

СВЯЗЬ МЕЖДУ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕМ, СОЛЬВАТАЦИЕЙ
И ОБРАЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕЙ СИСТЕМЫ

В. С. Финкельштейн и М. С. Ашкинази

Днепровский Украинский ин-т физической химии

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ АЦЕТАМИД—БРОМНИТРОБЕНЗОЛ
И АМФОТЕРНАЯ ПРИРОДА БРОМА

В в е д е н и е

В 1926 г. в работе, посвященной системе бензамид—бром, один из авторов¹ пытался дать теорию образования электропроводящих систем при растворении кислотных амидов в бrome и на этом обосновать механизм гофманского превращения в его начальной фазе.

Исходным положением в тогдашних выводах было предположение диссоциации молекулы Br_2 на ионы Br^+ и Br^- с дальнейшей сложной рекомбинацией электронов при комплексообразовании, которое в конечном результате дает ион RCONH_2^{++} ; ион этот в ассоциированном и сольватированном состоянии существует наряду с двумя Br^- -ионами в растворе.

Кондуктометрические исследования Финкельштейна и Кудры² над тройной системой бензамид—бром—нитробензол подтвердили образование соединения $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2\text{Br}_2$, найденного еще в середине прошлого столетия Лораном. Авторы считают схему образования электропроводящего комплекса, данную в первом сообщении, подтвержденной результатами своей работы.

Приступая к настоящему исследованию, мы имели своею целью несколько расширить материал, на основании которого можно было бы сделать выводы о существовании иона RCONH_2^{++} , т. е. подтвердить тот факт, что кислотные амиды в своих взаимоотношениях с бромом играют как бы роль двухвалентного металла, факт, который должен был бы для теории строения кислотных амидов дать чрезвычайно интересный материал.

У нас возникли, однако, сомнения в правильности этих предположений, так как у амино-группы кислотных амидов ослаблены даже свойства аммиака, тем меньше есть оснований ожидать у азота этой группы наличия способности отдавать электроны по типу, например, щелочно-земельных металлов.

Материалы для исследования готовились так же, как указывалось в предыдущих работах,³ ацетамид сушился над P_2O_5 , дважды дистиллировался, сохранялся над P_2O_5 .

¹ В. С. Финкельштейн. Zts. Phys. Chem. 121, 46 (1926); Ж. Р. Х. О. 58, 518 (1926).

² Zts. Phys. Chem. 131, 338 (1928); Ж. Р. Х. О. 60, 783 (1928).

³ Loc. cit.

В исследовании мы воспользовались двумя методами: кондуктометрией и криоскопией. Попутно для проверки наличия Br^- -иона в нитробензольном растворе поставлен был ряд опытов с электролизом.

Кондуктометрическое определение состава электролита

Так же как и для упомянутой выше системы бензамид — бромнитробензол, мы определили кондуктометрическим методом состав электролита, прибавляя отвешенные в ампулах навески ацетамида к нитробензольному раствору брома, составленному по весу непосредственно в сосудах для измерения электропроводности.

Результаты опытов наносились на график; для этого предварительно концентрации рассчитывались так, чтобы получить число молей ацетамида на один моль брома в растворе; величина эта откладывалась по абсциссе, по ординате откладывалась электропроводность ¹ слоя раствора, заключенного между электродами.

Целый ряд опытов показал нам, что на результаты оказывает очень сильное влияние не только относительная концентрация брома и амида, но и исходная концентрация брома. Именно, чем более разбавленным был исходный раствор, тем менее четким

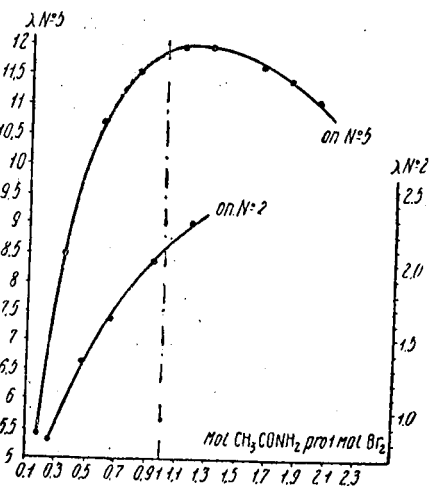


Рис. 1.

