

**Die Leitfähigkeiten
von Titan-, Zinn- und Siliziumtetrachlorid
in nicht wässerigen Lösungen**

Von der
Technischen Hochschule der Freien Stadt Danzig
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Bernhard Altmann

aus Lodz, Polen

Referent: Prof. Dr. A. Butenandt

Korreferent: Prof. Dr. K. Jellinek

Tag der Promotion: 16. Dezember 1933

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Leipzig 1934

II 38389

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle Herrn Dr.-Ing. E. Wertyporoch meinen ergebensten Dank für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit und für die erteilten Ratschläge bei der Ausführung derselben zum Ausdruck zu bringen.



Sonderdruck aus „Zeitschrift für physikalische Chemie“, Abteilung A.
Band 168, Seite 1—30. 1934.
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. in Leipzig.

B-ka GPG
D/G-229/57

Meinen Eltern!

Durch Leitfähigkeitsuntersuchungen von $AlBr_3$ bzw. $AlCl_3$ in Äthylbromid¹⁾ und Äthylchlorid²⁾ wurde festgestellt, dass das Pseudosalz $AlBr_3$ bzw. $AlCl_3$ durch Hinzutreten von Lösungsmittelmolekülen stabile und gut ionisierte Solvate von der Formel: $[Al(C_2H_5Br)_n][AlBr_3]_4$ bzw. $[Al(C_2H_5Cl)_n][AlCl_6]$ bildet. Durch Zusatz von Benzol³⁾ oder alkylierten Benzolen entstehen tief rotbraune Lösungen, wobei durch Einlagerung des Kohlenwasserstoffes in das Kation ein salzartiges Komplex gebildet wird. Die FRIEDEL-CRAFTSSche Reaktion findet in diesem komplexen Kation statt, indem das Halogen im Halogenalkyl und der Wasserstoff im Kohlenwasserstoff durch Aluminiumhalogenid gelockert werden; durch Austritt von HCl treten die beiden Reste unter Bildung von Alkylbenzolen zusammen⁴⁾.

Bei der Anwendung von Acylchloriden und $AlCl_3$ ²⁾ bilden sich auch ohne Zusatz von Benzol salzähnliche, stark leitende Komplexe, weil der Carbonylsauerstoff mit seinen Nebenvalenzen auf die Komplexbildung mitwirkt. Nach Zusatz von Benzol treten charakteristische intensiv rotbraune Färbungen auf, indem das ternäre Produkt gebildet wird.

Bei den höheren Alkylhalogeniden, z. B. Propyl- und Isopropylchlorid¹⁾, wirkt $AlCl_3$, ausserdem HCl , abspaltend, wobei durch Ein-

¹⁾ E. WERTYPOORCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1369. 1930. ²⁾ E. WERTYPOROCH und T. FIRLA, Z. physikal. Ch. (A) **162**, 398. 1932. ³⁾ A. WOHL und E. WERTYPOROCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1357. 1931. ⁴⁾ E. WERTYPOROCH und T. FIRLA, Lieb. Ann. **500**, 287. 1933.

lagerung von Alkylenen in die $AlCl_3$ -Propylchloridsolvate starke Leitfähigkeitserhöhung und Färbung eintritt. Die gebildeten Alkylene werden dabei polymerisiert.

Die weiteren Untersuchungen zeigten, dass auch andere Metallchloride, die gelegentlich bei der FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktion verwendet wurden, ähnliche ternäre leitende Komplexe bilden¹⁾.

Ähnliche Leitfähigkeitsmessungen wurden mit $AlBr_3$ in aromatischen Kohlenwasserstoffen, Halogen- und Nitrobenzolen, wie auch Toluolen²⁾ ausgeführt. Es wurde dabei festgestellt, dass im Benzol, Toluol und Xylole $AlBr_3$ zwar leicht löslich ist, aber keine leitende Lösungen bildet ($\kappa < 10^{-9}$).

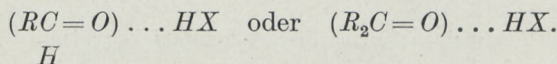
Erst durch Einleiten von HCl bzw. HBr fallen dicke Öle aus, die alle drei Komponenten: Kohlenwasserstoff, $AlBr_3$ und HBr enthalten³⁾. Beim langen Stehen, bei Gegenwart von Luftsauerstoff, werden alle diese Kohlenwasserstoffe weitgehend verändert, indem Hydrierungsvorgänge die Hauptreaktion darstellen⁴⁾.

Nitroverbindungen des Benzols und Toluols lösen in grossen Mengen $AlBr_3$ leicht auf und bilden salzartige Verbindungen, z. B. $C_6H_5NO_2$, $AlBr_3$ u. a., in welchen $AlBr_3$ so fest gebunden wird, dass es als Auflockerungsmittel für Halogenalkyl nicht mehr wirkt. Nitroverbindungen lassen sich nicht alkylieren. Halogenbenzole und Toluole bilden gut dissoziierte Solvate, die bei der Verdünnung zerfallen und die molaren Leitfähigkeiten (λ) fallen ab. Die Abnahme von λ mit zunehmender Verdünnung ist weit verbreitet⁵⁾ und tritt auch bei binären Salzen in nichtwässrigen Lösungsmitteln auf und sie ist charakteristisch für schlechte Ionisierungsmittel, d. h. Stoffe mit kleiner Dielektrizitätskonstante. Sie hängt wahrscheinlich mit der Bildung von Molekularkomplexen zusammen, die bei der Verdünnung zerfallen und weniger leitend werden.

Bei Anwendung von sauerstoffhaltigen Verbindungen, wie Alkoholen, Ketonen und Säuren⁶⁾, entstehen Assoziationsprodukte, indem etwa n Mol des gelösten Stoffes AB ($= AlCl_3$ bzw. $AlBr_3$) mit m Molen des Lösungsmittels sich verbinden: $nAB + mCD \rightleftharpoons (AB)_n \cdot (CD)_m$.

¹⁾ Vgl. WERTYPOROCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 1232. 1933. (Eisen-, Zinkchlorid + HCl , Zirkonchlorid). ²⁾ WERTYPOROCH und ADAMUS, erscheint zugleich. Z. physikal. Ch. (A) **168**, 31. 1934. ³⁾ GUSTAVSON, Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**, 2151. 1878. ⁴⁾ Aus Benzol entstehen Cyclohexanderivate. Vgl. WERTYPOROCH und SAGEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 1306. 1933. ⁵⁾ Vgl. PAUL WALDEN, Elektrochemie nichtwässriger Lösungen, 1924, S. 217. ⁶⁾ WERTYPOROCH und SILBER, erscheint demnächst in Z. physikal. Ch. (A).

Diese Komplexmolekel verhalten sich dann wie ein einheitliches Elektrolyt, wobei $n=2$ bis 3 ist. Je nach der Natur der gebildeten Komplexe ist mit der Verdünnung eine Zunahme oder Abnahme der molaren Leitfähigkeit zu bemerken. Auch die Zeit übt einen Einfluss auf die Solvolyse aus¹⁾. Es sind wohl Additionsprodukte, die ähnlich gebaut sind wie die Verbindungen der Aldehyde oder Ketone mit $SnCl_4$, $TiCl_4$, $SbCl_5$ ($=HX$):



Darauf weisen auch die Werte für die molaren Leitfähigkeiten hin, die bei der Verdünnung meistens zunehmen, d. h. dass diese Komplexe salzartig gebaut sind.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit derselben Apparatur wie in den vorhergegangenen Arbeiten ausgeführt. Dafür wurden folgende sorgfältig gereinigte Präparate verwendet:

Methanol, Äthylalkohol, Allylalkohol, Benzylalkohol, Benzaldehyd, Zimtaldehyd, Aceton, Acetophenon, Acetonitril, Benzonitril, Äther, Dioxan, Propylchlorid, Isopropylchlorid, Benzylchlorid, Benzalchlorid, Benzotrichlorid, Äthylbromid und Allylchlorid; ausserdem $TiCl_4$, $SiCl_4$, $SnCl_4$ und $SnBr_4$. Die reinsten Präparate (Kahlbaum) wurden noch einmal aus einer Glasapparatur destilliert, wobei für die Messungen nur die Mittelfractionen verwendet wurden. Benzylalkohol, Äthylbromid, Propyl- und Isopropylchlorid wurden vorerst mehrere Male mit Wasser gewaschen und mit $CaCl_2$ getrocknet, während Aceton zuerst mit Permanganat, Alkohol mit Ätzkalk gekocht wurden.

Acetophenon, Benzyl-, Benzal- und Benzotrichlorid wurden im Vakuum (18 mm), Benz- und Zimtaldehyd in Kohlensäurestrom, Methanol und Dioxan über metallischem Natrium destilliert.

Um das äusserst hygroskopische $TiCl_4$, $SnCl_4$ und $SiCl_4$ in das Leitfähigkeitsgefäss einzubringen, wurde eine speziell konstruierte Bürette und ein leicht dicht anzuschliessender und leicht entleerbarer Behälter verwendet.

Die Eigenleitfähigkeiten der Lösungsmittel wurden von den berechneten α -Werten abgezogen.

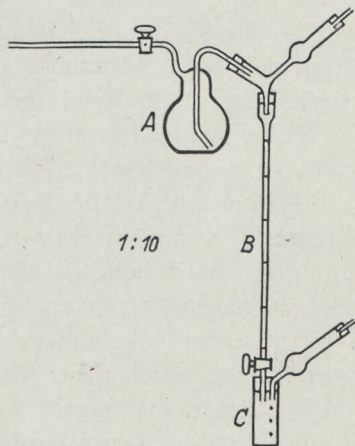


Fig. 1. A Behälter. B Bürette. C Leitfähigkeitsgefäss.

¹⁾ Vgl. WERTYPOROCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 1369. 1931.

Alkohole.

Sorgfältig gereinigter Methyl- und Äthylalkohol besitzt eine kleine spezifische Leitfähigkeit¹⁾ bei 0° $\kappa = 2.78 \cdot 10^{-7}$ bzw. $2.18 \cdot 10^{-7}$. Diese Werte wurden bei den folgenden Berechnungen berücksichtigt.

Bei Zugabe von $TiCl_4$ und $SiCl_4$ zum Methanol bei 0° C entsteht kein Niederschlag; die Lösung färbt sich mit $TiCl_4$ gelb, mit $SiCl_4$ bleibt sie farblos. Anders verhalten sich beide Alkohole beim Zusatz von $SnCl_4$; wo sowohl beim Methanol ($C = 1.75$ Mol/Liter) wie auch beim Äthanol ($C = 1.456$ Mol/Liter) eine geringe weisse Fällung entsteht²⁾.

In allen Fällen steigen die spezifischen Leitfähigkeiten mit der Konzentration an, wie die folgende Übersicht zeigt:

	Methanol		Äthanol	
	C in Proz.	κ	C in Proz.	κ
$TiCl_4$	2.40	0.0179	3.46	0.00377
	8.38	0.0382	8.38	0.00507
$SiCl_4$	2.90	0.0389	2.90	0.00383
	7.05	0.0520	7.05	0.01018
$SnCl_4$	2.26	0.00062	3.37	0.000383
	6.64	0.00096	6.64	0.000475
$SnBr_4$	2.39	0.00131	—	—
	6.39	0.00225	—	—

Die spezifischen Leitfähigkeiten bei $SnCl_4$, $TiCl_4$ und $SnCl_4$ verhalten sich beim Methanol (bei $C = 0.2$ Mol/Liter) wie 1:2.2:39, beim Äthylalkohol (0.26 Mol/Liter) wie 1:10:14.

