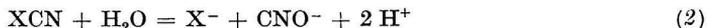
Zusatz von Cyanid-ionen im Sinne der Gleichung 1 rückgängig gemacht werden kann:



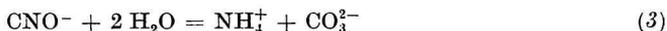
(wo X Chlor, Brom oder Jod bedeutet).

Diese Reaktion bildete die Grundlage jener Methode der Verfasser, welche allerdings die unmittelbare jodometrische Bestimmung der Hypobromite neben Hypochloriten auch in Gegenwart von Bromiden und Chloriden über Bromcyan ermöglichte [3].

Betreffs Hydrolyse ist ein ähnliches Verhalten auch von den Halogencyanverbindungen zu erwarten. Bei der Hydrolyse dieser Verbindungen erscheint immer das Halogen, als Halogenid, das CN als Cyanation bzw. infolge weiterer Hydrolyse als Ammonium- und Karbonation (Gleichung 2 und 3):



(wo X Chlor, Brom oder Jod bedeutet)



Diese Tatsache konnte zur jodometrischen Bestimmung der Jodide auch in Gegenwart von Bromiden und Chloriden nach vorangehender Oxydation des Jodidions zu Jodat mittels Hypobromit verwertet werden.

Aus all diesen Beobachtungen bzw. aus den Daten der Tabelle 1 können nun gewisse Schlüsse gezogen werden.

Der Aufbau des Moleküls d. h. die Anordnung der besonders in der kovalenten Bindung tätigen Elektronen der Halogene und Interhalogene kann man sich keineswegs statisch und von dem Milieu (d. h. Lösungsmittel, anwesende Fremdionen usw.) unabhängig vorstellen. Die Elektronenanordnung soll vielmehr statistisch unter Berücksichtigung des umgebenden Milieus betrachtet werden. Bei dieser Betrachtungsweise ist es wohl angezeigt, die Reaktionsfähigkeit (d. h. Elektronenaffinität) und die „Reaktionsbereithheit“ d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit (welche nach unserer Auffassung von der nach aussen wirkenden Elektronenaffinität des in der Reaktion tätigen Teiles des Moleküls abhängt) in mancher Beziehung gesondert zu behandeln. Mit anderen Worten man muss unter bestimmten Umständen mit dem Auftreten von positiv geladenen Halogenionen rechnen, was zwangsmässig mit der Bildung von Halogenidionen verbunden ist. Die positiv geladenen Halogenionen sind besonders reaktiv und dieser „Reaktionsbereithheit“ ist unter anderem die mit Disproportionierung verbundene Hydrolyse des Halogens bzw. Interhalogens zu bedanken, wo bei letzterem das Halogenidion immer die elektro-negativere Komponente des Interhalogens ist.

Aus der Tabelle 1 ist weiter ersichtlich, dass bezüglich Hydrolysenkonstanten nicht nur das JCl (Nr. 4) und BrCl (Nr. 7) sondern auch das BrCl_3 (Nr. 8) mit dem Hydrolysenwerte von Cl_2 übereinstimmt. Allerdings muss im letzterem Falle angenommen werden, dass im BrCl_3 das Br die Oxydationszahl (Bindungszahl) + 1 besitzt. Demgemäss wurde die Hydrolysenkonstante nach der Formel $\text{BrCl} \cdot \text{Cl}_2$ (Molekülverbindung!) berechnet. Diese Annahme wird durch die Tatsache gerechtfertigt, dass das $\text{BrCl}(\text{Cl}_2)$ mit Cyanidionen immer unter Bildung von BrCN , ClCN und Chloridion reagiert. Die Reaktion läuft nämlich bei den verschiedensten pH-Werten (in saurem Gebiet über $\text{BrCl} \rightarrow \text{BrCN}$, in alkalischem Gebiet über $\text{BrCl} \rightarrow \text{BrO}^- \rightarrow \text{BrCN}$) unter quantitativem Entstehen von BrCN eindeutig ab. Die Verschiedenheit der Hydrolysenkonstanten von den Halogenen bzw. die Übereinstimmung dieser Konstanten der Halogene mit den dasselbe Halogen enthaltenden Interhalogenen blieb noch erklärungsbedürftig. Es ist wohl einzusehen, dass die Hydrolysenkonstante um so grösser ist, je grösser die Elektronenaffinität des fraglichen Halogens ist. Handelt es sich doch um die Reaktion zwischen der Hydroxylgruppe des Wassers und der einen Hälfte des Halogenmoleküls. Der die Reaktion bestimmende Anteil von der Seite des Halogens bzw. Interhalogens ist nun derjenige Teil des Moleküls, welcher die grössere Elektronenaffinität besitzt. Da aber bei gleichen Bedingungen die OH^- -Gruppe mit unveränderter Elektronenaffinität mit dem, abweichende Elektronenaffinität enthaltenden Anteil des Chlor-, Brom-, bzw. Jodmoleküls reagiert, bildet das die grössere Elektronenaffinität besitzende Chloratom mehr Chloridion, als das Bromatom (mit kleinerer Elektronenaffinität) Bromidion usw. — Nimmt man eine vorangehende Dissoziation