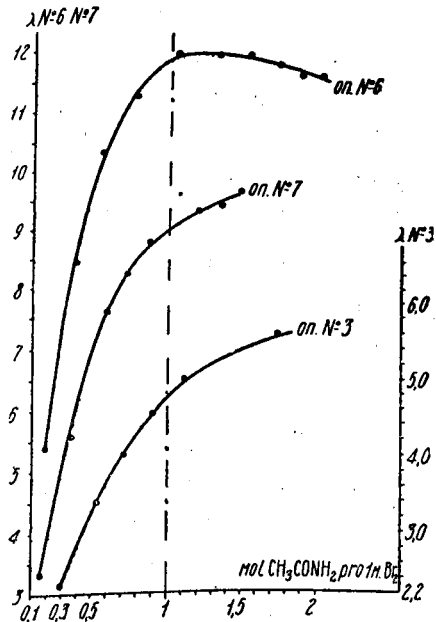


Рис. 2.

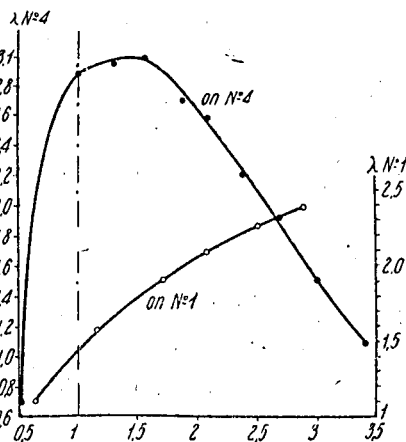


Рис. 3.

оказывался результат. Это ясно видно из кривых ряда опытов, нанесенных на рис. 1, 2, 3 и из таблиц 1 и 2.

¹ Во всех опытах мы пользовались одним и тем же прибором с наглухо впаянными нечерненными Pt-электродами.

ТАБЛИЦА 1

Результаты кондуктометрических измерений

Опыт 1

Темп. 25°

 $C_6H_5NO_2$ —5,5456 г; Br_2 —0,2154 г (3,7%)

Молей CH_3CONH_2 на 1 моль Br_2	0,65	1,19	1,66	2,12	2,54	2,94
Удельн. электропр. $\times 10^3 \Omega$	0,50	0,73	0,89	0,98	1,05	1,11

Опыт 2

 $C_6H_5NO_2$ —5,8277 г; Br_2 —0,2426 г (4,0%)

Молей CH_3CONH_2 на 1 моль Br_2	0,26	0,34	0,48	0,65	0,78	0,93	1,18	1,29
Удельн. электропр. $\times 10^3 \Omega$	0,38	0,49	0,63	0,78	0,86	0,95	1,07	1,11

Опыт 3

 $C_6H_5NO_2$ —5,0006 г; Br_2 —0,6358 г (11,3%)

Молей CH_3CONH_2 на 1 моль Br_2	0,3	0,52	0,69	0,92	1,11	1,33	1,51	1,73
Удельн. электропр. $\times 10^3 \Omega$	1,09	1,59	1,85	2,12	2,28	2,45	2,52	2,61

Опыт 4

 $C_6H_5NO_2$ —4,5482 г; Br_2 —1,8932 г (29,5%)

Молей CH_3CONH_2 на 1 моль Br_2	0,52	1,00	1,33	1,56	1,85	2,13	2,40	2,71	2,98	3,36
Удельн. электропр. $\times 10^3 \Omega$	5,02	6,04	6,11	6,13	5,95	5,88	5,70	5,57	5,37	5,19

Опыт 5

 $C_6H_5NO_2$ —5,5843 г; Br_2 —1,9301 г (25,4%)

Молей CH_3CONH_2 на 1 моль Br_2	0,17	0,35	0,58	0,82	1,12	1,32	1,42	1,65	1,36	2,13
Удельн. электропр. $\times 10^3 \Omega$	2,53	3,97	4,99	5,39	5,58	5,58	5,55	5,44	5,33	5,13