$SnBr_4$ löst sich in Methylalkohol leicht auf und die Lösung leitet besser als die mit $SnCl_4$.

Die Leitfähigkeitsmessungen zeigten, dass die durch Solvation gebildeten Komplexe salzartig gebaut sind und in grossen Verdünnungen sehr hohe Werte für molares Leitvermögen aufweisen, welche binären Salzen entsprechen und durch hohe Dielektrizitätskonstanten der Alkohole $\epsilon = 35.4$ (13°) und 21.7 (15°) sich erklären lassen³⁾. Bei gleicher Verdünnung fallen die numerischen Werte für κ /Mol in der Reihenfolge $SiCl_4$, $TiCl_4$, $SnCl_4$, weil mit zunehmendem Atomgewicht des Zentralatoms die gebildeten Solvate schwerer dissoziieren. In konzentrierten Lösungen sind die molaren Leitfähigkeiten gering, weil auch grosse Viscosität (η) auf die Beweglichkeit der Ionen hindernd einwirkt. Infolge der sehr starken Bindung zwischen anorganischem Halogenid und Alkohol wirken $SiCl_4$, $TiCl_4$ bzw. $SnCl_4$

¹⁾ Bei anderen Autoren ist spezifische Leitfähigkeit bei Methanol $3.6 \cdot 10^{-6}$ bzw. $2 \cdot 10^{-7}$ (18° C), beim Äthylalkohol 1.2 bis $2.8 \cdot 10^{-7}$. ²⁾ Geringe weisse Trübungen wurden oft bei Messungen mit $AlBr_3$ bzw. $AlCl_3$ in nichtwässrigen Lösungen beobachtet. ³⁾ Vgl. P. WALDEN, Elektrochemie nichtwässriger Lösungen, 1924.

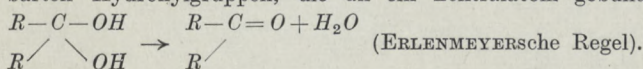
in diesen Komplexen nicht katalytisch. Ebenso verhalten sich $AlCl_3$ - bzw. $AlBr_3$ -Lösungen¹⁾ in diesen Alkoholen, so dass sie auf Kohlenwasserstoffe, z. B. Benzol, nicht alkylierend wirken, weil Wasserabspaltungen aus zwei verschiedenen Molekülen²⁾ sehr schwer eintreten und bei H_2O -Austritt der Katalysator $AlCl_3$ durch Wasser unbrauchbar gemacht wird.

Tabelle 1.

I. Methanol.			II. Äthylalkohol.		
<i>C</i>	<i>z</i> · 10 ⁷	$\frac{z}{\text{Mol}}$	<i>C</i>	<i>z</i> · 10 ⁷	$\frac{z}{\text{Mol}}$
in Mol/Liter	+ $TiCl_4$		in Mol/Liter	+ $TiCl_4$	
0'0460	32000	69'5	0'0460	12920	28'07
0'1270	197000	141'5	0'0920	19650	21'40
0'2260	220000	97'5	0'1821	37700	20'70
0'4410	382000	86'7	0'2700	39900	14'30
0'8420	612500	72'8	0'4410	50700	12'92
1'4940	577500	38'6	0'6470	54750	8'47
1'8600	295000	15'9	0'8420	46900	6'31
	+ $SnCl_4$			+ $SnCl_4$	
0'0868	6200	7'14	0'0436	2530	5'80
0'1293	6950	5'38	0'0868	2980	3'43
0'1715	7980	4'65	0'1293	3830	2'96
0'2550	9600	3'76	0'1715	3820	2'22
0'4160	16640	4'00	0'2550	4750	1'86
0'6110	24900	4'08	0'4160	6340	1'52
0'7950	24400	3'03	0'4650	7470	1'66
1'1400	33500	2'94	0'7950	10440	1'31
1'4560	35600	2'72	1'4560	12800	0'88
1'7500	36300	2'03	1'7500	11770	0'67
	+ $SiCl_4$			+ $SiCl_4$	
0'0432	126000	293'0	0'0432	18330	42'40
0'0862	223000	249'0	0'0862	31000	36'00
0'1706	389500	228'7	0'1706	50300	29'50
0'2534	465000	183'5	0'2534	67000	26'40
0'4150	520000	125'4	0'4150	101800	24'50
0'6070	583000	96'2	0'6070	128200	21'10
0'7910	636000	77'3	0'7910	130500	16'52
1'1350	644000	55'8	1'1350	147400	13'00
	+ $SnBr_4$			+ $SnBr_4$	
0'0054	3120	57'80	1'4500	148600	10'24
0'0547	13100	23'25			
0'1455	22500	15'45			

In der Tabelle bedeutet *C* die Konzentration in Mol pro Liter, *z* ist die spezifische Leitfähigkeit, z/Mol die molare Leitfähigkeit.

¹⁾ Noch nicht publiziert. ²⁾ Wasseraustritt erfolgt nur leicht aus benachbarten Hydroxylgruppen, die an ein Zentralatom gebunden sind; z. B. aus:



Früher wurden Titan—Zinn und Siliciumchlorid auf die Fähigkeit — mit Alkoholen molekulare Additionsprodukte zu bilden — untersucht. Es liess sich jedoch nicht einwandfrei feststellen, ob diese Molekularverbindungen die Ursache der Leitfähigkeit sind, oder ob den gebildeten Solvaten diese Eigenschaft zuzuschreiben ist. Wahrscheinlich sind die primär entstehenden Solvate ionenbildend und leitend, weil die meisten Additionsverbindungen unlöslich sind.

ROSENHEIM und SCHNABEL¹⁾, DEMARCAY²⁾ haben weisse kristalline Additionsprodukte hergestellt, denen sie die Formel $TiCl(C_2H_5O)_3HCl$ bzw. $TiCl(CH_3O)_3HCl$ zuschreiben, indem ein Ersatz von Cl -Atomen durch Methoxyl- bzw. Äthoxylgruppen angenommen wurde. Auch mit $SnCl_4$ sind ähnliche Verbindungen dargestellt worden; ROBIQUET³⁾ glaubt ein Additionsprodukt von der Formel $SnCl_4 \cdot 2 C_2H_5OH$, COLRIDGE⁴⁾ eine Verbindung $SnCl_4 \cdot 5 C_2H_5OH$ erhalten zu haben, während C. FISCHER und WERNER⁵⁾ die Existenz einfach gebauter Alkohol-Additionsprodukte bestreiten; da nach ihren Untersuchungen das Zinntetrachlorid unter Bildung von $SnCl_3(OC_2H_5) \cdot C_2H_5OH$ sofort ein Molekül HCl abspaltet. Mit $SiCl_4$ sind ebenfalls ähnliche Additionsprodukte erhalten worden.

Reiner Allylalkohol hat eine geringe Eigenleitfähigkeit $\kappa = 1 \cdot 09 \cdot 10^{-6}$. Beim Zusetzen von $TiCl_4$ wird die Lösung (bis 15·3% $TiCl_4$) intensiv gelb, bei weiterem Zusatz fällt eine titantetrachloridhaltige ölige Schicht (28·1% $TiCl_4$) aus, wobei an der Oberfläche dieser Schicht eine kräftige HCl -Entwicklung einsetzt. Es erfolgt zum Teil eine Substitution der OH -Gruppe durch Cl ; $TiCl_4$ verhält sich hier wie ein echtes Säurechlorid, z. B. PCl_5 . 10 cm³ Allylalkohol mit 5·7 g $TiCl_4$ geben 4 g Allylchlorid. Das Allylchlorid wurde durch Siedepunkt (45°) und Cl -Bestimmung identifiziert: (0·1205 g Substanz, 0·2263 g $AgCl$; gef. Cl 46·5%, ber. 46·4%).

Auch mit Siliciumtetrachlorid reagiert Allylalkohol sehr heftig; bei 19·3% $SiCl_4$ tritt ein kräftiges Aufbrausen unter gleichzeitiger HCl -Entwicklung und Allylchloridbildung ein. Mit $SnCl_4$ färbt sich die Lösung (bei $C = 0 \cdot 795$ Mol/Liter) gelblich; bei $C = 2 \cdot 02$ Mol/Liter fällt ein weisser Niederschlag aus, ohne dass HCl -Entwicklung beobachtet wurde. Dieses Verhalten der anorganischen Chloride hängt von der Beständigkeit der entstehenden Zwischenprodukte ab, die bei $SnCl_4$ stabiler sind als bei $SiCl_4$ und $TiCl_4$. HARDEN⁶⁾ hat auch ähn-

1) ROSENHEIM und SCHNABEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 2780. 1905.

2) DEMARCAY, C. r. **110**, 1368. 1890. 3) ROBIQUET, Jahresber. **1854**, 560. 4) COLRIDGE, Ch. Ztg. **1890**, 953. 5) C. FISCHER, Ch. Ztg. **1890**, I, 953. 6) HARDEN, J. chem. Soc. London **51**, 47. 1887.

liche Beobachtungen bezüglich der Additionsprodukte des $SiCl_4$ gemacht, was hier auch bestätigt wurde. Allylalkohollösungen von $TiCl_4$, $SnCl_4$ und $SiCl_4$ zeigen grosse Ähnlichkeit zu den einfachen Alkoholen. Mit wachsenden Konzentrationen fallen die molaren Leitfähigkeiten in der gleichen Reihenfolge: $SiCl_4$, $TiCl_4$, $SnCl_4$ ab. Die Grössenordnung entspricht ungefähr der beim Äthylalkohol. Somit kann man annehmen, dass hier die ungesättigte Stelle (Doppelbindung) im Molekül eine untergeordnete Rolle bei der Bildung von salzähnlichen Solvaten spielt und dass der Sauerstoff der OH -Gruppe als primäre Anlagerungsstelle ausschlaggebend ist; falls die beiden Gruppen gleichartig wirken sollten, müssten die Werte für molare Leitfähigkeiten sich addieren.

Als Beispiel für einen einfachen aromatischen Alkohol wurde Benzylalkohol gewählt. Durch Zusatz von $TiCl_4$ wächst die spezifische Leitfähigkeit gleichmässig, aber sehr langsam bis auf $\kappa = 2.66 \cdot 10^{-6}$ an, die Flüssigkeit färbt sich dabei orangegelb und es fällt bei $C = 0.0461$ Mol/Liter ein gelber Niederschlag aus. Zuletzt wird die Reaktion sehr heftig; es entwickelt sich HCl , wobei zum Teil die OH -Gruppe durch Cl ersetzt wird und das gebildete Benzylchlorid unter Verharzung polymerisiert wird (vgl. Benzylchlorid). Beim $SnCl_4$ wächst κ schneller an und bildet ein schwaches Maximum; es fällt ein weisser Niederschlag aus; bei 10.85% $SnCl_4$ wird die Lösung gelb. In beiden Fällen werden die molaren Leitfähigkeiten, ähnlich wie bei den anderen Alkoholen, mit der Verdünnung grösser, nur die numerischen Werte sind in diesem Falle kleiner; es liegen auch hier salzartig gebaute Solvate vor. Die von den aliphatischen Alkoholen stark abweichenden, sehr kleinen, numerischen Werte, werden wohl auf den Einfluss des negativen Phenylradikals zurückzuführen sein. Die starke molare Leitfähigkeit von $TiCl_4$, $SnCl_4$, $SiCl_4$ mit den zuerst erwähnten aliphatischen Alkoholen (d. h. die Bildung von salzartigen stark leitenden Solvaten) muss man den Nebenvalenzen des Sauerstoffes zuschreiben, welche die primäre Addition ermöglichen. Nicht ohne Einfluss ist auch die hohe Dielektrizitätskonstante der Alkohole auf die Ionisierungskraft. Die geringen molaren Leitfähigkeiten in Allyl- und Benzylalkohol hängen auch zusammen mit den wachsenden Werten der Viskosität (η), weil mit der Zunahme der inneren Reibung die Beweglichkeit der Ionen erschwert wird.