von den Halogenen bzw. Interhalogenen in wässriger Lösung an, so wird die momentane Einstellung des hydrolytischen Gleichgewichtes leicht verständlich. Die Übereinstimmung der Hydrolysenkonstanten von den Halogenen und den entsprechenden Interhalogenen bedarf keiner näheren Erklärung.

Um den in der Einleitung dieser Abhandlung erwähnten Gedanken — nach welchem das, in den Reaktionen mit Interhalogenen entstandene Halogenidion unter bestimmten Verhältnissen immer die elektronektivere Komponente ist — auch auf die Substitutionsreaktionen in der organischen Chemie auszubreiten, haben wir Substitutionsreaktionen mit BrCl, bzw. mit JBr in wässriger Lösung ausgeführt. Als Modellsubstanzen wurden Antipyrin und Phenol gewählt. Die Halogenisierung mittels JCl wurde diesmal unterlassen, weil diese bereits von L. I. Lambourne und P. W. Robertson [5], von E. D. Hughes und C. K. Ingold [6], von W. A. Waters [7], insbesondere aber von F. W. Bennett und A. G. Sharpe [8] unter verschiedenen Verhältnissen (in verschiedenen Lösungsmitteln und sogar in der Gasphase) eingehend untersucht wurde. Auf Grund eigener Versuche und zahlreicher Literaturangaben stellten die letztgenannten Autoren fest, dass das Jodchlorid in verschiedenen Lösungsmitteln von der dielektrischen Konstante derselben abhängig, jodieren oder chlorieren kann. Diese Erscheinung wurde von ihnen mit den zwei Dissoziationsmöglichkeiten erklärt, die mit den Gleichungen 4 und 5 ausgedrückt werden können:



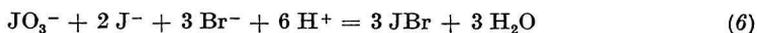
Während in einem Lösungsmittel von niedriger Dielektrizitätskonstante eine homolytische Dissoziation (Gleichung 4), vorherrscht, findet in Lösungsmitteln von hoher Dielektrizitätskonstante eine heterolytische Dissoziation gemäss der Gleichung 5 statt. In einem apolaren Lösungsmittel (d. h. von niedriger Dielektrizitätskonstante, wie CCl_4 mit $E = 2,2$) reagiert demgemäss das JCl grösstenteils als elementares Jod bzw. Chlor mit den substituierbaren organischen (aromatischen) Verbindungen. Bedenkt man nun, dass die Reaktionsgeschwindigkeit des Chlorierens bedeutend grösser, als die des Jodierens ist, so wird es verständlich, dass in diesen Fällen die Chlorierungsreaktion vorherrscht. Wir möchten schon aber an dieser Stelle die Aufmerksamkeit darauf hinlenken, dass es uns gelungen ist die Dissoziationen 4 bzw. 5 in wässriger Lösungen im Sinne des Massenwirkungsgesetzes in die gewünschte Richtung zu drängen. Wir sind weiter der Meinung, dass die teilweise Jodierung auch in jenen Fällen, wo die Chlorierung vorherrscht der jodierenden Wirkung des positiv geladenen Jodions zuzuschreiben ist.