Опыт 6

 $C_6H_5NO_2$ —5,0683 г; Br_2 —1,6765 г (24,9%)

Молей CH_3CONH_2 на 1 моль Br_2	0,18	0,38	0,55	0,79	1,03	1,33	1,53	1,72	1,87	1,99
Удельн. электропр. $\times 10^3 \Omega$	2,53	4,04	4,83	5,26	5,57	5,58	5,58	5,53	5,42	5,41

Опыт 7

 $C_6H_5NO_2$ —5,2237 г; Br_2 —1,1581 г (18,1%)

Молей CH_3CONH_2 на 1 моль Br_2	0,16	0,35	0,47	0,59	0,73	0,88	1,02	1,19	1,34	1,48
Удельн. электропр. $\times 10^3 \Omega$	1,57	2,61	3,19	3,54	3,84	4,08	4,20	4,37	4,42	4,48

Концентрация брома в первоначальном растворе в этих опытах была следующая:

ТАБЛИЦА 2

№ опыта	% брома в первоначальном растворе	Результаты опыта
1	3,7	Перегиба нет
2	4,0	" "
3	11,3	{ Заметное изменение уклона кривой, перегиба нет
4	18,1	
5	—	{ Ясно выраженный перегиб
6	24,9	
7	25,4	
8	29,5	

Таким образом только лишь для опытов, для которых брался исходный раствор с содержанием брома выше $\sim 20\%$, получились определенные результаты.

Опыты 4, 5, 6 показывают перелом в плавном росте электропроводности нитробензольного раствора брома по мере прибавления к нему ацетамида, причем перелом этот проявляется приблизительно тогда, когда в растворе на один моль Br_2 имеется один моль CH_3CONH_2 (рис. 1, 2, 3).

Следует отметить, что в опытах со средними концентрациями брома (опыты 3 и 7, рис. 2) в этом же месте кривой намечается неясный перегиб; его можно проявить, если определить уклон кривой к оси абсцисс до и после этого места; так, если мы в опытах 3 и 7 условно примем прямолинейный ход кривой между $\sim 0,2$ и $\sim 0,5$ (по абсциссе) и $\sim 1,2$ — $\sim 1,5$, то $\text{tg}\alpha$ угла уклона будет равен:

Молей CH_3CONH_2 на 1 моль Br_2	$\text{tg}\alpha$	
	опыт 7	опыт 3
от 0,2 до 0,5	4,27	2,20
" 1,2 " 1,5	0,54	0,54

Несмотря на такие резкие разницы, перелома на этих кривых не видно, так как изменение уклона кривой происходит путем плавного перехода.

Следует отметить тот факт, что в опыте 3, которому соответствует исходная концентрация брома в $11,3\%$, менее резко изменяется уклон кривой, чем в опыте 7 ($18,1\%$).

Наконец, в опытах с низкими концентрациями (опыты 1 и 2) об ясно выраженном изменении в характере кривых говорить трудно.

В этих опытах представляет еще интерес ход кривой после того, как достигнуто соотношение: 1 моль CH_3CONH_2 на 1 моль Br_2 . В опытах 1, 2, 3, 7 после этого продолжается рост электропроводности, в опытах же 4, 5, 6 наблюдается обратное явление, т. е. падение электропроводности по мере прибавления избытка амида; эта разница особенно ясно видна при сравнении между собой опытов 1 и 4, которые доведены до больших концентраций амида ($\frac{\text{молей } \text{CH}_3\text{CONH}_2}{\text{молей } \text{Br}_2} \geq 3$) (рис. 3).

Электролиз

Электролиз проводился с брунеровским серебряным анодом,¹ покрытым слоем AgBr; катод был платиновый; для измерения количества протекшего тока применялся медный вольтметр.