Tabelle 2.

III. Allylkohol.			IV. Benzylalkohol.		
<i>C</i>	$\alpha \cdot 10^7$	$\frac{\alpha}{\text{Mol}}$	<i>C</i>	$\alpha \cdot 10^7$	$\frac{\alpha}{\text{Mol}}$
in Mol/Liter	+ <i>TiCl</i> ₄		in Mol/Liter	+ <i>TiCl</i> ₄	
0'0873	9285	10'60	0'0461	18'02	0'039
0'1785	13720	7'68	0'0920	23'30	0'025
0'4210	24500	5'83	0'1821	25'70	0'014
0'8060	21900	2'72	0'2700	26'60	0'010
1'1950	20930	1'75		+ <i>SnCl</i> ₄	
2'2220	10550	4'75	0'0868	79'5	0'0914
	+ <i>SnCl</i> ₄		0'1715	113'0	0'0654
0'044	572	1'21	0'2550	140'0	0'0575
0'087	728	0'84	0'4160	130'0	0'0313
0'172	1360	0'79	0'6110	160'5	0'0263
0'255	2130	0'84	0'7950	123'0	0'0156
0'416	2980	0'72			
0'795	5800	0'74			
1'140	6840	0'60			
1'456	7590	0'52			
1'750	8240	0'47			
	+ <i>SiCl</i> ₄				
0'0430	17050	39'60			
0'0860	36100	41'80			
0'2530	75000	29'60			
0'4150	74000	17'80			
0'6070	77500	12'75			
0'7910	77500	9'81			
1'1350	65300	5'75			
1'4500	44000	3'04			

Äther.

Der gereinigte Äthyläther leitet nicht ($\alpha < 10^{-9}$). Beim Zusatz von *TiCl*₄ (bei 0'092 Mol/Liter) wird die Lösung gelb und trübe, es fällt dann bei *C* = 0'182 Mol/Liter ein Niederschlag aus; bei weiterem Zusatz von *TiCl*₄ wird die Menge des gelben, kristallinen Niederschlages immer grösser. Es entsteht eine Molekularverbindung des Äthers mit Titanchlorid: [*TiCl*₄ ··· *O*(*C*₂*H*₅)₂]. BERTRAND¹⁾, und besonders ELLIS²⁾, der bei ähnlichen Verhältnissen wie wir (Eiskühlung) arbeitete, erhielt auch ein gelbes Additionsprodukt von der Formel *TiCl*₄(*C*₂*H*₅)₂*O* (Smp. 30° C).

Heftiger geht die Reaktion mit *SnCl*₄; die Lösung braust bei Zugabe des Chlorides auf, es fällt bei *C* = 0'0436 Mol/Liter ein weisser kristalliner Niederschlag³⁾ aus, der schon bekannt ist. Abweichend

1) BERTRAND, Bl. Soc. chim. France **2**, 33. 566. 1880. Jahresber. 1880, 333.

2) ELLIS, Chem. N. **1907**, 95. 3) Auch *SnCl*₄ bildet mit Äther Additionsverbindungen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 1833. 1903). Äther wird durch Säuren, z. B. *HJ*

ist das Verhalten von $SiCl_4$, das auch bei anderen Lösungsmitteln, wie Benzonitril, Allylalkohol, Benzaldehyd, Zimtaldehyd, Aceton, Acetophenon und andere anders als $TiCl_4$ und $SnCl_4$ wirkt. Auch in diesem Falle bleibt die Lösung bei Zusatz von $SiCl_4$ klar. Die spezifischen Leitfähigkeiten wachsen bei $SiCl_4$ ($0^\circ C$) mit steigender Konzentration sehr langsam, verändern sich dagegen bei $SnCl_4$ praktisch nicht:

	C in Mol/Liter	κ
$SnCl_4$	0'0436	2'27 · 10 ⁻⁷
	0'3360	2'39 · 10 ⁻⁷

und zeigen bei $TiCl_4$ ein kleines Maximum, während die molaren Leitfähigkeiten in allen drei Fällen mit der Verdünnung schwach zunehmen. Die schwache Abnahme der molaren Leitfähigkeiten mit der Konzentration lässt sich so erklären, dass ziemlich beständige salzartige Solvate sich bilden.

Reines Dioxan leitet nicht. Es verändert mit Zugabe von $TiCl_4$ weder seine spezifische noch seine molare Leitfähigkeit. Es entsteht bei $C = 0'0461$ Mol/Liter ein gelber Niederschlag, der bei weiterer Steigerung der $TiCl_4$ -Konzentration ständig zunimmt. Dioxan + $SnCl_4$ bildet bei $C = 0'175$ Mol/Liter eine weisse Fällung; bei weiterer Konzentrationssteigerung von $SnCl_4$ erfolgt unter Aufbrausen eine Reaktion, die nicht näher untersucht wurde¹⁾. Die spezifische Leitfähigkeit verändert sich bei $SnCl_4$ praktisch nicht:

	C in Mol/Liter	κ
$SnCl_4$	0'0436	2'11 · 10 ⁻⁷
	0'4160	2'42 · 10 ⁻⁷

bei $SiCl_4$ wächst κ schwach an. κ /Mol sinkt langsam in beiden Fällen.

Zahlreiche Metallsalze wurden von F. REIFF²⁾ auf ihren Säurecharakter untersucht, und es ist ihm gelungen, charakteristische Cineol- und Dioxansalze der Hydrate (Oxoniumsalze) zu isolieren, z. B. bei $SnCl_4$ hat das Salz die Zusammensetzung $(SnCl_4(OH)_2) \cdot (HC_4H_8O_2)_2$. In unserem Fall, wo kein Wasser zugegeben wird,

gespalten: $C_2H_5OC_2H_5 + HJ \rightarrow C_2H_5OH + C_2H_5J$. Ausserdem sind Fälle bekannt, wo mit Äther ($AlCl_3$) aromatische Verbindungen äthylert wurden: Für Benzol haben WERTYPOROCH und FIRLA (Lieb. Ann. 500, 287. 1933) bewiesen, dass mit Äther + $AlCl_3$ keine Reaktion stattfindet.

¹⁾ Es treten unter der Spaltung des Ringes chlorhaltige Kondensationsprodukte auf. ²⁾ F. REIFF, Z. anorg. Ch. 208, 321. 1932.

handelt es sich um Verbindungen von sehr additionsfähigen Metalltetrachloriden, wobei nach Analogieschlüssen Produkte aus 1 Mol anorganisches Chlorid mit einem oder zwei Lösungsmittelmolekülen anzunehmen sind. Dadurch bleibt der Bau der Solvate ungeklärt, da Überführungsuntersuchungen wegen sehr geringer Leitfähigkeit sich nicht durchführen liessen.

Tabelle 3.

XI. Äthyläther.			XII. Dioxan.		
<i>C</i>	$\kappa \cdot 10^7$	$\frac{\kappa}{\text{Mol}}$	<i>C</i>	$\kappa \cdot 10^7$	$\frac{\kappa}{\text{Mol}}$
in Mol/Liter			in Mol/Liter		
	+ <i>TiCl</i> ₄			+ <i>SnCl</i> ₄	
0'0920	11'85	0'013	0'0436	2'11	0'005
0'1820	11'12	0'006	0'0868	2'42	0'003
0'4410	33'10	0'008	0'1715	2'42	0'001
	+ <i>SnCl</i> ₄		0'4160	2'42	0'001
0'0436	2'27	0'005		+ <i>SiCl</i> ₄	
0'0868	2'22	0'003	0'0430	3'75	0'009
0'1293	2'39	0'002	0'0863	9'28	0'011
0'3360	2'39	0'001	0'1706	14'05	0'008
	+ <i>SiCl</i> ₄		0'4150	25'22	0'006
0'0863	3'90	0'005	0'7910	25'58	0'003
0'1706	5'47	0'003	1'1350	26'10	0'002
0'4150	5'10	0'001			
0'7910	6'07	0'001			
1'1350	6'13	0'001			

Chloride.

Das gereinigte Äthylbromid besitzt praktisch bei 0° C keine spezifische Leitfähigkeit $\kappa < 10^{-9}$. Die Lösung wird bei geringen *TiCl*₄-Konzentrationen trübe¹⁾. Mit steigendem Zusatz von Titan-tetrachlorid (*C* = 0'226 Mol/Liter) fällt ein weisser, voluminöser Niederschlag aus, der sich nicht auflöst, wobei die Flüssigkeit über dem Niederschlag gelblich gefärbt wird. Bei Zugabe von Zinntetrachlorid entsteht zuerst eine Trübung, die jedoch bei grösseren *SnCl*₄-Konzentrationen verschwindet. Die Lösung bleibt farblos. Mit *SiCl*₄ bleibt Äthylbromid farblos und klar. Bei wachsender Titan-tetrachloridmenge (bei 0° C) bleibt die spezifische Leitfähigkeit bis zu 12 % praktisch konstant, was durch Ausfällung des *TiCl*₄-Überschusses sich erklären lässt. Beim Zinntetrachlorid zeigt κ ein schwaches Maximum bei *C* = 0'416 Mol/Liter an. Bei steigendem Zusatz von *SiCl*₄ wächst das spezifische Leitvermögen sehr langsam bis auf $\kappa = 6'13 \cdot 10^{-7}$

1) Ähnliche Erscheinungen wurden bei Messungen mit *AlBr*₃, *AlCl*₃ und *FeCl*₃, vgl. WERTYPOROCH und Mitarbeiter, loc. cit., festgestellt.

für 19·3% ige Lösung. κ und κ/Mol sind bei $TiCl_4$ am grössten und bei $SiCl_4$ am kleinsten, $SnCl_4$ nimmt eine Mittelstellung ein:

	C in Proz.	κ	$\frac{\kappa}{\text{Mol}}$
$TiCl_4$	4·3	$2\cdot83 \cdot 10^{-6}$	0·1165
	16·0	$2\cdot57 \cdot 10^{-7}$	0·0305
$SnCl_4$	2·26	$1\cdot36 \cdot 10^{-6}$	0·0157
	20·7	$1\cdot34 \cdot 10^{-6}$	0·0017
$SiCl_4$	1·46	$6\cdot33 \cdot 10^{-6}$	0·00735
	13·4	$6\cdot18 \cdot 10^{-6}$	0·00078

Da in allen Fällen die molaren Leitfähigkeiten mit der Verdünnung zunehmen, sind die, durch Solvataion gebildeten, leitenden Verbindungen von unbekannter Konstitution: $RCl_4 \cdot (C_2H_5Br)_x$, wo $R = Ti, Si$ oder Sn , salzartig gebaut.