Das Verhalten des Jodbroms in Substitutionsreaktion widerspricht aber scheinbar der Theorie von F. W. Bennett und A. G. Sharpe [8]. Nach Anga-

ben der Literatur [9] benimmt sich das Jodbrom sowohl in einer Kohlenstoff-tetrachloridlösung ($E = 2,2$), wie auch in einer Eisessiglösung ($E = 7,1$) bzw. Nitrobenzollösung ($E = 36$), wie ein bromierendes Reagens. Dieses anomale Verhalten wurde von D. E. Pearson und C. J. Ross [10] damit erklärt, dass auch das Jodbrom in der ersten Stufe jodiert. Das gebildete Jodderivat reagiert jedoch mit dem Bromidion. Das Bromderivat und das Jod sind demgemäss sekundäre Produkte. Mit Rücksicht darauf, dass die zwischen dem Jodbrom und den aromatischen Verbindungen stattfindenden Substitutionsreaktionen eine wesentlich höhere Geschwindigkeit besitzen, als die Reaktion zwischen dem Jodderivat und dem Bromidion [11], so ist diese Erklärung unhaltbar. Bennett und Sharpe sind der Meinung, dass die bromierende Wirkung des Jodbroms der Elektronenaffinität des Broms zuzuschreiben sei, die niedriger ist, als die des Chlors. Demzufolge ist zur Bildung des Bromidions mehr Energie nötig, daher ist auch in einem Lösungsmittel von hoher Dielektrizitätskonstante die homolytische Dissoziation überwiegend. Nachdem die Bromierung mit einer grossen Geschwindigkeit verläuft, während die Jodierung durch J^+ -Kationen eine Zeitreaktion darstellt [5], so kann die Jodierung durch die bei einer heterolytischen Dissoziation von geringem Mass in kleinen Mengen gebildeten Jodkationen nicht zur Geltung gelangen.

Um in die halogenierende Wirkung des Jodbroms einen tieferen Einblick zu gewinnen, haben wir die halogenierende Wirkung des Jodbroms in wässriger Lösung einer eingehenderen Prüfung unterworfen. Bei diesen Versuchen wurde von uns absichtlich Wasser gewählt, da wir die halogenierende Wirkung und sonstige Reaktionen des Jodchlors und Bromchlors schon früher in wässriger Lösung untersucht haben [1, 2, 12]. Das Wasser bietet auch den grossen Vorteil, dass es die hohe Dielektrizitätskonstante 81,7 hat.

Die wässrige 0,1 N (= 0,05 M) Jodbromlösung wurde im Sinne der Gleichung 6, aus äquivalenten Mengen Jodat, Jodid und Bromid hergestellt:



Zu den Versuchen wurden drei Typen, von JBr-Lösungen verwendet. Die erste Lösung enthielt neben Jodbrom auch einen Überschuss an Bromid (die 0,1 N-JBr-Lösung war ungefähr 0,5 N in Bezug auf Bromid). In dieser Lösung ist das JBr als Bromidkomplex anwesend. Die zweite Lösung enthielt das Jod und Brom in äquivalenter Menge. In diesem Falle wurde Schwefelsäure als Säure gebraucht. Nach dem Ansäuern wurde die Lösung 12 Stunden stehengelassen um den quantitativen Verlauf der Reaktion zu sichern. Die dritte Lösung enthielt das JBr als Chloridkomplex, da das Reaktionsgemisch mit Salzsäure angesäuert wurde (die 0,1 N-JBr-Lösung war ungefähr 0,4 N in Bezug auf Chlorid).