Результаты опытов приведены в следующей таблице:

ТАБЛИЦА 3

№ опыта	Количество меди, выделившейся в кулометре	Количество осажденного на аноде в виде AgBr	
		теорет. по кулонам	найден. из опыта
1	0,0896	0,225	0,232
2	0,0519	0,131	0,134
3	0,0351	0,088	0,095
4	0,0203	0,051	0,058
5	0,0597	0,150	0,161

Криоскопия

Криоскопические исследования проведены в приборе Бекмана с электромагнитной мешалкой. Предварительно определялась точка замерзания нитробензола; затем приготавлился по весу раствор брома в нитробензоле; к этому раствору постепенно прибавлялись навески ацетамида; для каждого раствора определялась точка замерзания. Расчет результатов производился по формуле:

$$M = \frac{K \cdot g \cdot 100}{G \cdot \Delta},$$

где $K=70$) для $(C_6H_5NO_2)$, g и G — навески вещества и растворителя $(C_6H_5NO_2)$ в г; Δ — депрессия точки замерзания.

Мы несколько вариировали расчеты с целью выяснить состояние комплекса в растворе.

В случае растворов с избытком брома, для которого в нитробензольных растворах, как видно из приведенных ниже таблиц, получается нормальный молекулярный вес (Br_2) , мы сначала подсчитывали, какое количество брома (b) соответствует растворенному количеству ацетамида (a), согласно формуле $CH_3CONH_2 \cdot Br_2$, которая получена из кондуктометрических измерений, т. е. $b = \frac{a \cdot 159,8}{59,04}$.

Эта величина вычитывалась из всей навески брома (B) в растворе; определялась депрессия, которая соответствует несвязанной части брома $(B-b)$:

$$\Delta_1 = \frac{70 \cdot 100 (B-b)}{G \cdot 159,8}.$$

Затем, зная депрессию для раствора Δ , мы определяли ту ее часть $(\Delta - \Delta_1)$, которая соответствует комплексу, и, наконец, рассчитывали молекулярный вес комплекса (бромиды) по формуле:

$$M_3 = \frac{70 \cdot 100 (a+b)}{G \cdot (\Delta - \Delta_1)},$$

где $(a+b)$ — вес комплекса (см. выше) в растворе (соответствующие величины см. табл. 4).

¹ См. Zts. Phys. Chem. 84, 582 (1913); см. также работы В. Финкельштейна, loc. cit.

Также подсчитывался молекулярный вес бромида и в том случае, когда в растворе имелся избыток ацетамида (опыты 1, 2 и 4):

$$M_3 = \frac{70 \cdot 100 (a_1 + B)}{G (\Delta - \Delta_2)},$$

где a_1 — число г ацетамида, соответствующее B г брома, Δ_2 — депрессия, соответствующая избыточному ацетамиду, если принять, что его молекулярный вес в этих условиях нормальный. Для того чтобы показать, что результаты наших измерений не дают просто среднего молекулярного веса смеси, таковой был подсчитан для растворенных веществ на основании депрессии, т. е. по формуле:

$$M_1 = \frac{70 (a + B)}{G \cdot \Delta},$$

где a — навеска ацетамида, B — брома; для сравнения подсчитывался действительный средний молекулярный вес по закону аддитивности:

$$M_2 = \frac{a + B}{\frac{a}{59} + \frac{B}{159,8}}$$

Кроме того, так как, благодаря образованию комплекса по уравнению $\text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{Br}_2 = \text{CH}_3\text{CONH}_2\text{Br}_2$, фактически при прибавлении ацетамида к раствору брома в нитробензоле число молей растворенного вещества не меняется, то, если бы эта реакция не сопровождалась никакими другими процессами (ассоциацией и диссоциацией), прибавление ацетамида никак не отражалось бы на точке замерзания раствора. Поэтому мы считали интересным рассчитать молекулярный вес брома и выявить, как он меняется по мере накопления в растворе CH_3CONH_2 . Расчет произведен по формуле:

$$M_{\text{Br}_2} = \frac{70 \cdot 100 \cdot B}{G \cdot \Delta},$$

т. е. так, как будто в растворе кроме Br_2 и нитробензола более компонентов не было.

Полученные результаты нанесены в табл. 4 в графу M_4 .

Результаты криоскопических опытов и расчетов сведены в табл. 4.

Выводы

На основании криоскопических опытов могут быть сделаны следующие заключения.

Здесь так же, как и при кондуктометрических исследованиях, свойства раствора изменяются в зависимости от концентрации исходного нитробензольного раствора брома; в опытах 1 и 2 исходные растворы содержали 1,34% и 2,44% Br_2 , в этих растворах молекулярный вес бромида (M_3) все время растет, причем вначале он меньше величины 218,8 ($\text{CH}_3\text{CONH}_2\text{Br}_2$), а молекулярный вес брома (M_4) падает по мере прибавления ацетамида.

В опытах же 3 и 4, до тех пор пока нет избытка ацетамида, молекулярный вес бромида падает, оставаясь все же больше величины 218,8 ($\text{CH}_3\text{CONH}_2\text{Br}_2$); молекулярный вес брома не только не падает, а растет, так как депрессия, вместо того чтобы увеличиваться, уменьшается по мере прибавления ацетамида.

Сравнение этих опытов показывает, что: 1) прибавление ацетамида вызывает процессы присоединения, так как средний молекулярный вес, рассчитанный по закону аддитивности, всегда меньше полученного из криоскопических измерений:

$$M_2 < M_1;$$

ТАБЛИЦА 4

Результаты криоскопических измерений

Опыт 1

 $C_6H_5NO_2$ — 12,484 г; Br_2 — 0,1695 г (1,34%)

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Навеска ацетамида в г	Депрес- сия Δ	Избыток брома в г	Избыток ацетами- да в г	M_1 средний мол. вес растворен- ных веществ найден.	M_2 средний мол. вес вычисл. по закону аддит.	M_3 молек. вес брома	M_4 молек. вес брома
0,0000	0,596	—	—	—	—	—	159,8
0,0224	0,637	0,1099	—	169	133,4	182,4	149,3
0,0533	0,678	0,0247	—	184,3	113,5	188,2	140,3
0,0875	0,750	—	0,02379	192,2	101,1	249,3	126,8
0,1273	0,846	—	0,06359	196,8	93,6	539,2	112,4

Опыт 2

 $C_6H_5NO_2$ — 15,52 г; Br_2 — 0,3892 г (2,44%)

0,0000	1,094	—	—	—	—	—	160,4
0,0287	1,134	0,3126	—	166,2	143,1	188,5	154,8
0,0904	1,160	0,1481	—	199,3	120,9	201,5	151,3
0,2201	1,271	—	0,0742	216,2	98,6	330,4	138,1

Опыт 3

 $C_6H_5NO_2$ — 15,83 г; Br_2 — 0,7716 г (4,65%)

0,0000	2,113	—	—	—	—	—	161,5
0,0527	2,035	0,6316	—	179,1	144,1	295,7	117,7
0,1260	1,962	0,4354	—	202,2	128,9	270	171,3
0,2648	1,915	0,0651	—	239,3	113,8	247,5	178,2

Опыт 4

 $C_6H_5NO_2$ — 19,03 г; Br_2 — 0,8452 г (4,25%)

0,0000	1,842	—	—	—	—	—	168,8
0,0983	1,792	0,5829	—	193,6	135,7	294,8	173,5
0,2844	1,760	0,0864	—	236,0	111,7	245,7	176,7
0,3498	1,773	—	0,0330	247,9	106,7	280,5	175,4

на это же указывает факт уменьшения депрессии при прибавлении ацетамида к нитробензольному раствору брома (опыты 3 и 4); 2) вместе с тем полученный бромид диссоциирован, что видно из того, что в разбавленных растворах его молекулярный вес меньше соответствующего формуле $CH_3CONH_2Br_2$ (218,8), причем это не может быть термическая диссоциация, так как она тем больше, чем больше избыток брома (см. табл. 4, графы III и VII, опыты 1 и 2); 3) по мере накопления бромиды он начинает ассоциировать, а при избытке ацетамида ассоциация сильно возрастает.

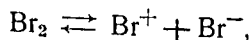
Очевидно все эти процессы связаны с образованием электропроводящего комплекса. Мы видели, что прибавление ацетамида вызывает рост электропроводности и только в очень концентрированных растворах из-

быток ацетамида против формулы $\text{CH}_3\text{CONH}_2\text{Br}_2$ вызывает перелом в росте электропроводности.

Все эти явления могут быть объяснены следующей схемой образования электропроводящего комплекса.

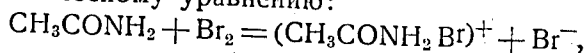
В этой схеме мы отбрасываем сложные электронные перестановки, которыми один из нас ¹ пытался объяснить образование иона RCONH_2^{++} . Мы склонны отказаться также и от этого иона.

В новой схеме мы будем исходить из того же основного уравнения диссоциации:



которое следует из работ Вальдена, ² из измерений электропроводности: нитробензольных растворов брома, произведенных Брунером и Галецким, ³ и чистого брома — М. Рабиновичем, ⁴ а также на факте гидролиза брома.

Прибавление ацетамида к слабо диссоциированному бром (уд. электропр. порядка 10^{-9}) ⁵ аналогично прибавлению NH_3 к слабо диссоциированной воде, — оно сопровождается образованием комплексного иона (вроде NH_4^+) — $(\text{CH}_3\text{CONH}_2\text{Br})^+$, — иначе говоря, соединение образуется по такому схематическому уравнению:



причем взаимодействие определяется, очевидно, соотношением: 1 моль ацетамида на 1 моль брома, как это следует из кондуктометрических исследований над концентрированными растворами (см. рис. 1, 2, 3).

Отсюда ясно, почему при прибавлении ацетамида к нитробензольному раствору брома мы вначале имеем эффект уменьшения молекулярного веса полученного бромида, — это связано с диссоциацией на ионы; вместе с тем полученный комплекс обладает, очевидно, особенно в присутствии избытка ацетамида, большой способностью полимеризоваться — вплоть до того, что в очень концентрированных растворах избыток ацетамида, уменьшая число и подвижность ионов, не только замедляет рост электропроводности, но останавливает его или обращает рост в падение (см. рис. 1, 2, 3).

Существование Br^- -иона в исследованных растворах непосредственно подтверждается результатами электролиза.

Таким образом комплексообразование и сольватация также и в данном случае являются основными факторами, определяющими образование электропроводящей системы в растворителях с низкой диэлектрической константой, как это неоднократно указывалось для ряда других случаев Плотниковым ⁶ с сотрудниками Вальденом, ⁷ Краусом, ⁸ Избековым, ⁹ Рабиновичем ¹⁰ и Финкельштейном. ¹¹

¹ В. Финкельштейн, loc. cit.

² Zts. Phys. Chem. 43, 415 (1903).

³ Bruner и Galecki. Zts. Phys. Chem. 84, 526 (1913).

⁴ Zts. Phys. Chem. 119, 74 (1926); Укр. хим. журнал 3, 237 (1928).

⁵ М. Рабинович. Zts. Phys. Chem. 119, 74 (1926).

⁶ Исследования по электрохимии неводных растворов (монография). Известия Киевск. политехн. института 1908 г.

Электролитич. диссоциация в растворителях с малой диэлектрич. постоянной. Изв. Киевск. политехн. института 1916 г.; Zts. Phys. Chem. 48, 220 (1904); 138, 240 (1928); 145, 269 (1929); 138, 256 (1928); 147, 223 (1930); 116, 111 (1925); Ж. Р. Х. О. 35, 794 (1903); 45, 1529 (1915).

⁷ Zts. Phys. Chem. 94, 295 (1920); P. Walden, Elektrochemie nichtwässr. Lös., 1924 г., стр. 38 и др. Molekulargrößen von Elektrolyten. 1923 г.

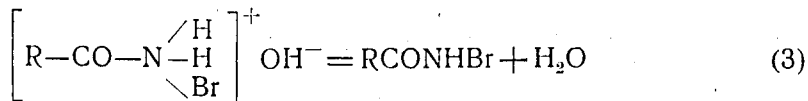
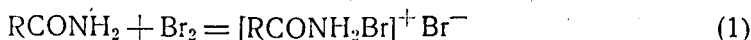
⁸ The properties of electrically conductivity Systems 1922 г., стр. 197 и др.