Reinstes Propyl- und Isopropylchlorid besitzt praktisch keine spezifische Leitfähigkeit, nur die Entfernung von Verunreinigungen (Propyl- und Isopropylalkohol) bietet grosse Schwierigkeiten. Beim Zusatz ($0^\circ C$) von $TiCl_4$ zu Propylchlorid nimmt die zuerst schwachtrübe Lösung eine hellgelbe Farbe an und klärt sich mit wachsender $TiCl_4$ -Konzentration auf. Die Flüssigkeit raucht an der Luft. Das Isopropylchlorid gibt mit Titan-tetrachlorid eine weisse Fällung, die sich jedoch bei weiterer Zugabe von $TiCl_4$ zum Teil wieder auflöst. $SnCl_4$ und $SiCl_4$ bilden mit Propylchlorid weder einen Niederschlag noch eine Färbung, und die Lösung bleibt klar und wasserhell. Die spezifischen Leitfähigkeiten sind am grössten bei $SnCl_4$ -Lösungen in Propylchlorid:

	C in Proz.	$\kappa \cdot 10^{-7}$
$TiCl_4$	8·38	2·62
$SnCl_4$	10·85	572
$SiCl_4$	7·05	63·70

Die entsprechenden molaren Leitfähigkeiten verhalten sich, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

	C in Mol/Liter	$\frac{\kappa}{\text{Mol}}$
$TiCl_4$	0·4410	0·594
$SnCl_4$	0·4160	0·137
$SiCl_4$	0·4150	0·015

Auch hier vergrössert sich das molare Leitvermögen mit der Verdünnung. Interessant ist auch der Vergleich von Propyl- und Isopropylchlorid nach Zusatz von $TiCl_4$. Wie in den früheren Unter-

suchungen¹⁾ festgestellt wurde, lässt sich das tertiäre *H*-Atom im Isopropylchlorid viel leichter, als der sekundäre Wasserstoff im *n*-Propylchlorid, in einem Komplex abspalten. Ausserdem bildet Isopropylchlorid leichter Additionsprodukte als Propylchlorid. Dies beweisen auch die molaren Leitfähigkeiten, die beim Isopropylchlorid etwa zehnmal höher wie bei Propylchlorid liegen.

Tabelle 4.

XVII. Äthylbromid.			XIII. Propylchlorid.		
<i>C</i>	$\alpha \cdot 10^7$	$\frac{\alpha}{\text{Mol}}$	<i>C</i>	$\alpha \cdot 10^7$	$\frac{\alpha}{\text{Mol}}$
in Mol/Liter			in Mol/Liter		
	+ <i>TiCl</i> ₄			+ <i>TiCl</i> ₄	
0'092	282	0'307	0'1265	1116	0'882
0'226	283	0'117	0'2260	2270	1'004
0'441	303	0'069	0'4410	2622	0'594
0'647	285	0'044	0'8420	2032	0'241
0'842	257	0'031	1'4940	1765	0'118
	+ <i>SnCl</i> ₄		2'3080	1167	0'051
0'0436	10'96	0'025		+ <i>SnCl</i> ₄	
0'0868	13'60	0'016	0'2550	578	0'227
0'1293	15'50	0'012	0'3360	577	0'172
0'2550	15'55	0'006	0'4160	575	0'138
0'4160	16'40	0'004	0'6110	577	0'094
0'7950	13'45	0'002	0'7950	523	0'065
1'1400	11'20	0'001	1'1400	516	0'045
1'4560	9'73	0'001	1'4560	435	0'030
	+ <i>SiCl</i> ₄			+ <i>SiCl</i> ₄	
0'0430	4'98	0'012	0'0430	56'3	0'131
0'0863	6'33	0'007	0'0863	58'2	0'068
0'1706	5'98	0'004	0'1706	72'0	0'042
0'2534	5'98	0'003	0'3350	70'0	0'021
0'4150	6'33	0'002	0'4150	63'7	0'015
0'7910	6'18	0'001	0'6070	78'1	0'013
1'1350	6'13	0'001	0'7910	78'1	0'010
			1'1350	68'0	0'006
			XIV. Isopropylchlorid.		
				+ <i>TiCl</i> ₄	
			0'0514	4160	8'10
			0'1160	4850	4'18
			0'2502	5310	2'10
			0'4975	4730	0'82
			0'9270	4625	0'50
			1'6840	3250	0'19

Sorgfältig gereinigtes Allylchlorid leitet nicht ($\alpha < 3 \cdot 10^{-9}$). *TiCl*₄ verursacht zuerst eine Trübung, die jedoch bei *C* = 0'27 Mol/Liter verschwindet. Gleichzeitig entsteht eine schwache Gelbfärbung, deren Intensität sich mit der Vergrößerung des Zusatzes steigert.

1) WERTYPOROCH und KORALSKI, loc. cit.

Bei Zugabe von $SnCl_4$ und $SiCl_4$ bleibt die Lösung sogar bei grossen Mengen von Zinn- und Siliciumtetrachlorid klar und wasserhell. Mit steigenden $TiCl_4$ -, $SnCl_4$ - und $SiCl_4$ -Konzentrationen verkleinern sich ziemlich rasch die spezifischen Leitfähigkeiten, und zwar am schnellsten, wie die beigefügte Tabelle zeigt, bei $TiCl_4$:

	C in Proz.	κ
$TiCl_4$	0'876	$7.5 \cdot 10^{-6}$
	1'76	$0.91 \cdot 10^{-6}$
$SnCl_4$	1'13	$1.80 \cdot 10^{-6}$
	4'47	$1.60 \cdot 10^{-6}$
$SiCl_4$	1'465	$3.75 \cdot 10^{-6}$
	0'73	$4.60 \cdot 10^{-6}$

Die molaren Leitfähigkeiten fallen gleichfalls mit steigenden Tetrachloridmengen ab und zeigen die Bildung von salzähnlichen Solvaten an. Aus dem grösseren molaren Leitvermögen, das bei Allylchlorid sich ähnlich wie bei Äthylbromid verhält und mit der Verdünnung zunimmt, kann man schliessen, dass bei der Bildung von salzartigen Solvaten die Wirkung einer Doppelbindung (im Molekül) und des Halogenatoms bei der Bildung der leitenden Additionsprodukte hier sich addiert¹⁾. Ebenso, wie in Alkylchloriden, wurden Leitfähigkeitsmessungen mit $TiCl_4$, $SnCl_4$ und $SiCl_4$ auch in den drei chlorierten Toluolabkömmlingen: in Benzyl-, Benzal- und Benzotrithchlorid ausgeführt.

Tabelle 5.

XVIII. Allylchlorid.

C in Mol/Liter	$\kappa \cdot 10^7$ + $TiCl_4$	$\frac{\kappa}{\text{Mol}}$	C in Mol/Liter	$\kappa \cdot 10^7$ + $SnCl_4$	$\frac{\kappa}{\text{Mol}}$
0'0461	75'40	0'163	0'0436	18'00	0'041
0'0920	9'08	0'009	0'0868	19'00	0'022
0'1820	3'77	0'002	0'1715	16'25	0'010
0'2700	3'81	0'001	0'4160	14'30	0'004
0'4410	4'05	0'001	0'6110	12'35	0'002
0'8420	5'56	0'001	0'7950	11'40	0'001

¹⁾ Dieses steht im Gegensatz zum Allylalkohol, wo die spezifische Leitfähigkeit in der Grössenordnung der einfachen Alkohole liegt. Hier wird wohl die kleine Dielektrizitätskonstante (ϵ) des Allylchlorids (8.2), gegenüber derselben beim Allylalkohol (~ 20), die Ursache sein, dass die Doppelbindung und Halogenatomwirkungen sich addieren und zum Vorschein kommen können. Beim Allylalkohol tritt infolge des hohen Wertes von ϵ und der Wirkung der Nebervalenzen des Sauerstoffes auf die Ausbildung von Oxoniumsalzen, der Einfluss von der Doppelbindung zurück — der Wert von κ erfährt deshalb keine wesentliche Erhöhung.

Tabelle 5 (Fortsetzung).

C in Mol/Liter	$\kappa \cdot 10^7$	$\frac{\kappa}{\text{Mol}}$	C in Mol/Liter	$\kappa \cdot 10^7$	$\frac{\kappa}{\text{Mol}}$
	+ $SiCl_4$				
0'0430	46'3	0'108	0'1715	3'340	0'002
0'0862	37'5	0'043	0'2550	4'380	0'002
0'1706	39'4	0'023	0'4160	5'825	0'001
0'4150	32'0	0'004	XV. Benzalchlorid.		
0'7910	29'6	0'004		+ $TiCl_4$	
XVI. Benzylchlorid.			0'0461	6'58	0'014
	+ $TiCl_4$		0'0920	13'14	0'013
0'0461	18'95	0'041	0'2700	31'50	0'012
0'0920	23'90	0'026	0'4410	44'30	0'010
0'1820	31'10	0'017	0'8420	57'00	0'007
	+ $SnCl_4$		1'2120	67'70	0'006
0'0436	4'025	0'009	1'4940	75'10	0'005
0'0868	4'025	0'005			

Benzylchlorid reagiert bei $0^\circ C$ mit $TiCl_4$ überaus heftig, bei 0'87 % iger Lösung tritt eine Rotfärbung auf, bei 1'74 % Titantetrachloridzusatz entwickelt sich HCl ; weitere Konzentrationssteigerung führt zu überaus starkem Aufschäumen der Flüssigkeit und Bildung von harzartigen Kondensationsprodukten, so dass die Leitfähigkeitsmessungen bei $C > 0'182$ Mol/Liter nicht ausgeführt werden konnten¹⁾. Auch mit $SiCl_4$ tritt eine energische Reaktion ein unter Bildung brauner, fester Kondensationsprodukte. Leitfähigkeitsversuche konnten deshalb nicht gemacht werden. Bei 1'13 % Zusatz von $SnCl_4$ färbt sich $C_6H_5CH_2Cl$ gelb, die Lösung bleibt jedoch bis zur höchsten erreichten Konzentration ($C = 0'416$ Mol/Liter) klar, ohne dass eine Kondensationsreaktion eintritt. Während die spezifische Leitfähigkeit (bei $0^\circ C$) mit $TiCl_4$ etwas anwächst, bleibt sie mit $SnCl_4$ in der Grenze von $C = 0'0436$ bis $C = 0'416$ Mol/Liter praktisch konstant. κ /Mol-Werte fallen in beiden Fällen schwach ab, d. h., dass hier unbeständige salzartige Solvate vorliegen.

$TiCl_4$ löst sich in Benzalchlorid ($C = 0'092$ Mol/Liter) unter gelbroter Färbung auf und in dem Masse, wie man Titantetrachlorid zusetzt, verdunkelt sich die Lösung, bis sie bei $C = 0'441$ Mol/Liter

¹⁾ Ähnlich wirken auch andere wasserfreie Metallchloride, wie z. B. $AlCl_3$ bzw. $AlBr_3$; erst mit Verdünnung des Benzylchlorids mit Nitrobenzol lassen sich ausser Harz Zwischenprodukte fassen. Vgl. WERTYPOROCH und FARNIK, Lieb. Ann. **491**, 265. 1931.

braunrot wird. Ähnlich wirkt $SnCl_4$ -Zusatz auf $C_6H_5CHCl_2$ ein. Die, zuerst rötlichgelbe, Flüssigkeit wird schliesslich rotbraun. Mit $SiCl_4$ bleibt die Lösung farblos; bei 2·9% Zusatz setzt eine HCl -Entwicklung ein. In beiden letzten Fällen liessen sich wegen der kleinen Leitfähigkeitszunahme Messungen nicht ausführen. Beim $TiCl_4$ sind die Werte von κ in der Grössenordnung, wie beim Benzylchlorid, die molaren Leitfähigkeiten wachsen mit der Verdünnung schwach an: für 0·90% ige Lösung $\kappa/\text{Mol} = 0\cdot0143$, für 4·45% ige Lösung $\kappa/\text{Mol} = 0\cdot005$.

Beim Benzotrichlorid, das selbst keine spezifische Leitfähigkeit aufweist, vergrössert sich dieselbe mit steigenden $TiCl_4$ -, $SnCl_4$ - und $SiCl_4$ -Konzentrationen nicht messbar.