Mit Rücksicht auf die grosse Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Jodbrom und Antipyrin, die den Verlauf sekundärer Reaktionen ausschliesst, liessen wir die erwähnten Lösungen mit Antipyrin reagieren und isolierten die Reaktionsprodukte (Halogenantipyrine) auf geeignete Weise. Nach Bestimmung des Schmelzpunktes wurde das Halogenantipyrin durch Schmelzen mit Alkali mineralisiert, sodann der Gehalt der Schmelze an Jodid bzw. Bromid ermittelt. Die Messergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2
Halogenierung des Antipyrins mit Interhalogenen

Versuchsnummer	Halogenierungsmittel	Schmp. des Reaktionsproduktes °C	Ausbeute an	
			Jodderivat	Bromderivat
			Mol. %	
1	Jodbrom (in einer bromidhaltigen Lösung)	154—158	80,5	19,5
2	Jodbrom	159—161	91,3	8,7
3	Jodbrom (in einer chloridhaltigen Lösung)	159—162	93,7	6,3
4	Jodchlor	167—169	100	—
5	Bromchlor	115—116	—	100

Wie aus diesen Angaben hervorgeht, besitzt die wässrige Lösung des Jodbroms hauptsächlich eine jodierende und nur in geringem Masse eine bromierende Wirkung. Durch Anwendung eines geeigneten Lösungsmittels (Wasser) von höherer Dielektrizitätskonstante ($E = 81,7$) wird daher — der Theorie von Bennett und Sharpe gemäss — das jodieren und somit die Bildung von Bromidionen begünstigt.

Die von Pearson und Ross herstammende Erklärung für das anomale Verhalten des Jodbroms wurde schon besprochen. Die Erklärung von Bennett und Sharpe kann von uns auch nur mit Vorbehalt angenommen werden. Diese Autoren schreiben die bromierende Wirkung des Jodbroms dem Umstand zu, dass, da das Brom eine wesentlich niedrigere Elektronenaffinität als das Chlor besitzt — die Bildung der Bromidionen eine so grosse Energie benötigt, die durch das von diesen Autoren angewandte Lösungsmittel (Nitrobenzol, $E = 36$) nicht gesichert wird. Der Aufbau des Jodbrommoleküls wurde jedoch von diesen Autoren nicht berücksichtigt.

Obwohl die bei den vorliegenden Versuchen angewandten drei verschiedenen Jodbromlösungen eine beinahe gleiche Dielektrizitätskonstante besaßen, bildeten sich dennoch Bromidionen (d. h. es fand ein mit dieser Bildung äqui-

valentes Jodieren statt) in unterschiedlichem Masse. Trotzdem die eine von den Jodbromlösungen, nämlich die, welche kein überschüssiges Bromid bzw. Chlorid enthielt, eine etwas höhere Dielektrizitätskonstante als die beiden anderen besass, war das Mass der Bromidbildung, d. h. das des Jodierens doch nicht bei dieser Lösung das höchste. Es können daher unsere Untersuchungsergebnisse mit der von Bennett und Sharpe vorgeschlagenen Erklärung nicht interpretiert werden.

Unsere Meinung nach kann das von den anderen Interhalogenverbindungen abweichende Verhalten des Jodbroms in Substitutionsreaktionen auf folgende Weise richtig erklärt werden.

Infolge des verhältnismässig geringen Unterschiedes zwischen den Elektronenaffinitäten des Jods und Broms (die freie Energie der Jodbildung beträgt °F 16,766 kcal, gegen 19,69 kcal des Broms), besitzt das Jodbrommolekül einen geringeren Dipolcharakter als das Jodchlor oder Bromchlor (nachdem die freie Energie der Chlorbildung °F 25,192 beträgt). Infolgedessen dissoziiert das Jodbrom auch in einem Lösungsmittel mit verhältnismässig höherer Dielektrizitätskonstante (wie Nitrobenzol) hauptsächlich zu elementarem Jod und Brom. Eine weitere Erhöhung der Dielektrizitätskonstante der Lösung (z. B. durch Auflösen des Jodbroms in Wasser) begünstigt natürlich die heterolytische Dissoziation (zu J^+ und Br^-) und verschiebt die Substitutionsreaktion in die Richtung des Jodierens. Es ist weiter zu erwarten, dass die Zurückdrängung der homolytischen Dissoziation (Bildung von freiem Brom) durch Anwendung von freiem Jod zu einer noch vollkommeneren Jodierung durch das Jodbrom führen wird. In Lösungen von gleicher Dielektrizitätskonstante erleichtert die Verstärkung des Dipolcharakters des Jodbrommoleküls die heterolytische Dissoziation und dadurch das Jodieren. Nachdem in einer wässrigen Lösung der Dipolcharakter des Jodbrommoleküls durch Anwesenheit eines Bromidüberschusses vermindert, durch die Gegenwart eines Chloridüberschusses dagegen verstärkt wird, so ist es leicht verständlich, dass die von uns angewandte erste Jodbromlösung nur bis zu 80 % jodiert, während die dritte eine fast 100 %-ige Wirkung aufweist.