⁹ Ж. Р. Х. О. 43, 18 (1911) Zts. anorg. Chem. 84, 24 (1913); 143, 80 (1925); 158, 87 (1926).

¹⁰ Zts. Phys. Chem. 147, 365 (1930); Укр. хим. журнал 3, 433 (1928).

¹¹ Ж. Р. Х. О. 55, 98 (1924); 58, 565 (1926); 62, 167 (1930); Zts. Phys. Chem. 105, 24 (1923); 125, 230 (1927).

Наша схема известным образом подтверждается также и первыми фазами гофманского ¹ превращения, этим самым объясняя их механизм, именно:

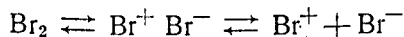


причем гидрат $\text{CH}_3\text{CONH}_2\text{BrOH}$ или, как чаще пишут— $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CONHBr}\cdot\text{H}_2\text{O}$, описан рядом авторов.

Уравнение (3) аналогично реакции распада гидроокиси любого амина на амин и воду. ²

Наше теперешнее представление очень хорошо согласуется с теми выводами о природе аномального хода кривой молекулярной электропроводности, которые Финкельштейн сделал в заключение электрохимических свойств растворов бензамидов в броме, ³ применив принцип обращения кривой молекулярной электропроводности, который был предложен и теоретически обоснован А. И. Рабиновичем. ⁴ Очевидно, во всех этих системах электролитом являются не амиды, а сольватированные или диссоциированные молекулы Br_2 .

Возвращаясь снова к последнему, мы хотели бы отметить, что данная работа является одновременно новым подтверждением наличия в броме или в его растворах таких молекул, которые распадаются на разноименные ионы, т. е. наличия двух типов молекул: неионогенных и ионогенных и, весьма вероятно, некоторого динамического равновесия между ними:



или, если принять полную диссоциацию ионогенных молекул, то равновесия между неионогенными молекулами и ионами: $\text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{Br}^+ + \text{Br}^-$.

Работа наша является, таким образом, новым фактом, подтверждающим амфотерную природу брома аналогично тому, как это одним из нас другим совершенно путем было показано для иода. ⁵

Резюме

1. Были произведены кондуктометрические исследования системы ацетамид—бром—нитробензол, которые являются доказательством образования соединения $\text{CH}_3\text{CONH}_2\text{Br}_2$.

2. Электролиз подтверждает наличие Br^- -ионов в растворе.

3. Криоскопические исследования показали, что при прибавлении ацетамида к нитробензольному раствору брома имеют место процессы:

а) присоединения ацетамида к бром,

б) диссоциация проводящего комплекса.

¹ Hofmann. Ber. 14, 2725 (1881); 15, 411 (1882); Titherley. Journ. Amer. Chem. Soc. 79, 391 (1901); Mauguin. Ann. chim. phys. [8], 22, 297 (1911); Hantzsch. Lieb. Ann. 296, 86 (1896).

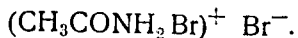
² P. Karrer. Lehrbuch der organischen Chemie, стр. 125; А. Е. Чичибабин. Основы начала органической химии, ГИЗ, 1931, стр. 114.

³ Zts. phys. Chem. 121, 62 (1926).

⁴ Zts. phys. Chem. 99, 434 (1922); см. также М. Усанович. Zts. phys. Chem. 124, 433 (1926) и 140, 433 (1929).

⁵ Elektrochemische Untersuchungen über die metallischen Eigenschaften des Iods. W. Finckelstein. Zts. phys. Chem. 24, 285 (1926).

4. Предложена и обоснована схема образования проводящего комплекса:



5. Результаты опытов приложены к объяснению первой фазы гофманского превращения.

6. Полученные результаты являются новым подтверждением амфотерной природы брома.

Поступило в Редакцию
29 июля 1932 г.