Während beim Zufügen von $TiCl_4$ die Farbe von gelb ($C = 0\cdot0461$ Mol/Liter) ins orangegelb ($C = 0\cdot092$ Mol/Liter) übergeht und schliesslich bei $C = 0\cdot441$ Mol/Liter eine Trübung auftritt, ist die Intensitätszunahme der Färbung bei wachsender $SnCl_4$ -Konzentration geringer (bei 0·416 Mol/Liter Gelbfärbung); mit $SiCl_4$ verändert sich die Lösung nicht. Bei $SnCl_4$ und $SiCl_4$ bleibt die Flüssigkeit klar; es fällt kein Niederschlag aus.

Aus diesen Untersuchungen ist zu ersehen, dass $TiCl_4$, $SiCl_4$ und $SnCl_4$ mit Alkyl und Acylhalogeniden schwach leitende salzartige Komplexe bilden, die abgesättigt und deswegen nicht fähig sind, die zugesetzten Kohlenwasserstoffe in das Komplex einzulagern und H -Atome zu lockern. Deswegen reagieren diese anorganischen Chloride nicht nach FRIEDEL-CRAFTS.

Aldehyde.

Leitfähigkeitsmessungen mit Acetaldehyd, dem einfachsten Gliede der aliphatischen Reihe, liessen sich nicht ausführen, da bei 0° C, bei geringsten Zugaben von $TiCl_4$ oder $SnCl_4$, eine heftige Reaktion eintrat und die flüchtige Flüssigkeit verdampfte. Es traten als Kondensationsprodukte hauptsächlich Crotonaldehyd neben Harz auf.

Reinstes Benzaldehyd hat eine kleine Eigenleitfähigkeit ($\kappa = 6\cdot43 \cdot 10^{-7}$), die bei folgenden Berechnungen berücksichtigt worden ist. Beim Hinzufügen von $TiCl_4$ (0·87%, 0° C) entsteht ein gelber Niederschlag; die Lösung färbt sich gelb. Ebenso fällt ein weisser Niederschlag bei Zugabe von $SnCl_4$, während die Flüssigkeit sich gelblich färbt (1·27% $SnCl_4$). Mit $SiCl_4$ erfolgt dagegen keine Fällung, nur eine schwache Trübung, während bei $C = 0\cdot607$ Mol/Liter eine HCl -Entwicklung einsetzt.

Die κ -Werte zeigen ein geringes Ansteigen bei $TiCl_4$ und $SnCl_4$, bei $SiCl_4$ ein kleines Maximum:

	C in Proz.	κ
$TiCl_4$	0'876	$1'8 \cdot 10^{-5}$
	8'380	$2'1 \cdot 10^{-5}$
$SnCl_4$	1'260	$2'7 \cdot 10^{-5}$
	11'420	$4'2 \cdot 10^{-5}$
$SiCl_4$	0'736	$4'7 \cdot 10^{-6}$
	7'050	$5'1 \cdot 10^{-6}$

Die molaren Leitfähigkeiten fallen mit den Konzentrationen ab. Das schwache Maximum bei Siliciumtetrachlorid ($C=0'253$ Mol/Liter) ist wahrscheinlich auf die nicht zu vermeidenden Verunreinigungen (leichte Oxydierbarkeit des Benzaldehyds), während das Ansteigen der molaren Leitfähigkeit mit der Verdünnung auf beständige salzartige Solvate zurückzuführen ist. Die geringen Zahlenwerte sind ebenso, wie bei Benzylalkohol durch die Wirkung des Phenyls, ausserdem durch kleine Dielektrizitätskonstante und grosse Viscosität bedingt ($\epsilon=14'0, 16'9, 18$; $\eta_{25^\circ}=0'01395$). Additionsprodukte des Benzaldehyds mit $SnCl_4$ ¹⁾ sind bekannt.

Sorgfältig gereinigtes Zimtaldehyd hat $\kappa=5'97 \cdot 10^{-7}$. Die spezifischen Leitfähigkeiten wachsen langsam mit steigenden Konzentrationen ($0^\circ C$) des $TiCl_4$, $SnCl_4$ an; bei $SiCl_4$ entsteht ein kleines Maximum.

	C in Proz.	κ
$TiCl_4$	0'87	$2'0 \cdot 10^{-6}$
	8'38	$5'0 \cdot 10^{-6}$
$SnCl_4$	1'13	$1'3 \cdot 10^{-6}$
	10'85	$2'3 \cdot 10^{-6}$
$SiCl_4$	0'78	$1'0 \cdot 10^{-6}$
	7'40	$3'7 \cdot 10^{-6}$

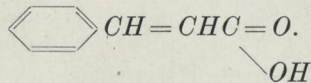
Die Werte sind zwei- bis zwölfmal kleiner wie bei Benzaldehyd. Gleichzeitig vertieft sich die Farbe der Flüssigkeit mit der wachsenden Menge der Zusätze (Halogenide). Mit $TiCl_4$ verhält sich Zimtaldehyd folgendermassen:

¹⁾ LEVY, J. pr. Ch. (1) 37, 480. 1888.

<i>C</i> in Mol/Liter	Verhalten
0'0461	Lösung wird orangegelb
0'1820	Lösung wird rötlich
0'4400	Lösung wird dunkelrot
0'6470	Fällt ein gelber Niederschlag aus
1'8600	Lösung erstarrt

Mit Zinntetrachlorid ist bei 1'13% $SnCl_4$ die Flüssigkeit gelb, bei 2'26% entsteht ein gelber, nadelförmiger Niederschlag und unter immer sich steigernder Fällung wird die Lösung mit 6'64% Zusatz grünlich. Mit $SiCl_4$ färbt sich bei $C = 0'045$ Mol/Liter die Flüssigkeit rot; die Lösung wird bei $C = 0'1794$ Mol/Liter dunkelrot, bei $C = 0'267$ Mol/Liter braun; nun setzt HCl -Entwicklung ein, die Lösung wird mit steigender $SiCl_4$ -Konzentration ($C = 0'636$ Mol/Liter) grün.

Beim Zimtaldehyd treten nach Zusatz von Metalltetrachloriden intensive Färbungen auf (die bei Benzaldehyd schwach waren), welche auf konjugierte Doppelbindungen und ungesättigten Charakter der Verbindung zurückzuführen sind:



(Bei der FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktion kommen oft solche tief gefärbten Lösungen vor, die das ternäre Produkt aufweist.) Die molaren Leitfähigkeiten zeigen ein, den Konzentrationen proportionales, geringes Fallen an, das durch die Bildung salzartiger unbeständiger Verbindungen sich erklären lässt. Es erfolgt wahrscheinlich eine Anlagerung von Halogeniden an die Doppelbindung. Additionsprodukte des Zimtaldehyds mit anorganischen Halogeniden wurden schon isoliert. ROSENHEIM und SCHNABEL¹⁾ vertreten die Ansicht, dass bei den Verbindungen der anorganischen Halogenide ($SnCl_4$, $TiCl_4$) mit *O*-haltigen organischen Stoffen (*X*) meist sehr einfache stöchiometrische Verhältnisse vorliegen, etwa: $M^{IV}Cl_4X_2$ ($M^{IV} = Sn, Ti$ u. a. m.). Mit Zimtaldehyd erhielten sie die Verbindung $SnCl_4(C_9H_8O)$. Diese Forscher schreiben die Additionsfähigkeit des Zimtaldehyds dem *O*-Gehalte zu, und vermuten weiter eine Beziehung zwischen den, von ihnen erhaltenen, Verbindungen und den Doppelsalzen der Metallchloride mit wahren Basen; diese Verbindungen sollen Zwischenglieder zwischen eigentlichen Additionsverbindungen und Salzen organischer Basen mit Metallhalogensäuren sein.

¹⁾ ROSENHEIM und SCHNABEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 3662. 1904.

Tabelle 6.

V. Benzaldehyd.			VI. Zimtaldehyd.		
<i>C</i>	$\alpha \cdot 10^7$	$\frac{\alpha}{\text{Mol}}$	<i>C</i>	$\alpha \cdot 10^7$	$\frac{\alpha}{\text{Mol}}$
in Mol/Liter			in Mol/Liter		
	+ <i>TiCl₄</i>			+ <i>TiCl₄</i>	
0'0461	184	0'399	0'0460	20'8	0'045
0'0920	198	0'215	0'1265	37'9	0'030
0'1821	216	0'119	0'1820	51'2	0'028
0'4410	219	0'050	0'4400	58'0	0'013
	+ <i>SnCl₄</i>		0'6470	65'8	0'010
0'0486	261	0'537	0'8420	77'3	0'009
0'0895	283	0'316	1'2120	82'3	0'007
0'1460	359	0'246	1'4940	84'2	0'006
0'2425	399	0'166	1'8600	89'5	0'005
0'2910	370	0'126		+ <i>SnCl₄</i>	
0'4380	427	0'098	0'0436	19'1	0'044
	+ <i>SiCl₄</i>		0'0868	23'1	0'027
0'0430	53'2	0'124	0'1293	29'1	0'023
0'0863	55'6	0'065	0'1715	30'9	0'018
0'1706	56'8	0'035	0'2550	31'1	0'012
0'2534	57'8	0'023	0'4160	31'5	0'008
0'4150	57'1	0'014		+ <i>SiCl₄</i>	
0'6070	54'8	0'009	0'0458	10'02	0'022
0'7910	50'2	0'006	0'1794	33'70	0'019
1'1350	47'8	0'004	0'2670	36'03	0'014
			0'4350	37'70	0'009
			0'6360	38'90	0'006
			0'8970	36'70	0'004
			1'1870	33'40	0'003

Ketone.

Sorgfältig gereinigtes Aceton besitzt eine kleine spezifische Leitfähigkeit ($\alpha = 2'11 \cdot 10^{-6}$), die von den Berechnungen abgezogen wurde. Mit *TiCl₄* bildet Aceton bei $C = 0'127$ Mol/Liter einen gelben Niederschlag; bei Steigerung der *TiCl₄*-Konzentration bildet sich an den Wänden des Gefäßes ein gelber Belag und bei Steigerung der Titan-tetrachloridmenge erfolgt ein heftiges Aufbrausen und Bildung von Kondensationsprodukten¹⁾. Beim Zusatz von *SnCl₄* entsteht zuerst an den Gefäßwandungen ein Belag ($C = 0'496$ Mol/Liter), während erst bei $C = 0'795$ Mol/Liter eine schwache weisse Fällung auftritt. In beiden Fällen entstehen Additionsprodukte, z. B. hat ROSENHEIM²⁾ ein Additionsprodukt von Aceton und Zinntetrachlorid von der Formel $(C_3H_6O)_2SnCl_4$ isoliert.

Mit *SiCl₄* bis zu Konzentrationen $C = 1'135$ Mol/Liter bleibt die Flüssigkeit klar. *SnBr₄* löst sich leicht auf ($C = 0'1068$ Mol/Liter),

1) Unter harzartigen Produkten liess sich Mesityloxyd feststellen.

2) ROSENHEIM, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 3662. 1904.

ohne einen Niederschlag zu bilden. Die spezifische Leitfähigkeit wächst (bei 0° C) durch Zusatz von $TiCl_4$, $SnCl_4$ und $SnBr_4$ an und fällt bei Zugabe von $SiCl_4$ schwach ab:

	C in Proz.	κ
$TiCl_4$	0'876	$1'6 \cdot 10^{-4}$
	12'300	$8'1 \cdot 10^{-4}$
$SnCl_4$	0'845	$1'7 \cdot 10^{-4}$
	12'920	$2'9 \cdot 10^{-4}$
$SnBr_4$	0'400	$6'0 \cdot 10^{-5}$
	4'685	$2'6 \cdot 10^{-4}$
$SiCl_4$	0'736	$5'0 \cdot 10^{-4}$
	13'450	$3'2 \cdot 10^{-4}$

Die molaren Leitfähigkeiten sind bei $TiCl_4$ und $SnCl_4$ im ganzen untersuchten Konzentrationsgebiet praktisch, aber nicht numerisch, gleich, was auf die Bildung von beständigen Solvaten, die bei der Verdünnung nicht merklich zerfallen, zurückzuführen ist. $SiCl_4$ -Lösung in Aceton verhält sich wie ein echtes Salz; die Werte fallen mit Konzentration stark ab.