Mit dem zweiten Teil der von Bennett und Sharpe vorgeschlagenen Erklärung sind wir einverstanden. Verlaufen nämlich die homolytischen und heterolytischen Dissoziationen in einer Jodbromlösung nebeneinander, so findet die Bildung des Bromderivats infolge der grösseren Reaktionsgeschwindigkeit des Bromierens in einem erhöhtem Masse statt.

Wie schon erwähnt, ist es zu erwarten, dass die homolytische Dissoziation eines Interhalogens — so auch die des Jodbroms (in $J_2 + Br_2$) — sich durch Anwendung des einen Bestandteiles des Interhalogens, so z. B. des freien Jods, zurückdrängen lässt. Die in dieser Richtung ausgeführten Jodierungsversuche mittels einer Jodbromlösung, welche 50 % freies Jod enthielt, be-

wiesen nun die Richtigkeit dieser Annahme. Wir erhielten bei diesen Versuchen ein Monojodantipyridin mit dem Schmelzpunkt 165—167 °C, welches sich als bromfreies Monojodantipyridin in einer ausführlichen Analyse erwiesen hat. Unter diesen Verhältnissen ist also das Jodbrom als Jodierungsmittel zu betrachten.

Bei dieser Betrachtung der Interhalogene erschien es uns wichtig eine Methode zu finden, welche die Bestimmung der nicht als Interhalogen gebundenen Komponente des Interhalogens, d. h. die Bestimmung des „Reinhalogens“ neben dem Interhalogen ermöglicht. Das für diesen Zweck in Vorschlag gebrachte Verfahren ist auf das von uns aufgestellte Prinzip der Halogenidbildung gegründet, laut welches die weniger elektronegative Komponente des Interhalogens vollkommen, das „Reinhalogen“ dagegen nur zur Hälfte durch in Überschuss verwendeten Cyanidionen in Halogencyanid überführt werden kann. Das Halogencyanid sowie der Überschuss an Cyanidionen können nun mit Hilfe eines kräftigen Kohlendioxydstromes entfernt werden. Man kann aber auch so vorgehen, dass die Lösung nach Auflösen von Borsäure (etwa 1 g H_3BO_3 auf 100 ml), d. h. nach Einstellen des pH-Wertes unterhalb 7,5, ausgekocht wird. Kennt man nun die Menge des Gesamthalogens, bestimmt man nach dem Entfernen des Halogenacyans und der überschüssigen Cyanidionen das Resthalogenid, so kann die Menge des abtrennbaren, positiv geladenen Halogenions und somit der Grad der homolytischen Dissoziation berechnet werden. Die Ergebnisse unserer diesbezüglichen Versuche mit 0,1 N-JBr-Lösung sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3
Homolytische Dissoziation des JBr in wässriger Lösung

Versuchsnummer	Zusammensetzung der Lösung	Grad der homolytischen Dissoziation %
1	0,1 N-JBr in 0,5 N-HBr-Lösung	2,8
2	0,1 N-JBr-Lösung	1,0
3	0,1 N-JBr-Lösung in 0,5 N-HCl	0,5
4	0,001 N (JBr + J_2)-Lösung	0,0

Es ist wohl bemerkenswert, dass die Eigenionen erwartungsgemäss die heterolytische Dissoziation verhindern, die homolytische Dissoziation aber begünstigen. Die nicht eigenen (im Falle von JBr die Chloridionen) drängen die homolytische Dissoziation wahrscheinlich durch Komplexbildung zurück. Durch arteigenes „Reinhalogen“ (im Falle von JBr durch J_2) kann die homolytische Dissoziation in wässriger Lösung vollkommen aufgehoben werden.

Wir wollen es nicht unterlassen an dieser Stelle zu erwähnen, dass die von uns bei der Ausarbeitung der jodometrischen Bromidbestimmungsmethode über Bromcyan beobachtete Tatsache, dass die Methode immer Unterwerte lieferte, wenn das Brom und Chlor in äquivalenter Menge vorhanden waren, ihre vollständige und beruhigende Erklärung erst durch die Anwendung der Bennett-Sharpe-schen Dissoziationstheorie der Interhalogene gefunden hat. Man erhält mit der erwähnten Methode einwandfreie Resultate, wenn das Chlor im Überschuss zur Oxydation des Bromidions verwendet wurde, wie das bereits bei der ersten Beschreibung des Verfahrens angegeben wurde.

Die Regel der Halogenidbildung aus Interhalogenen in wässriger Lösung lässt sich aber auch auf die Additionsreaktionen in dem Sinne ausdehnen, dass bei einer spontanen, oder zielbewussten Dehalogenisierung der vorangehend mit Interhalogenen durch Addition halogenierten α,β -Mischhalogenverbindungen zuerst immer das elektronegativere Halogen als Halogenid abgespalten wird. Als Modellversuche dienten die Reaktionen zwischen Allylalkohol-, Diallylbarbitursäure, Malein- und Fumarsäure bzw. Citraconsäure und BrCl in wässriger Lösung. Es wurde festgestellt, dass aus Allylalkohol und Chlorbrom mit grosser Reaktionsgeschwindigkeit quantitativ Epibromhydrin und Chloridion entsteht [14]. Ein spontaner Austausch des organisch gebundenen Chlors mit OH d. h. eine hydrolytische Abspaltung konnte auch in der Reaktion zwischen der Diallylbarbitursäure und dem Bromchlor festgestellt werden. (Das Endprodukt war ein Dibromderivat der Diallylbarbitursäure.) Aus den Bromchloradditionsprodukten der Malein- und Fumarsäure bzw. der Citraconsäure spalten sich gleichfalls Chloridionen, allerdings erst beim Kochen mit Natronlauge ab. Die Endprodukte sind Bromsubstitutionsverbindungen, die aber nach 30 min. dauernder Verseifung noch mit etwa 10—20 % Bromchlorsubstitutionsderivaten verunreinigt waren.

Zusammenfassend kann die in der Einleitung dieser Arbeit aufgestellte Regel der Halogenidbildung aus Interhalogenen wiederholt werden: die Halogenidionenbildner der Interhalogene sind ihre elektronegativeren Komponenten.

Die Interhalogene sind besonders reaktive Moleküle, die diese Eigenschaft ihrer besonders labilen asymmetrischen Struktur verdanken. Deshalb wurden die Interhalogene in zunehmendem Masse zur Lösung analytischer Probleme herangezogen. Sie sind auch zur Bildung von Komplexen geneigt, die bei Interpretierung und somit Beeinflussung der Mechanismen chemischer Reaktionen auch in Betracht gezogen werden müssen. Diese Probleme werden von Herrn Dozenten Pungor eingehend erörtert bzw. besprochen.

Zusammenfassung

Die analytischen Arbeiten, die teils zur Bestimmung kleiner Mengen von Bromiden auch in Gegenwart von Chloriden nach Überführung der ersteren

in BrCl, zur Ausarbeitung eines jodometrischen Verfahrens führten, sowie die Untersuchung des Bromsubstitutions-, bzw. Bromadditionsreaktionen bildeten den Ausgangspunkt des eingehenderen Studiums der Interhalogene, insbesondere des Bromchlors und Jodbroms. Es konnte festgestellt werden, das im wässrigen Medium in den Reaktionen, welche mit Halogenidbildung verbunden sind, immer der elektronegativere Teil des Interhalogens als Halogenidbilder auftritt. Mit Recht kann also eine homolytische bzw. heterolytische Dissoziation der Interhalogene angenommen werden. Die Art der Dissoziation bzw. das Mass derselben ist eine Funktion der Dielektrizitätskonstante des Mediums und kann nach Untersuchungen der Verfasser — wenigstens in wässriger Lösung beeinflusst werden. Auch die Existenz der Halogenidkomplexe der Interhalogenide insbesondere des BrCl wurde neu untersucht bzw. bewiesen.