Reines Acetophenon besitzt die spezifische Eigenleitfähigkeit $\kappa = 5'2 \cdot 10^{-7}$. Bei Zusätzen von $TiCl_4$ und $SnCl_4$ nimmt die Intensität der Färbung mit steigenden Konzentrationen zu:

C in Mol/Liter	$TiCl_4$ Verhalten
0'092	Gelber Niederschlag, Lösung gelb
0'270	Lösung wird blutrot
1'212	Sehr viel Niederschlag

C in Mol/Liter	$SnCl_4$ Verhalten
0'0436	Fällt ein weisser Niederschlag
0'1715	Lösung wird orangegelb
0'4160	Lösung wird rot
0'7950	Viel Niederschlag, gelber Belag

Bei Zugabe von $SiCl_4$ wird die Lösung gelb ($C = 0'0862$ Mol/Liter), dann ($C = 0'3$ Mol/Liter) trübe, bei $C = 0'415$ Mol/Liter setzt eine schwache HCl -Entwicklung ein. Durch Zusätze (bei 0° C) steigt κ bis zu einem gewissen Maximum und fällt dann wieder mit wachsender Konzentration ab:

	C in Mol/Liter	κ
$TiCl_4$	0'842	$6'10 \cdot 10^{-5}$
$SnCl_4$	0'795	$3'16 \cdot 10^{-5}$
$SiCl_4$	0'415	$4'20 \cdot 10^{-6}$

Die Werte sind 10- bis 100mal kleiner als beim Aceton. Auch die molaren Leitfähigkeiten, die übrigens ein geringes, der Konzentration proportionales, Fallen aufweisen, sind beträchtlich kleiner.

Ausser der schwächenden Wirkung der Phenylgruppe sind auch hier die molaren Leitfähigkeiten abhängig von der Grösse der Dielektrizitätskonstante und der inneren Reibung, welche die Beweglichkeit der Ionen erschweren:

	ϵ_{20} (Dielekt. Konst.)			η_{25} (Reibung)
Aceton . . .	20.7	21.2	25	0.00308
Acetophenon	18	15.6		0.01800

Tabelle 7.

VII. Aceton.			VIII. Acetophenon.		
<i>C</i> in Mol/Liter	$\kappa \cdot 10^7$	$\frac{\kappa}{\text{Mol}}$	<i>C</i> in Mol/Liter	$\kappa \cdot 10^7$	$\frac{\kappa}{\text{Mol}}$
	+ $TiCl_4$			+ $TiCl_4$	
0.0461	1600	3.59	0.0461	200.8	0.435
0.1265	2490	1.97	0.0920	243.0	0.264
0.2260	2730	1.21	0.1820	271.0	0.149
0.4410	6540	1.49	0.2700	291.0	0.108
0.6470	8120	1.26	0.4410	353.0	0.080
0.8420	10400	1.31	0.6470	438.0	0.068
1.2120	14600	1.26	0.8420	614.5	0.073
1.3770	18620	1.36	1.2120	556.0	0.046
1.4940	20920	1.35	1.4940	424.0	0.028
1.6780	21520	1.28	1.8600	353.0	0.019
			2.3060	353.0	0.015
	+ $SnCl_4$			+ $SnCl_4$	
0.2550	1734	0.68			
0.3180	1750	0.55	0.0436	100.8	0.231
0.4160	1825	0.44	0.0868	114.5	0.132
0.4960	2960	0.60	0.1715	125.5	0.073
0.6110	4680	0.77	0.2550	171.0	0.076
0.7950	6570	0.83	0.4160	246.0	0.059
0.9720	7920	0.82	0.7950	316.0	0.040
1.1400	8420	0.74	0.9720	206.0	0.021
1.4560	8660	0.60	1.1400	191.0	0.017
			1.4560	188.0	0.013
	+ $SiCl_4$			+ $SiCl_4$	
0.0430	5010	11.65			
0.0863	4440	5.15	0.0430	34.4	0.080
0.1706	3310	1.94	0.0863	35.7	0.041
0.2534	3680	1.45	0.1706	38.9	0.023
0.4150	3700	0.89	0.3360	40.7	0.012
0.7910	3240	0.41	0.4150	42.1	0.010
1.1350	2880	0.25	0.7910	38.7	0.005
			1.1350	31.8	0.003
			1.4500	28.1	0.002
	+ $SnBr_4$ (VIIa)				
0.0091	603	6.60			
0.0770	2190	2.85			
0.1068	2600	2.43			

Nitrile.

Reinstes Acetonitril hatte in unserem Falle eine spezifische Leitfähigkeit ($\kappa = 3.3 \cdot 10^{-6}$). Bei Zusatz von $TiCl_4$ fällt bei $C = 0.842$ Mol/Liter ein gelber Niederschlag aus, der bei weiterem Zusatz nicht wesentlich zunimmt. Bei Zugabe von $SnCl_4$ (bei $C = 0.0436$ Mol/Liter) fällt ein weisser Niederschlag aus, der sich mit steigender $SnCl_4$ -Konzentration erheblich vergrössert. Mit Siliciumtetrachlorid wird die Flüssigkeit (bei $C = 0.043$ Mol/Liter) trübe, nimmt dann (bei $C = 0.415$ Mol/Liter) eine Gelbfärbung an, die immer dunkler wird und bei $C = 0.791$ Mol/Liter setzt eine schwache HCl -Entwicklung unter Bildung von zwei Schichten ein.

Messbare Leitfähigkeitszunahme erfolgt beim $SiCl_4$ nicht. Beim $TiCl_4$ wächst κ allmählich an, dagegen mit $SnCl_4$ tritt bei $C = 0.795$ Mol/Liter ein Maximum auf und zugleich fällt sehr viel Niederschlag aus. Die Werte sind ziemlich gross und erreichen fast die spezifischen Leitfähigkeiten des Äthylalkohols.

Die molaren Leitfähigkeiten verkleinern sich in beiden Fällen mit der Konzentration, und zwar sind die Werte bei $SnCl_4$ etwa zehnmal grösser wie bei $TiCl_4$. Es entstehen salzartig gebaute Solvate, die den Normalelektrolyten ähnlich sind. Die viel grösseren Werte von molarer Leitfähigkeit bei $SnCl_4$ zeigen, dass in diesem Falle ein gut dissoziiertes Additionsprodukt sich bildet. Im Gegenteil zu Alkoholen tritt hier die mehr salzbildende Eigenschaft von $SnCl_4$ zu Stickstoffverbindungen hervor¹⁾, und die Werte des molaren Leitvermögens für $TiCl_4$ sind dementsprechend kleiner. Additionsprodukte der Nitrile mit $TiCl_4$ und $SnCl_4$ sind bekannt. WERNER und PFEIFFER²⁾ erwähnen eine Verbindung $SnCl_4 \cdot 2 NCC_6H_5$ und $SnCl_4 \cdot 2 NCC_2H_5$.

Benzonitril hat Eigenleitfähigkeit $\kappa = 3.2 \cdot 10^{-6}$.

Mit $TiCl_4$ wird die Flüssigkeit orangegelb und es fällt ein gelber Niederschlag aus, der mit steigender $TiCl_4$ -Konzentration sich erheblich vergrössert. Mit $SnCl_4$ fällt bei $C = 0.0436$ Mol/Liter ein gelber Niederschlag aus, der ebenfalls sehr stark zunimmt, wobei die Lösung gelb wird. Mit $SiCl_4$ erfolgt, nach einer ursprünglichen Trübung, eine Gelbfärbung (mit einem Stich ins Rosa) der Flüssigkeit. Im Gegensatz zu Acetonitril bleibt die spezifische Leitfähigkeit des

1) Z. B. mit Anilin, wobei das Salz der Säure H_2SnCl_6 entsteht. 2) WERNER und PFEIFFER, Z. anal. Ch. 17, 82. 1878.



Erläuterungen zu Fig. 2 bis 7.

- I Methanol. II Äthylalkohol. III Allylalkohol. IV Benzylalkohol. V Benzaldehyd.
 VI Zimtaldehyd. VII Aceton. VIII Acetophenon. IX Acetonitril. X Benzonitril.
 XI Äthyläther. XII Dioxan. XIII *n*-Propylchlorid. XIV Isopropylchlorid.
 XV Benzalchlorid. XVI Benzylehlorid. XVII Äthylbromid. XVIII Allylelehlorid.

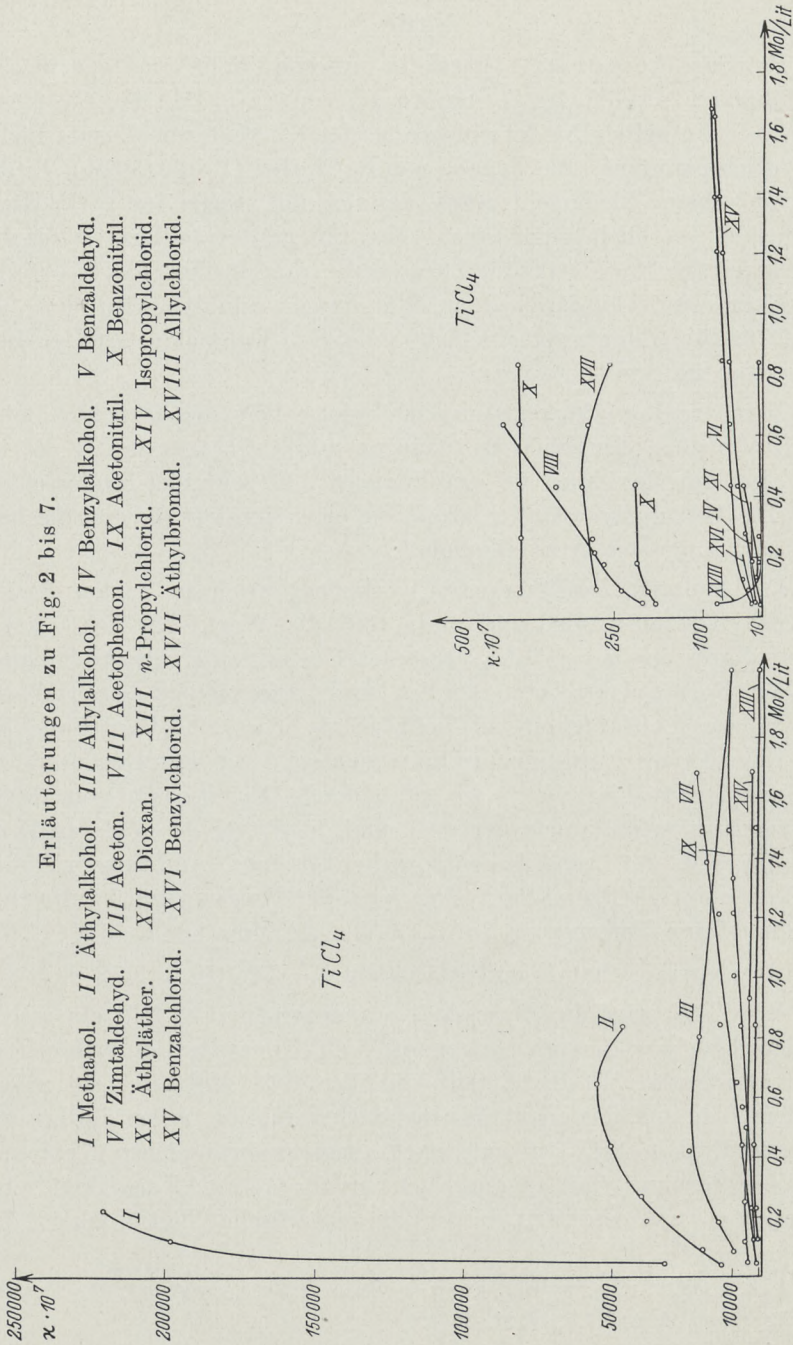


Fig. 2.