К ХИМИИ СОЕДИНЕНИЙ ГАЛОИДОВ ДРУГ С ДРУГОМ

Э. ШУЛЕК, Э. ПУНГОР, К. БУРГЕР

Кафедра неорганической и аналитической химии, Университет им. Л. Этвеша,
Будапешт

Выводы

Аналитические работы, приводящие к определению малых количеств бромидов даже в присутствии хлоридов путем перемены бромидов в BrCl и к разработке иодометрического метода, являлись исходным пунктом для более подробного изучения межгалогидных соединений, именно BrCl и JBr. Это изучение основано также на результатах исследования реакций замещения и присоединения брома. Определено, что в водной среде при реакциях образования галогенидов более электроотрицательная часть взаимного соединения галогидов принимает всегда участие на образовании галогенида. Поэтому в случае соединений галогидов друг с другом имеет место гомолитическая и гетеролитическая диссоциация. Тип диссоциации, или же ее степень, является функцией диэлектрической проницаемости среды. Исследование авторов показало, что диссоциацию можно — по крайней мере в водном растворе — регулировать. Снова исследовано и подтверждено существование галогенидных комплексов междугалогидных соединений, прежде всего BrCl.

PRÍSPEVOK K CHÉMII MEDZIHALOGÉNOVÝCH ZLÚČENÍN

E. SCHULEK, E. PUNGOR, K. BURGER

Ústav anorganickej a analytickej chémie, Univerzita L. Eötvösa, Budapešť

Súhrn

Analytické práce, ktoré viedli k stanoveniu malých množstiev bromidov aj v prítomnosti chloridov na základe prevedenia bromidov na BrCl, ďalej k vypracovaniu jodometrického postupu, ako aj sledovanie substitučných a adičných reakcií brómu boli výcho-

diskom pre podrobnejšie štúdium medzihalogénových zlúčenín, najmä BrCl a JBr. Zistilo sa, že vo vodnom prostredí pri reakciách, pri ktorých vznikajú halogenidy, vždy elektronegatívnejšia časť medzihalogénovej zlúčeniny sa zúčastňuje na tvorbe halogenidu. Za správnu možno teda považovať homolytickú, ako aj heterolytickú disociáciu medzihalogénovej zlúčeniny. Spôsob disociácie, prípadne jej stupeň je funkciou dielektrickej konštanty prostredia a možno ho podľa sledovaní autorov — aspoň vo vodnom roztoku — ovplyvniť. Znovu sa preskúmala a potvrdila aj existencia halogenidových komplexov medzihalogénových zlúčenín, predovšetkým BrCl.

LITERATUR

1. Schulek E., *Anal. Chim. Acta* 2, 74 (1948); Vgl. Schulek E., Laszlovszky J., Molnár L. G., Zapp E., *Z. anal. Chem.* 134, 161 (1951). — 2. Schulek E., Pungor E., *Anal. Chim. Acta* 7, 402 (1952). — 3. Schulek E., Endrői P., *Anal. Chim. Acta* 5, 245 (1951). — 4. Schulek E., Endrői P., *Anal. Chim. Acta* 5, 252 (1951). — 5. Lambourne L. I., Robertson P. W., *J. Chem. Soc. (London)* 1947, 1167. — 6. Hughes E. D., Ingold C. K., *J. Chem. Soc. (London)* 1935, 244. — 7. Waters W. A., *J. Chem. Soc. (London)* 1942, 153. — 8. Bennett F. W., Sharpe A. G., *J. Chem. Soc. (London)* 1950, 1383. — 9. Militzer W., *J. Am. Chem. Soc.* 60, 256 (1938). — 10. Pearson D. E., Ross C. J., *J. Am. Chem. Soc.* 74, 2933 (1952). — 11. Sharpe A. G., *J. Chem. Soc. (London)* 1953, 3713. — 12. Schulek E., Burger K., *Talanta* 1, 146 (1958). — 13. Molnár L. G., *Dissertation*, Budapest 1947. — 14. Vgl. Schulek E., Bayer J., *Acta Pharmacol. Intern.* 1, 177 (1950). — 15. Vgl. hierüber die Arbeiten von E. Schulek und K. Burger, die demnächst auch in deutscher Sprache erscheinen.