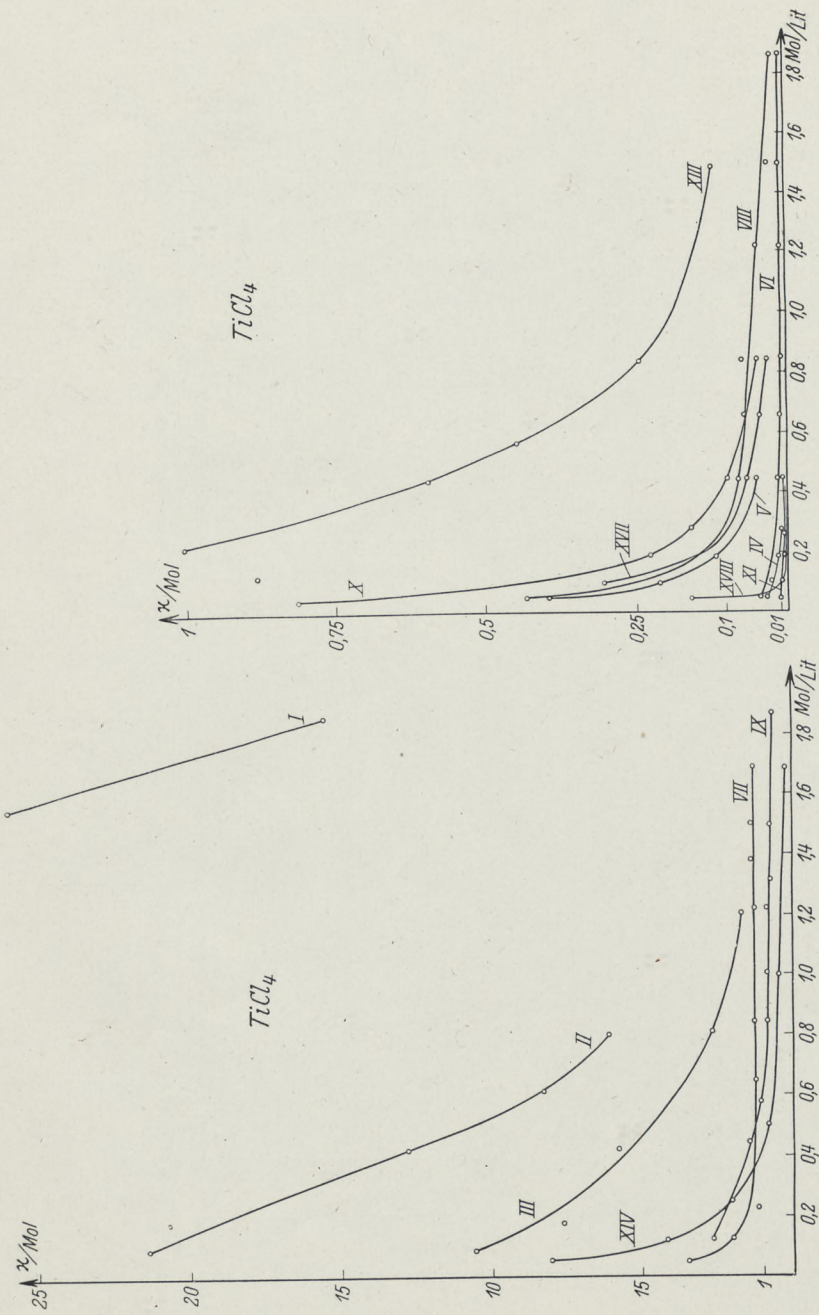


Fig. 3.

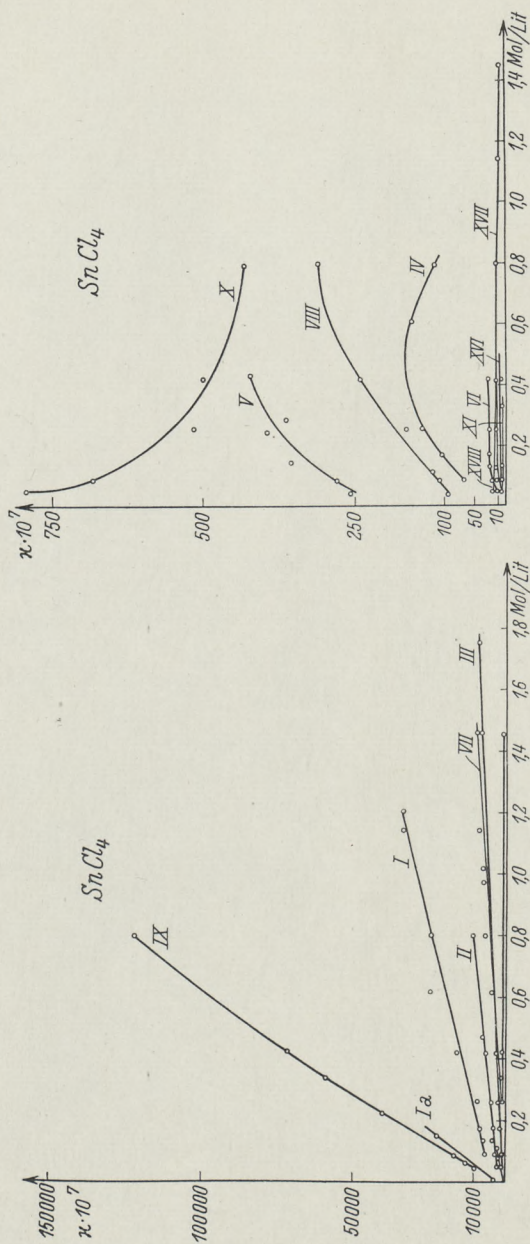


Fig. 4.

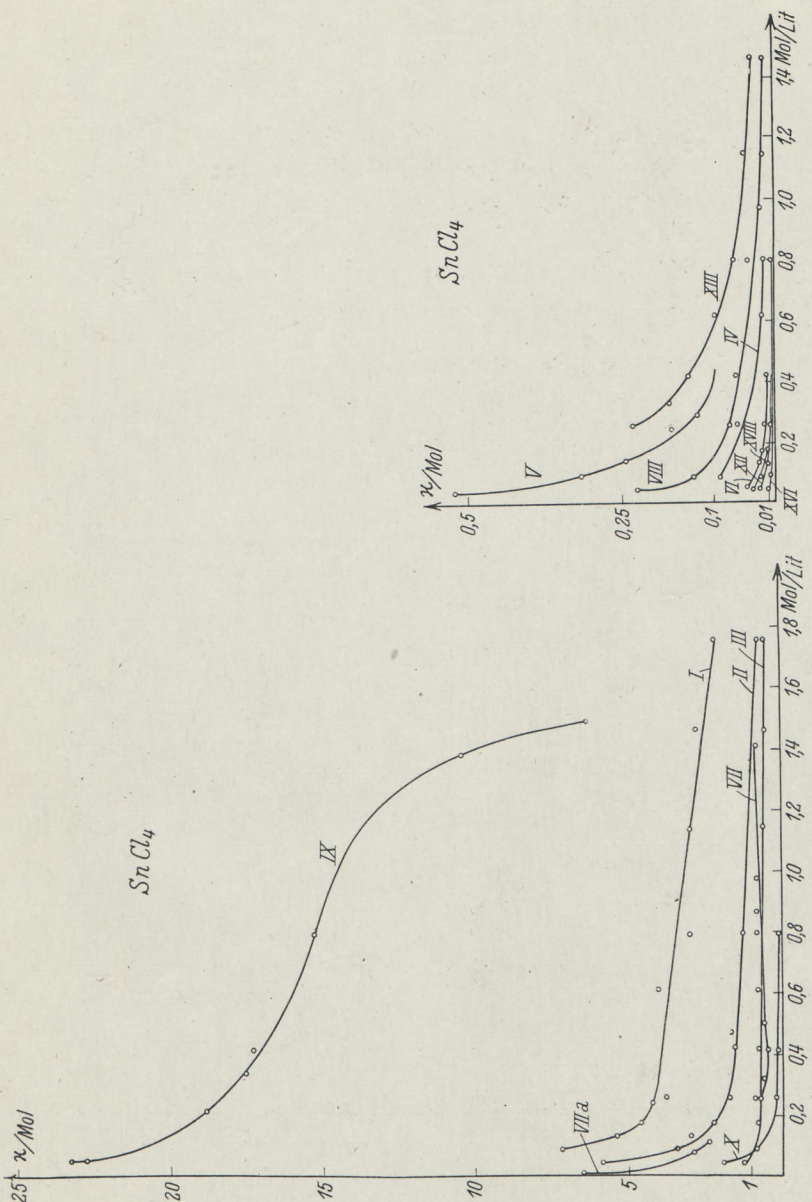


Fig. 5.

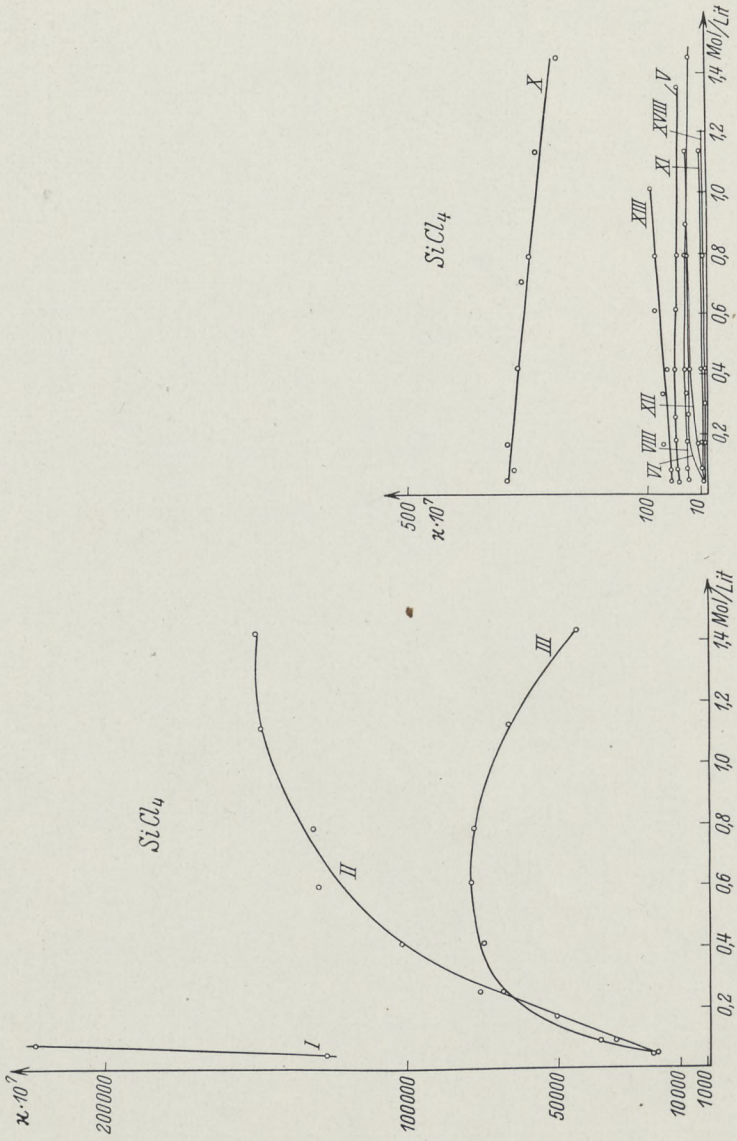


Fig. 6.

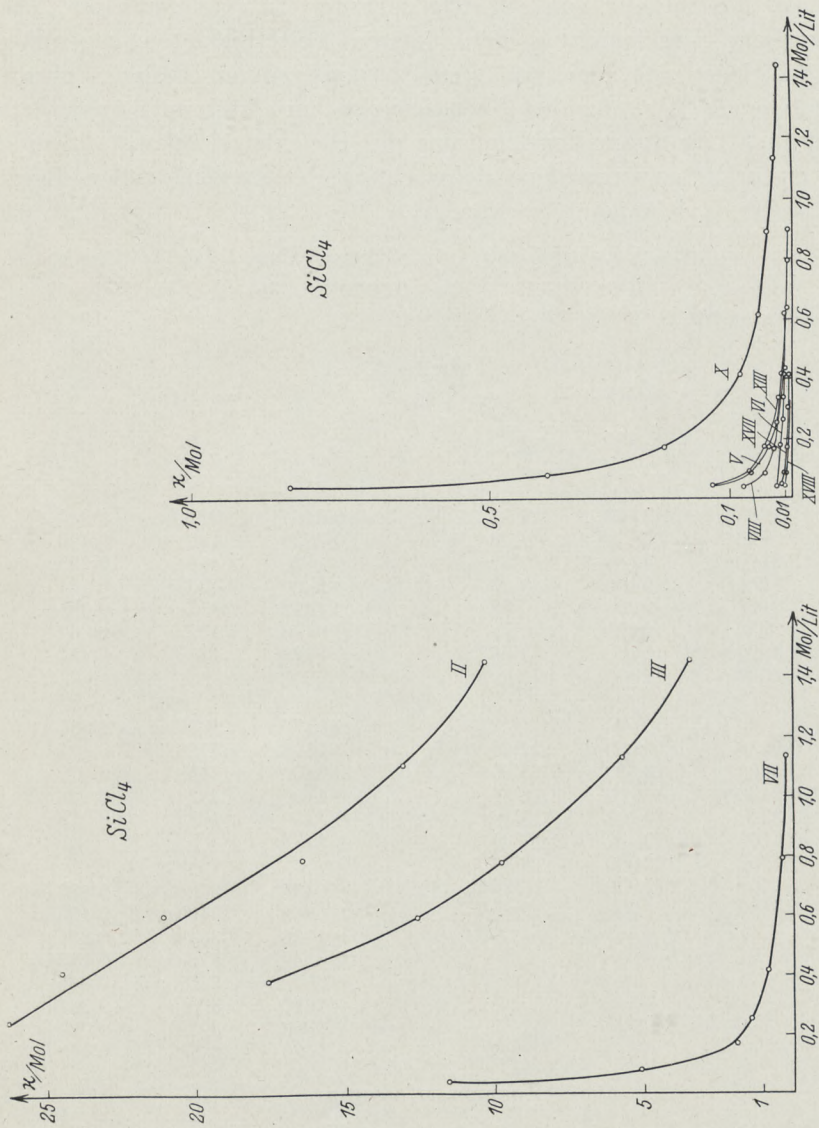


Fig. 7.

C_6H_5CN mit $TiCl_4$ konstant. Dagegen nimmt bei $SiCl_4$ κ langsam, bei $SnCl_4$ schneller mit steigender Konzentration zu. Die molaren Leitfähigkeiten nehmen mit der Konzentration in allen Fällen ab, was auf die Bildung von salzartig gebauten Solvaten hinweist. Die numerische Verkleinerung der molaren Leitfähigkeiten gegenüber CH_3CN lässt sich hier, wie auch in den anderen Fällen, auf die schwächende Wirkung der Phenylgruppe zurückführen. Ausserdem wird auch hier durch Verkleinerung der Dielektrizitätskonstante und die dadurch hervorgerufene Schwächung der dissoziierenden Kraft die molare Leitfähigkeit vermindert.

	ϵ_{25} Dielekt. Konst		η innere Reibung	spez. Leitfähigkeit
Acetonitril	35'8	36'4	0'00346 bis 357	2 bis $5 \cdot 10^{-7}$
Benzonitril	26'0	26'2	0'01240	$0'5 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 8.

IX. Acetonitril.			X. Benzonitril.		
C	$\kappa \cdot 10^7$	$\frac{\kappa}{\text{Mol}}$	C	$\kappa \cdot 10^7$	$\frac{\kappa}{\text{Mol}}$
in Mol/Liter			in Mol/Liter		
	+ $TiCl_4$			+ $TiCl_4$	
0'1265	3420	2'71	0'0461	372'7	0'813
0'5720	6225	1'09	0'0920	438'0	0'476
0'8420	7150	0'85	0'1820	416'0	0'229
1'0250	9160	0'89	0'2700	435'0	0'161
1'2120	9920	0'82	0'4410	432'0	0'098
1'3350	10290	0'77	0'6470	435'0	0'067
1'4900	11130	0'75	0'8420	436'0	0'052
1'8600	12000	0'65			
	+ $SnCl_4$			+ $SnCl_4$	
0'0436	9950	22'80	0'0436	820'0	1'880
0'0868	16500	19'00	0'0868	718'0	0'827
0'2130	40100	18'80	0'2550	548'0	0'215
0'3360	59200	17'50	0'4160	532'0	0'126
0'4160	72000	17'30	0'7950	463'0	0'075
0'7950	122000	15'35			
1'1400	117000	10'26		+ $SiCl_4$	
1'4560	91200	6'26	0'0430	359'0	0'836
			0'0863	349'0	0'405
			0'1706	364'0	0'211
			0'4150	345'0	0'083
			0'6070	336'0	0'055
			0'7910	323'0	0'041
			1'1350	307'0	0'027
			1'4500	277'0	0'019

Zusammenfassung.

1. Die molaren Leitfähigkeiten von Titan-, Zinn- und Siliciumtetrachlorid in Methyl- und Äthylalkohol verhalten sich wie Lösungen echter Salze und nehmen mit der Verdünnung stark zu. Die numeri-

schen Werte fallen in der Reihenfolge $SiCl_4$, $TiCl_4$ und $SnCl_4$ ab, das mit der Beständigkeit von Additionsverbindungen (Alkohol + Chlorid) zusammenhängt. Allyl- und Benzylalkohol bilden auch salzähnliche Komplexe, wobei bei grösserer $TiCl_4$ - bzw. $SiCl_4$ -Konzentration Allyl- und Benzylchlorid entstehen. Bei Benzylalkohol treten auch Färbungen auf, die auf konjugierte Doppelbindungen in diesen Additionsverbindungen zurückzuführen sind. Die geringen κ /Mol-Werte beim Benzylalkohol werden durch kleine Dielektrizitätskonstante und durch die Wirkung der Phenylgruppe hervorgerufen.

2. Äthyläther gibt mit Titanchlorid einen gelben, mit Zinnchlorid einen weissen Niederschlag; $SiCl_4$ löst sich klar auf. Die gebildeten, sehr schwach dissoziierten Solvate sind salzähnlich gebaut. Dioxan bildet Additionsverbindungen, leitet aber nicht.

3. Im Äthylbromid lösen sich die drei anorganischen Chloride mit schwach gelber Farbe auf. Die spezifischen Leitfähigkeiten nehmen mit der Konzentration zu, dagegen fallen die molaren ab und zeigen Bildung von salzartigen Solvaten an. Propyl- und Isopropylchlorid verhalten sich ähnlich. Die κ /Mol-Werte liegen bei Isoverbindung zehnmal höher als die beim *n*-Propylchlorid, was durch Beweglichkeit des tertiären *H*-Atoms bedingt ist. Benzylchlorid wird durch $TiCl_4$ und $SiCl_4$ verharzt, mit $SnCl_4$ bildet es farbige (gelbe) salzartige Komplexe. Benzalchlorid färbt sich mit $SnCl_4$ rotbraun. Beim Benzotrichlorid tritt schon mit $TiCl_4$ eine gelbrote Färbung auf. Wegen der salzartigen Beschaffenheit der $TiCl_4$ -, $SnCl_4$ - und $SiCl_4$ -Komplexe und der dadurch bedingten festen Bindung bzw. Absättigung, wirken diese Stoffe bei der FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktion nicht.

4. Acetaldehyd wird durch die drei anorganischen Chloride zersetzt. Benzaldehyd färbt sich mit $TiCl_4$ und $SnCl_4$ gelblich, es bleibt farblos mit $SiCl_4$. Zimtaldehyd gibt nach Zusatz von $TiCl_4$ mit der Konzentration zunehmende Färbungen von orangegelb über rot bis dunkelrot. $SnCl_4$ ruft gelbe, $SiCl_4$ rote Färbung hervor, die hier durch Vermehrung der konjugierten Doppelbindungen (vier) verstärkt werden. Bei hohen Konzentrationen der anorganischen Tetrachloride fallen Additionsprodukte von der Zusammensetzung: $Me^{IV}Cl_4 \cdot X_2$ ($Me = Ti, Si, Sn$; $X =$ Aldehyd) aus. Solvate sind salzartig gebaut.

5. Aceton gibt bei geringen Konzentrationen mit $TiCl_4$ salzartige Solvate; beim Zusatz von mehr Titanchlorid fallen gelbe Additionsprodukte aus. Mit Zinn- und Siliciumchlorid bleiben die Lösungen

farblos. Die molaren Leitfähigkeiten sind im ganzen untersuchten Konzentrationsbereich praktisch konstant, so dass Solvate mit der Verdünnung nicht merklich gespalten werden. Acetophenon gibt ähnliche Färbungen wie Zimtaldehyd. κ /Mol-Werte sind geringer, wegen der Wirkung der C_6H_5 -Gruppe.

6. Lösungen von $TiCl_4$ im Acetonitril zeigen sehr hohe Leitfähigkeitswerte an. $SiCl_4$ ist ohne Wirkung, dagegen bildet $SnCl_4$ salzähnlich gebaute Solvate. Beim Benzonitril treten Färbungen auf und die molaren Leitfähigkeiten sind numerisch klein.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich für Unterstützung der Arbeit zu grossem Dank verbunden.

Lebenslauf.

Ich, Bernhard Altmann, bin am 1. Dezember 1907 als Sohn des Kaufmanns D. Altmann in Lodz (Polen) geboren.

In den Jahren 1916 bis 1922 besuchte ich das Braunsche Gymnasium in Lodz, von 1922 bis 1925 die Rechtstädtische Mittelschule in Danzig und anschliessend von 1925 bis 1929 das Polnische Gymnasium in Danzig.

Die Reifeprüfung legte ich im Januar 1929 am Polnischen Gymnasium in Danzig ab.

Anschliessend studierte ich Chemie an der Technischen Hochschule in Danzig, wo ich am 26. Oktober 1932 mein Diplomexamen bestand. Seit der Zeit war ich mit meiner Doktorarbeit beschäftigt.

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Dezember 1933.



BIBLIOTEKA GŁÓWNA

U

38389

Politechniki Gdańskiej

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig