

Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität São Paulo, Brasilien

## Über Dioxanate der Halide zweiwertiger Metalle

### V. Mitteilung über Molekülverbindungen des Dioxans<sup>1)</sup>

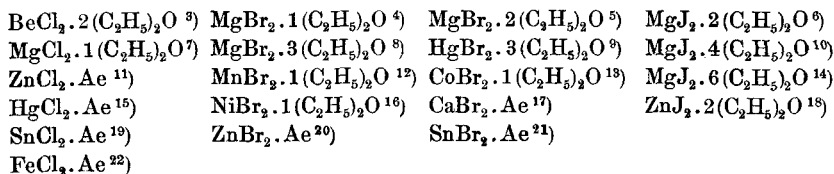
Von **Heinrich Rheinboldt**,  
**Alfred Luyken** und **Herbert Schmittmann**

Mit 1 Figur

(Eingegangen am 25. März 1937)

Nachdem wir in der vorangegangenen Mitteilung über einige Dioxanate<sup>2)</sup> der Halide einwertiger Metalle und des Ammoniums berichtet haben, bringt diese Mitteilung eine systematische Untersuchung über Dioxanate von Haliden zweiwertiger Metalle.

In dieser Gruppe sind im Gegensatz zu der früher behandelten mehrere Ätherate bekannt geworden, von denen die des Äthyläthers nachstehend zusammengestellt sind.



<sup>1)</sup> IV. Mitteilung: Dies. Journ. [2] 148, 81 (1937).

<sup>2)</sup> Der Name „Dioxanat“ ist der von Menshutkin, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. 49, 34 (1906), für die Verbindungen von Äthyläther mit anorganischen Salzen eingeführten Bezeichnung „Ätherate“ nachgebildet.

<sup>3)</sup> A. Atterberg, Ber. 9, 856 (1876); R. Fricke u. L. Havestadt, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. 146, 124 (1925).

<sup>4)</sup> N. Zelinski, Chem. Zentralbl. 1903, II, 277; B. Menshutkin, Chem. Zentralbl. 1906, I, 1868; Ztschr. anorg. Chem. 49, 207 (1906); J. Meisenheimer u. J. Casper, Ber. 54, 1659 (1921).

<sup>5)</sup> B. Menshutkin, Chem. Zentralbl. 1903, II, 1237; 1906, I, 1868;

Von Additionsverbindungen des Dioxans war nur das Dioxanat des Quecksilber(II)-chlorids bekannt<sup>1)</sup>. Nachstehende Übersicht (S. 32) orientiert über die von uns untersuchten Halide und die erhaltenen Dioxanate.

Alle Dioxanate wurden auf präparativem Wege gewonnen, entweder durch Krystallisation aus gesättigten Lösungen der Halide in Dioxan, oder aus deren alkoholischer Lösung durch Ausfällung mittels Dioxan, oder aus den Ätheraten durch Ver-

Ztschr. anorg. Chem. **49**, 34 (1906); J. Meisenheimer u. J. Casper, Ber. **54**, 1659 (1921).

<sup>6)</sup> N. Zelinsky, Chem. Zentralbl. **1903**, II, 277; B. Menschutkin, Chem. Zentralbl. **1903**, II, 1237; Ztschr. anorg. Chem. **49**, 34 (1906); E. E. Blaise, Compt. rend. **139**, 1211 (1904); Chem. Zentralbl. **1905**, I, 346; J. Meisenheimer u. J. Casper, Ber. **54**, 1660 (1921).

<sup>7)</sup> N. Domanitzky, Chem. Zentralbl. **1916**, II, 313.

<sup>8)</sup> N. Zelinsky, Chem. Zentralbl. **1903**, II, 277 (flüssig); Ward V. Evans u. Howard H. Rowley, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 3523 (1930); Chem. Zentralbl. **1930**, II, 2760, bestätigen durch Dampfdruckmessungen die Existenz des Tri-, Di- und Monoätherates.

<sup>9)</sup> M. J. Nicklès, Compt. rend. **52**, 869 (1861); Jahresber. **1861**, 200.

<sup>10)</sup> W. Tschelinzeff, Ber. **39**, 774 (1906), keine Analyse.

<sup>11)</sup> N. Domanitzky, Chem. Zentralbl. **1923**, I, 1485, nicht isoliert.

<sup>12)</sup> F. Ducelliez u. A. Raynaud, Compt. rend. **158**, 577 (1914); Bull. Soc. chim. France [4] **15**, 274 (1914); Chem. Zentralbl. **1914**, I, 1332.

<sup>13)</sup> F. Ducelliez u. A. Raynaud, Compt. rend. **158**, 2002 (1914); Bull. Soc. chim. France [4] **15**, 601 (1914); Chem. Zentralbl. **1914**, II, 609 (butterartige grüne Masse).

<sup>14)</sup> W. Biltz, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. **119**, 117 (1921), Anm.

<sup>15)</sup> W. Timofejew, Chem. Zentralbl. **1905**, II, 437. Ätherat vermutet aus positiver Lösungswärme.

<sup>16)</sup> F. Ducelliez u. A. Raynaud, Compt. rend. **158**, 2002 (1914); Bull. Soc. chim. France [4] **15**, 727 (1914); Chem. Zentralbl. **1914**, II, 609.

<sup>17)</sup> F. B. Ahrens u. A. Stapler, Ber. **38**, 3267 (1905). Vielleicht  $\text{CaBr}_2 \cdot 1(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ ; Analyse ungenau.

<sup>18)</sup> E. E. Blaise, Compt. rend. **140**, 661 (1905); Chem. Zentralbl. **1905**, I, 1082.

<sup>19)</sup> Personne, Compt. rend. **54**, 216 (1862); Jahresber. **1862**, 171. Zusammensetzung nicht bestimmt.

<sup>20)</sup> M. Nicklès, Compt. rend. **52**, 869 (1861); Jahresber. **1861**, 200. Wenig stabil, an der Luft rauchend. Zusammensetzung nicht bestimmt.

<sup>21)</sup> Nicklès, wie bei Anm. 20.

<sup>22)</sup> W. Manchot u. J. Haas, Ber. **45**, 3054 (1912). Zusammensetzung nicht bestimmt.

<sup>1)</sup> E. Paternó u. R. Spallino, Gazz. chim. Ital. **37**, I, 106 (1907); Chem. Zentralbl. **1907**, I, 1103.

drängung des Äthers, oder schließlich gleichzeitig auf verschiedenen Wegen.

$\text{CaCl}_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$	$\text{CaBr}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$	$\text{CaJ}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$
$\text{SrCl}_2 \quad \text{---}$	$\text{SrBr}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$	$\text{SrJ}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$
$\text{BaCl}_2 \quad \text{---}$	$\text{BaBr}_2 \quad \text{---}$	$\text{BaJ}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$
$\text{MgCl}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$	$\text{MgBr}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$	$\text{MgJ}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$	$\text{ZnBr}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$	$\text{ZnJ}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$
$\text{CdCl}_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$	$\text{CdBr}_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$	$\text{CdJ}_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$
$\text{HgCl}_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$	$\text{HgBr}_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$	$\text{HgJ}_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$
$\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$	$\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$	$\text{Hg}(\text{CNS})_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$
$\text{CuCl}_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$	$\text{CuBr}_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$	
$\text{SnCl}_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$	$\text{SnBr}_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$	
$\text{MnCl}_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$	$\text{MnBr}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$	$\text{MnJ}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$
$\text{FeCl}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$	$\text{FeBr}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$	$\text{FeJ}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$
$\text{CoCl}_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$	$\text{CoBr}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$	$\text{CoJ}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$
$\text{NiCl}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$	$\text{NiBr}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$	$\text{NiJ}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$
		$\text{CoJ}_2 \cdot 4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$

Das Additionsvermögen und die Beständigkeit der Dioxanate nimmt im allgemeinen zu von den Chloriden zu den Jodiden; auch sind die Dioxanate beständiger als die entsprechenden Ätherate.

In der Reihe der typischen Erdalkalimetallhalide verbinden sich beim Calcium alle drei Halide mit Dioxan, beim Strontium nur das Bromid und Jodid und beim Barium allein das Jodid. Alle diese Verbindungen wurden aus alkoholischer Lösung erhalten. In der Magnesium-Zinkfamilie vereinigen sich dagegen alle Halide mit Dioxan; bei den ersten beiden Elementen bilden sich stets Bidioxanate, bei Cadmium und Quecksilber stets Monodioxanate. Eine Zwischenstellung zu dieser Gruppe nehmen, wie in der vorangegangenen Mitteilung angegeben wurde, die Dioxanate der Lithiumhalide ein. Von den Dioxanaten dieser Gruppe wurden die des Magnesiumchlorids und die der Cadmiumhalide aus alkoholischer Lösung gewonnen, die der Zink- und Quecksilberhalide aus den Komponenten, die des Magnesiumbromids und -jodids sowohl aus den Komponenten wie aus den Ätheraten. Alle diese Additionsverbindungen bilden farblose Krystalle — auch das Dioxanat des Quecksilberjodids —; sie sind im allgemeinen recht beständig, am geringsten ist die Beständigkeit der Verbindungen der Zink- und Cadmiumhalide. Unter den Dioxanaten der

Quecksilberhalide besitzt das des Jodids die geringste Beständigkeit. Beim Quecksilber untersuchten wir auch das Cyanid und Rhodanid. Während vom Rhodanid, in Übereinstimmung mit den anderen Haliden des Quecksilbers, nur ein mäßig beständiges Monodioxanat erhalten wurde (aus den Komponenten), ließ sich bei dem leichter löslichen Cyanid ein Bidioxanat isolieren. Dieses ist aber recht unbeständig und verliert beim Lagern an der Luft in relativ kurzer Zeit 1 Molekül Dioxan, während die Abgabe des zweiten Moleküls aus dem entstandenen Monodioxanat etwa die 10-fache Zeitdauer erfordert (vgl. das Diagramm der Fig. 1, das den prozentualen Gewichtsverlust der Dioxanate in Abhängigkeit vom Zeitverlaufe bei konstanter Temperatur darstellt). Ein Vergleich mit dem Diagramm der Fig. 1 der vorangegangenen Mitteilung zeigt, daß

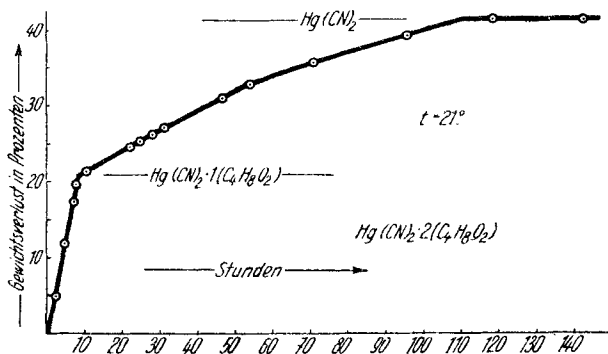


Fig. 1

das ebenfalls unbeständige Monodioxanat des Quecksilbercyanids immerhin außerordentlich beständiger ist als das des Kaliumjodids, indem für dessen Umwandlung in die dioxanfreie Verbindung etwa ebensoviel Stunden erforderlich sind wie dort Minuten.

Die Monodioxanate des Kupferchlorids (rotbraun) und -bromids (schwarz), erhalten aus alkoholischer Lösung, sind recht unbeständig und spalten bei Raumtemperatur das addierte Dioxan allmählich wieder ab. Dagegen ist in den farblosen, ebenfalls aus alkoholischer Lösung dargestellten Monodioxanaten der Zinnhalide das Dioxan fest gebunden. Ebenso beständig sind die aus alkoholischer Lösung erhaltenen farblosen Dioxanate

der Manganhalide, von denen das Chlorid ein Monodioxanat, das Jodid und Bromid Bidioxanate bilden, letzteres im Gegensatz zu dem Monoätherat, das als unbeständige, an der Luft rauchende, in glänzenden und durchsichtigen Nadeln krystallisierende Substanz beschrieben ist. Auch die Bidioxanate der Eisenhalide wurden aus alkoholischer Lösung gewonnen, da die Halide in Dioxan zu geringe Löslichkeit besitzen; das Dioxanat des Chlorids bildet farblose, das des Bromids rotbraune und das des Jodids blaßgelbe jeweils recht beständige Krystalle. Auch hier zeigt sich die erhöhte Beständigkeit im Vergleich mit den Ätheraten, indem das Ätherat des Eisen(II)-chlorids wegen seiner Zersetzlichkeit nicht zur Analyse gebracht werden konnte. Von den Dioxanaten der Kobalthalide konnte das sehr beständige blaue Monodioxanat des Chlorids wegen dessen zu geringer Löslichkeit in Dioxan nur aus alkoholischer Lösung gewonnen werden; das Bidioxanat des allerdings nur spurenweise löslichen Bromids ließ sich durch Umwandlung des festen Salzes unter siedendem Dioxan gewinnen und wurde außerdem aus alkoholischer Lösung dargestellt; es bildet, entgegen dem als unbeständige grüne butterartige Masse beschriebenen Monoätherat, beständige blaugefärbte Krystalle. Im Gegensatz zu dem Chlorid und Bromid löst sich Kobaltjodid leicht in Dioxan; je nach der Konzentration der Lösung läßt sich entweder das violette Tetradoxanat oder das grüne Bidioxanat isolieren. Das Tetradoxanat ist unbeständig und geht beim Lagern allmählich in das beständige Bidioxanat über. Die Nickelhalide bilden sämtlich Bidioxanate, die alle aus alkoholischer Lösung bereitet wurden. Während die Dioxanate des Jodids (rotorange) und Bromids (gelbgrün) recht beständig sind, spaltet das des Chlorids (gelborange) leicht Dioxan ab, ohne aber bei einem Monodioxanat ausgesprochenere Beständigkeit zu verweilen. Im Gegensatz zu dem beständigen, gelbgrünen Bidioxanat des Nickelbromids ist dessen Monoätherat als unbeständige hellgelbe Verbindung beschrieben.

### Versuche

Für die Reinigung des Dioxans und der als Lösungsmittel verwendeten Alkohole sowie für die Vorbehandlung der Halide gelten die in der vorangegangenen Mitteilung gemachten Angaben. Bei der außer-

ordentlichen Feuchtigkeitsempfindlichkeit vieler Dioxanate dieser Reihe mußte deren Abtrennung aus der Lösung, Auswaschen und Trocknen in einer vor Zutritt von Luftfeuchtigkeit geschützten Apparatur durchgeführt werden. Ebenso ist das hygroskopische Dioxan scharf zu trocknen und vor Feuchtigkeit zu schützen.

Die aus alkoholischer Lösung dargestellten Dioxanate wurden in jedem Falle auf Abwesenheit von Alkohol geprüft.

## I. Calciumhalide und Dioxan

### 1. Calciumchlorid

Calciumchlorid ist praktisch unlöslich in Dioxan. Wird zu einer filtrierten heißgesättigten sirupösen Lösung von wasserfreiem Calciumchlorid in abs. Alkohol ein Überschuß von Dioxan zugegeben, so tritt zunächst eine starke Trübung auf, aus der sich nach einiger Zeit ein flockiger Niederschlag bildet, der sich klar absetzt. Das Fällungsprodukt wurde unter Abschluß von Feuchtigkeit abfiltriert, mit Dioxan gewaschen, auf gebranntem Ton abgepreßt und im Vakuumexsiccator getrocknet. Das hiernach erhaltene blättrige, spröde Produkt muß zur vollkommenen Entfernung eingeschlossener Lösungsmittel fein zerrieben werden.

0,4036 g Subst.: 0,1140 g CaO. — 0,2258 g Subst.: 0,3240 g AgCl.  
 $\text{CaCl}_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 199,04$  Ber. Ca 20,13 Cl 35,63  
 Gef. „ 20,19 „ 35,50 Ca : Cl = 1 : 1,987

Weißes hygroskopisches Pulver, sehr leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol, unlöslich in abs. Äther, Dioxan und Schwefelkohlenstoff.

### 2. Calciumbromid

Calciumbromid ist praktisch unlöslich in Dioxan. Beim Versetzen der sirupartigen heißgesättigten Lösung von wasserfreiem Calciumbromid in abs. Alkohol mit überschüssigem Dioxan entsteht eine krystalline Fällung. Das Fällungsprodukt wurde behandelt wie bei 1. beschrieben, jedoch ist eine mechanische Zerkleinerung nicht erforderlich, da das Produkt an sich als feinkörniges Pulver erhalten wird.

0,3566 g Subst.: 0,0534 g CaO. — 0,2875 g Subst.: 0,2870 g AgBr.  
 $\text{CaBr}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 376,02$  Ber. Ca 10,66 Br 42,51  
 Gef. „ 10,70 „ 42,48 Ca : Br = 1 : 1,991

Weißes deutlich krystallines Pulver, sehr hygroskopisch, sehr leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol, unlöslich in abs. Äther, Dioxan und Schwefelkohlenstoff.

### 3. Calciumjodid

Calciumjodid ist praktisch unlöslich in Dioxan. Aus einer sirupartigen, filtrierten heißgesättigten Lösung von Calciumjodid in abs. Alkohol fiel bei Zugabe eines Überschusses von Dioxan ein krystalliner Niederschlag aus, der nach kurzem Stehen unter der Lösung abgetrennt und weiter behandelt wurde wie bei 2.

0,5476 g Subst.: 0,0654 g CaO. — 0,2831 g Subst.: 0,2832 g AgJ.  
 $\text{CaJ}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 470,05$  Ber. Ca 8,53 J 54,01  
 Gef. „ 8,535 „ 54,07 Ca : J = 1 : 2,000

Weißes krystallines Pulver, leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol, unlöslich in abs. Äther, Dioxan und Schwefelkohlenstoff.

## II. Strontiumhalide und Dioxan

### 4. Strontiumchlorid

Strontiumchlorid ist sowohl in Dioxan wie in abs. Alkohol praktisch unlöslich. Wurde Strontiumchlorid einige Stunden mit Dioxan unter Rückfluß erhitzt, so ergab die Untersuchung des wie bei 2. isolierten Bodenkörpers, daß keine Bindung von Dioxan stattgefunden hatte.

0,2765 g Subst.: 0,3195 g  $\text{SrSO}_4$ . — 0,2560 g Subst.: 0,4616 g AgCl.  
 $\text{SrCl}_2$  (158,54) Ber. Sr 55,27 Cl 44,73  
 Gef. „ 55,12 „ 44,60 Sr : Cl = 1 : 2,000

### 5. Strontiumbromid

Strontiumbromid ist praktisch unlöslich in Dioxan. Gibt man zu einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung von Strontiumbromid in abs. Alkohol einen Überschuß von Dioxan hinzu, so entsteht sofort eine krystalline Fällung. Diese wurde in üblicher Weise von der Lösung getrennt und getrocknet.

0,4505 g Subst.: 0,1965 g  $\text{SrSO}_4$ . — 0,2497 g Subst.: 0,2226 g AgBr.  
 $\text{SrBr}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 423,58$  Ber. Sr 20,69 Br 37,73  
 Gef. „ 20,81 „ 37,94 Sr : Br = 1 : 1,999

Weißes, schön krystallines Pulver, leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol, unlöslich in abs. Äther, Dioxan und Schwefelkohlenstoff.

### 6. Strontiumjodid

Strontiumjodid ist in Dioxan praktisch unlöslich. Beim Versetzen einer bei Raumtemperatur gesättigten alkoholischen Lösung von Strontiumjodid mit einem Überschuß von Dioxan entsteht sofort eine weiße krystalline Fällung. Diese wurde nach einigem Stehen unter der Lösung wie üblich abgetrennt und getrocknet. Die Substanz muß unmittelbar nach Vertreibung der anhaftenden Lösungsmittel zur Analyse gebracht werden, da sie sich ziemlich rasch unter Bräunung zersetzt.

0,3539 g Subst.: 0,1252 g  $\text{SrSO}_4$ . — 0,2438 g Subst.: 0,2196 g AgJ.  
 $\text{SrJ}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 517,61$  Ber. Sr 16,93 J 49,04  
 Gef. „ 16,88 „ 48,69 Sr : J = 1 : 1,991

Gut ausgebildete weiße Kryställchen, sehr leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol, unlöslich in abs. Äther, Dioxan und Schwefelkohlenstoff.

## III. Bariumhalide und Dioxan

### 7. Bariumchlorid

Bariumchlorid ist unlöslich in Dioxan. Aus alkoholischer Lösung konnte durch Zugabe von Dioxan keine Additionsverbindung erhalten werden. Nach mehrstündigem Kochen von Bariumchlorid mit Dioxan unter Rückfluß erweist sich der Bodenkörper als reines Bariumchlorid.

0,3146 g Subst.: 0,3517 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0,3641 g Subst.: 0,5010 g AgCl.  
 $\text{BaCl}_2$  (208,27) Ber. Ba 65,95 Cl 34,05  
 Gef. „ 65,79 „ 34,04 Ba : Cl = 1 : 2,004

### 8. Bariumbromid

Bariumbromid ist praktisch unlöslich in Dioxan. Aus einer kaltgesättigten alkoholischen Lösung des Bromids erhält man nach Zusatz von überschüssigem Dioxan ein weißes flockiges Fällungsprodukt, das kein Dioxan gebunden enthält. Der nach mehrstündigem Kochen des Bromids mit Dioxan nach dem Erkalten vorliegende Bodenkörper ist reines Bariumbromid:

0,4672 g Subst.: 0,3662 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0,2305 g Subst.: 0,2906 g AgBr.  
 $\text{BaBr}_2$  (297,19) Ber. Ba 46,22 Br 53,78  
 Gef. „ 46,13 „ 53,65 Ba : Br = 1 : 1,999

### 9. Bariumjodid

Bariumjodid ist praktisch unlöslich in Dioxan. Gibt man zu einer kaltgesättigten alkoholischen Lösung von Bariumjodid



einen Überschuß von Dioxan hinzu, so entsteht sofort eine weiße kristalline Fällung. Das Fällungsprodukt blieb einige Zeit unter der Lösung stehen und wurde dann in üblicher Weise abgetrennt und getrocknet, jedoch muß die Substanz vor Licht geschützt werden, da sie sich sonst ziemlich schnell unter Braunfärbung zersetzt.

0,3155 g Subst.: 0,1286 g BaSO<sub>4</sub>. — 0,2300 g Subst.: 0,1906 g AgJ.  
 BaJ<sub>2</sub>.2 (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) = 567,34 Ber. Ba 24,21 J 44,75  
 Gef. „ 23,99 „ 44,79 Ba : J = 1 : 2,020

Gut ausgebildete weiße Kryställchen, leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol, unlöslich in abs. Äther, Dioxan und Schwefelkohlenstoff.

#### IV. Magnesiumhalide und Dioxan

##### 10. Magnesiumchlorid

Wasserfreies Magnesiumchlorid ist praktisch unlöslich in Dioxan. Bei Zugabe von überschüssigem Dioxan zu einer gesättigten Lösung des Chlorids in abs. Alkohol bilden sich allmählich schön ausgebildete Krystalle, die sich nach mehrstündigem Stehen bei Raumtemperatur in reichlicher Menge klar absetzen. Die Krystallmasse wurde unter peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit abgetrennt, mit Dioxan gut ausgewaschen und im trocknen Luftstrom getrocknet.

0,3469 g Subst.: 0,1412 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. — 0,1874 g Subst.: 0,1986 g AgCl.  
 MgCl<sub>2</sub>.2(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) = 271,35 Ber. Mg 8,96 Cl 26,13  
 Gef. „ 8,89 „ 26,215 Mg : Cl = 1 : 2,023

Das Dioxanat bildet weiße, sehr hygroskopische Krystalle, die an der Luft schnell zerfließen; sie sind sehr leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol, unlöslich in Äther, Dioxan und Schwefelkohlenstoff.

##### 11. Magnesiumbromid

Wasserfreies Magnesiumbromid ist praktisch unlöslich in Dioxan.

a) Darstellung des Dioxanats aus den Komponenten. Magnesiumbromid wurde einige Stunden mit siedendem Dioxan erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Bodenkörper unter Feuchtigkeitsausschluß abgetrennt und auf gebranntem Ton im

nur gering evakuierten Exsiccator bis zum Verschwinden des Dioxangeruches getrocknet.

0,4563 g Subst.: 0,1421 g  $Mg_2P_2O_7$ . — 0,2951 g Subst.: 0,3072 g AgBr.  
 $MgBr_2 \cdot 2(C_4H_8O_2) = 360,27$  Ber. Mg 6,75 Br 44,37  
 Gef. „ 6,80 „ 44,30 Mg : Br = 1 : 1,983

b) Darstellung des Dioxanats aus dem Ätherat. Zu einer Suspension von 1,2 g Magnesiumpulver in 30 ccm abs. Äther wurden unter Kühlung tropfenweise 8 g Brom zugegeben. Das abgeschiedene ölige Ätherat wurde von dem überschüssigen Äther getrennt und unter Eiskühlung mit überschüssigem Dioxan geschüttelt, wobei es sofort zu einer kristallinen Masse erstarrte. Diese wurde unter Abschluß von Feuchtigkeit abfiltriert, mit Dioxan ausgewaschen, auf gebranntem Ton abgepreßt und im gering evakuierten Exsiccator bis zum Verschwinden des Dioxangeruches getrocknet.

0,1748, 0,5187 g Subst.: 0,0538, 0,1599 g  $Mg_2P_2O_7$ . — 0,2412, 0,3173 g Subst.: 0,2498, 0,3301 g AgBr.  
 $MgBr_2 \cdot 2(C_4H_8O_2) = 360,27$  Ber. Mg 6,75 Br 44,37  
 Gef. „ 6,72, 6,73 „ 44,07, 44,27  
 Mg : Br = 1 : 1,996

Die beiden Analysen beziehen sich auf zwei Präparate getrennter Darstellung.

Das Dioxanat ist ein weißes kristallines Pulver, das an der Luft zerfließt; sehr leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol. Die Substanz verliert im Vakuum bei Raumtemperatur ziemlich schnell Dioxan; erhitzt zersetzt sie sich bei etwa 150°.

## 12. Magnesiumjodid

Wasserfreies Magnesiumjodid ist praktisch unlöslich in Dioxan.

a) Darstellung des Dioxanats aus den Komponenten. Schüttelt man wasserfreies Magnesiumjodid bei Raumtemperatur kräftig mit Dioxan, so wird die pulvrige Substanz sehr voluminös. Das Produkt wurde unter Feuchtigkeitsabschluß von dem Lösungsmittel getrennt und auf gebranntem Ton im schwach evakuierten Exsiccator bis zum Verschwinden des Dioxangeruches getrocknet.

0,4728 g Subst.: 0,1193 g  $Mg_2P_2O_7$  und 0,4881 g AgJ.  
 $MgJ_2 \cdot 2(C_4H_8O_2) = 454,30$  Ber. Mg 5,35 J 55,88  
 Gef. „ 5,51 „ 55,81 Mg : J = 1 : 1,941

Erhitzt man Magnesiumjodid eine Stunde lang mit siedendem Dioxan, so besitzt der nach dem Erkalten in der beschriebenen Weise abgetrennte Bodenkörper dieselbe Zusammensetzung wie das bei Raumtemperatur erhaltene Produkt.

0,6551 g Subst.: 0,1618 g  $Mg_2P_2O_7$ . — 0,2863 g Subst.: 0,2956 g AgJ.  
 Gef. Mg 5,395      J 55,81      Mg : J = 1 : 1,982

b) Darstellung des Dioxanats aus dem Ätherat. Zu Magnesiumgries fügt man unter abs. Äther soviel Jod hinzu, daß das Magnesium im Überschuß bleibt. Nachdem die von selbst einsetzende Reaktion abgeklungen ist, wird noch solange zum Sieden erhitzt, bis die Lösung vollkommen klar geworden ist. Beim Versetzen der vom überschüssigen Magnesium getrennten Lösung mit überschüssigem Dioxan tritt sofort eine weiße krystalline Fällung ein, die unter Feuchtigkeitsabschluß abfiltriert, mit Dioxan gewaschen und auf gebranntem Ton im gering evakuierten Exsiccator von anhaftendem Dioxan befreit wurde.

0,5517 g Subst.: 0,1353 g  $Mg_2P_2O_7$ . — 0,3024 g Subst.: 0,3123 g AgJ.  
 $MgJ_2 \cdot 2(C_4H_8O_2) = 454,30$       Ber. Mg 5,35      J 55,88  
 Gef. „ 5,36      „ 55,83      Mg : J = 1 : 1,996

Das Dioxanat ist ein weißes krystallines Pulver, das an der Luft zerfließt unter allmählicher Abscheidung von Jod. Sehr leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol. Im Röhrchen erhitzt zersetzt sich die Verbindung bei etwa  $150^{\circ}$ .

## V. Zinkhalide und Dioxan

### 13. Zinkchlorid

Aus einer in der Siedehitze gesättigten Lösung von Zinkchlorid in Dioxan krystallisieren beim Erkalten farblose Krystalle aus. Diese wurden nach dem Absetzen unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert und auf gebranntem Ton im Vakuum getrocknet.

0,4164 g Subst.: 0,2031 g  $Zn_2P_2O_7$ . — 0,2095 g Subst.: 0,1918 g AgCl.  
 $ZnCl_2 \cdot 2(C_4H_8O_2) = 312,41$       Ber. Zn 20,93      Cl 22,70  
 Gef. „ 20,92      „ 22,65      Zn : Cl = 1 : 1,996

Farblose, prismenförmige, sehr hygroskopische Krystalle, in Wasser und abs. Alkohol sehr leicht löslich, löslich in heißem Dioxan, unlöslich in abs. Äther und Schwefelkohlenstoff.

## 14. Zinkbromid

Aus einer bei Siedehitze gesättigten Lösung von Zinkbromid in Dioxan erhält man beim Erkalten lange farblose Nadeln. Diese wurden durch Dekantieren von der Mutterlauge getrennt, auf gebrannten Ton gebracht und vor der Analyse zwei Stunden im nicht evakuierten Exsiccator ( $P_2O_5$ ) belassen.

0,4903 g Subst.: 0,1866 g  $Zn_2P_2O_7$ . — 0,3460 g Subst.: 0,3241 g AgBr.  
 $ZnBr_2 \cdot 2(C_4H_8O_2) = 401,33$  Ber. Zn 16,29 Br 39,83  
 Gef. „ 16,33 „ 39,86 Zn : Br = 1 : 1,997

Die Verbindung verliert leicht Dioxan, ist sehr hygroskopisch, sehr leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol, löslich in heißem Dioxan, unlöslich in abs. Äther und Schwefelkohlenstoff.

## 15. Zinkjodid

Schüttelt man feingepulvertes Zinkjodid bei Raumtemperatur mit Dioxan, so wird es unter schwacher Erwärmung voluminös. Nach dem Abfiltrieren unter peinlichem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit wurde das Produkt bis zum Verschwinden des Dioxangeruches im nicht evakuierten Exsiccator auf gebranntem Ton belassen.

0,6674 g Subst.: 0,2047 g  $Zn_2P_2O_7$ . — 0,3542 g Subst.: 0,3354 g AgJ.  
 $ZnJ_2 \cdot 2(C_4H_8O_2) = 495,36$  Ber. Zn 13,20 J 51,22  
 Gef. „ 13,16 „ 51,19 Zn : J = 1 : 2,004

Weißes krystallines Pulver, wenig beständig und sehr hygroskopisch, sehr leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol, fast unlöslich in siedendem Dioxan, unlöslich in abs. Äther und Schwefelkohlenstoff. Beim Erhitzen im geschlossenen Röhrchen zersetzt sich die Verbindung bei etwa 75—80°.

## VI. Cadmiumhalide und Dioxan

## 16. Cadmiumchlorid

Cadmiumchlorid ist praktisch unlöslich in Dioxan.

Bei Zugabe eines Überschusses von Dioxan zu einer gesättigten Lösung von Cadmiumchlorid in abs. Alkohol tritt sofort eine weiße krystalline Fällung auf. Nach dem Abtrennen von der Mutterlauge und Auswaschen mit Dioxan wurde das Produkt auf gebranntem Ton abgepreßt und im Vakuum-exsiccator getrocknet.

0,3500 g Subst.: 0,2689 g  $\text{CdSO}_4$ . — 0,2386 g Subst.: 0,2518 g  $\text{AgCl}$ .  
 $\text{CdCl}_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 271,38$  Ber. Cd 41,42 Cl 26,13  
 Gef. „ 41,43 „ 26,11 Cd : Cl = 1 : 1,998

Weißes krystallines Pulver, leicht löslich in Wasser und in warmem Alkohol, unlöslich in abs. Äther, Dioxan und Schwefelkohlenstoff.

### 17. Cadmiumbromid

Cadmiumbromid ist in Dioxan praktisch unlöslich. Beim Versetzen einer filtrierten heißgesättigten Lösung von Cadmiumbromid in abs. Alkohol erhält man sofort eine krystalline Fällung. Diese wurde nach dem Absetzen abfiltriert, auf gebrannten Ton gebracht und im Vakuumexsiccator getrocknet.

0,3547 g Subst.: 0,2059 g  $\text{CdSO}_4$ . — 0,2969 g Subst.: 0,3101 g  $\text{AgBr}$ .  
 $\text{CdBr}_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 360,30$  Ber. Cd 31,20 Br 44,36  
 Gef. „ 31,30 „ 44,45 Cd : Br = 1 : 1,998

Ziemlich beständige farblose Kryställchen, löslich in Wasser und abs. Alkohol, unlöslich in abs. Äther, Dioxan und Schwefelkohlenstoff. Beim Erhitzen im Röhrchen erfolgt Zersetzung bei etwa  $200^\circ$ .

### 18. Cadmiumjodid

Bei Zusatz von überschüssigem Dioxan zu einer gesättigten alkoholischen Lösung des Jodids entsteht sofort eine weiße krystalline Fällung. Diese wurde abgetrennt, mit Dioxan ausgewaschen, auf gebranntem Ton abgepreßt und im Vakuum getrocknet.

0,3948 g Subst.: 0,1807 g  $\text{CdSO}_4$ . — 0,3185 g Subst.: 0,3290 g  $\text{AgJ}$ .  
 $\text{CdJ}_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 454,33$  Ber. Cd 24,74 J 55,88  
 Gef. „ 24,68 „ 55,84 Cd : J = 1 : 2,004

Weißer ziemlich beständige Krystalle, die sich beim Erhitzen im Röhrchen bei etwa  $175$ — $180^\circ$  zersetzen. Bei Raumtemperatur leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol, nicht löslich in abs. Äther und Schwefelkohlenstoff.

## VII. Quecksilber(II)halide und Dioxan

### 19. Quecksilber(II)chlorid

Beim Abkühlen einer in der Siedehitze gesättigten filtrierten Lösung von Quecksilberchlorid in Dioxan krystallisieren feine

weiße Nadeln aus. Diese können ohne besondere Vorsichtsmaßregeln abgetrennt und im Vakuum getrocknet werden.

0,3542 g Subst.: 0,2295 g HgS. — 0,4353 g Subst.: 0,3459 g AgCl.  
 $\text{HgCl}_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 359,58$  Ber. Hg 55,79 Cl 19,72  
 Gef. „ 55,87 „ 19,66 Hg:Cl = 1:1,991

Weißer Nadeln, die sich beim Erwärmen im Röhrchen bei etwa 160—165° zersetzen; löslich in Wasser, warmem abs. Alkohol und Dioxan, wenig löslich in siedendem Äther, unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

## 20. Quecksilber(II)bromid

Aus einer in der Siedehitze gesättigten filtrierten Lösung von Quecksilberbromid in Dioxan krystallisieren beim Abkühlen feine farblose Nadeln aus. Diese wurden nach dem Abtrennen auf Ton abgepreßt und i. V. getrocknet.

0,3645 g Subst.: 0,1894 g HgS. — 0,3205 g Subst.: 0,2679 g AgBr.  
 $\text{HgBr}_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 448,50$  Ber. Hg 44,73 Br 35,64  
 Gef. „ 44,80 „ 35,57 Hg:Br = 1:1,993

Farblose Nadeln, löslich in der Wärme in Wasser, abs. Alkohol und Dioxan, unlöslich in abs. Äther und Schwefelkohlenstoff.

## 21. Quecksilber(II)jodid

Quecksilberjodid löst sich in Dioxan zu einer farblosen Lösung. Aus einer in der Siedehitze gesättigten, filtrierten Lösung krystallisieren beim Erkalten große und breite farblose Nadeln aus. Nach dem Abtrennen von der Mutterlauge wurden diese auf gebranntem Ton abgepreßt und in einem braunen Exsiccator i. V. getrocknet.

0,3261 g Subst.: 0,1400 g HgS. — 0,3751 g Subst.: 0,3241 g AgJ.  
 $\text{HgJ}_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 542,53$  Ber. Hg 36,98 J 46,79  
 Gef. „ 37,02 „ 46,71 Hg:J = 1:1,994

Farblose flache Nadeln, die sich bei etwa 90° zersetzen. An der Luft und im Licht färben sich die Krystalle schnell rot. Kaum löslich in kochendem Wasser, unlöslich in abs. Alkohol, abs. Äther und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Natriumsulfidlösung und heißem Dioxan.

## 22. Quecksilber(II)cyanid

Quecksilbercyanid löst sich ziemlich leicht in heißem Dioxan. Aus einer bei Siedehitze gesättigten Lösung scheiden sich beim Erkalten gut ausgebildete farblose Krystalle ab. Diese wurden nach dem Abtrennen von der Mutterlauge mit Dioxan ausgewaschen, auf gebranntem Ton abgepreßt und im nicht evakuierten Exsiccator 1 Stunde lang getrocknet.

0,3027 g Subst.: 0,1639 g HgS. — 0,3671 g Subst.: 0,2308 g AgCN.  
— 0,3889 g Subst. gaben einen Gewichtsverlust (21°) von 0,1613 g.

Hg(CN)<sub>2</sub> · 2(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) = 428,75 Ber. Hg 46,79 CN 12,13 (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) 41,08  
Gef. „ 46,69 „ 12,21 „ 41,47

Hg:CN:(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) = 1:2,017:2,023

Die Verbindung ist sehr unbeständig und verwittert an der Luft schnell. Hierbei wird in kurzer Zeit 1 Mol Dioxan abgegeben, während die Verbindung Hg(CN)<sub>2</sub> · 1(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) wesentlich beständiger ist. 0,3889 g Substanz, in dünner Schicht ausgebreitet, verloren an der Luft bei 21° in 8½ Stunden 20,57%, entsprechend 1 Mol Dioxan, während zur Abgabe des zweiten Moleküls Dioxan (20,90%) weitere 110 Stunden erforderlich waren. Die Gewichtsabnahme betrug: nach 13 Minuten 0,93%, nach 28 Minuten 1,57%, nach 46 Minuten 2,03%, nach 78 Minuten 3,27%, nach 120 Minuten 4,81%; den weiteren Verlauf zeigt Fig. 1.

## 23. Quecksilber(II)rhodanid

Quecksilberrhodanid ist viel schwerer löslich in Dioxan als das Cyanid. Beim Abkühlen einer bei Siedehitze gesättigten filtrierten Lösung des Rhodanids in Dioxan auf Raumtemperatur scheiden sich aus der Lösung kleine balkenförmige, farblose Krystalle aus. Diese wurden von der Mutterlauge getrennt, mit Dioxan ausgewaschen und etwa 1 Stunde im nicht evakuierten Exsiccator getrocknet.

0,1337 g Subst.: 0,0767 g HgS. — 0,1558 g Subst.: 0,1812 g BaSO<sub>4</sub>.

Hg(CNS)<sub>2</sub> · 1(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) = 404,81 Ber. Hg 49,56 CNS 28,69  
Gef. „ 49,46 „ 28,93

Hg: CNS = 1:2,021

Farblose Krystalle, die an der Luft langsam verwittern unter Abgabe von Dioxan.

## VIII. Kupfer(II)halide und Dioxan

## 24. Kupfer(II)chlorid

Wasserfreies Kupferchlorid, dargestellt aus dem Hydrat durch Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom bei  $180^{\circ}$  <sup>1)</sup>, ist in Dioxan nicht löslich. Bei Zugabe von 5 g Dioxan zu einer Lösung von 1,6 g Kupferchlorid in 4,5 g abs. Alkohol von Raumtemperatur schied sich aus der dunkelgrünen Lösung sofort ein feinkrystallines rotbraunes Pulver aus, während die Lösung eine hellgrüne Farbe annahm. Das Produkt wurde unter Abschluß von Feuchtigkeit abgetrennt, mit Dioxan ausgewaschen, auf gebranntem Ton abgepreßt und 2 Stunden im nicht evakuierten Exsiccator getrocknet.

0,1975 g Subst.: 0,0710 g CuO, 0,2556 g AgCl.

$\text{CuCl}_2 \cdot 1 (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 222,54$  Ber. Cu 28,57 Cl 31,87

Gef. „ 28,72 „ 32,01 Cu:Cl = 1:1,998

Das Dioxanat ist ziemlich unbeständig; im geringen Vakuum verliert es rasch Dioxan und gibt auch im nicht evakuierten Exsiccator allmählich Dioxan ab. Zerfließt an der Luft, leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol; unlöslich in Dioxan, selbst in der Hitze.

## 25. Kupfer(II)bromid

Wasserfreies Kupferbromid, dargestellt<sup>2)</sup> durch Erhitzen des Hydrates im Bromwasserstoffstrom auf  $200^{\circ}$ , ist unlöslich in Dioxan. Beim Versetzen einer bei Raumtemperatur gesättigten alkoholischen Lösung des Bromids mit dem gleichen Volumen Dioxan fallen aus der tiefbraunen Lösung bald kleine schwarze Krystalle aus. Diese wurden unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit abfiltriert, mit Dioxan ausgewaschen und auf gebranntem Ton kurz im nicht evakuierten Exsiccator getrocknet.

0,6380 g Subst.: 0,1644 g CuO, 0,7728 g AgBr.

$\text{CuBr}_2 \cdot 1 (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 311,46$  Ber. Cu 20,41 Br 51,32

Gef. „ 20,59 „ 51,55 Cu:Br = 1:1,992

<sup>1)</sup> P. Sabatier, Bull. Soc. chim. France [3] 13, 600 (1895); Chem. Zentralbl. 1895, II, 151; H. C. Jones u. W. R. Veazey, Ztschr. physik. Chem. 61, 654 (1908).

<sup>2)</sup> P. Sabatier, Compt. rend. 118, 980 (1894); Chem. Zentralbl. 1894, I, 1075.



Schwarze, recht unbeständige Kryställchen, die rasch verwitern unter Abgabe von Dioxan. Zerfließlich an der Luft, leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol, unlöslich in Dioxan.

### IX. Zinn(II)halide und Dioxan

#### 26. Zinn(II)chlorid

Bei Zugabe von Dioxan zu einer gesättigten Lösung von entwässertem, frisch destilliertem Zinn(II)chlorid in abs. Alkohol bildet sich sofort ein schön krystalliner Niederschlag. Die Krystallmasse wurde unter Feuchtigkeitsabschluß abgetrennt, mit Dioxan ausgewaschen, auf gebranntem Ton abgepreßt und im Exsiccator getrocknet.

0,3144 g Subst.: 0,1708 g  $\text{SnO}_2$ , 0,3236 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{SnCl}_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 277,67$  Ber. Sn 42,75 Cl 25,54  
Gef. „ 42,79 „ 25,46 Sn:Cl = 1:1,992

Farblose, recht beständige Kryställchen, die erst nach längerer Zeit Verwitterung zeigen. Zerfließlich an der Luft, sehr leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol.

#### 27. Zinn(II)bromid

Aus einer gesättigten alkoholischen Lösung von Zinn(II)-bromid, bereitet aus dem Metall und Bromwasserstoffgas, entstehen nach Zugabe von Dioxan schöne farblose Krystalle. Diese wurden behandelt wie bei 26. beschrieben.

0,3484 g Subst.: 0,1435 g  $\text{SnO}_2$ , 0,3581 g  $\text{AgBr}$ .

$\text{SnBr}_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 366,59$  Ber. Sn 32,38 Br 43,60  
Gef. „ 32,44 „ 43,74 Sn:Br = 1:2,003

Das Dioxanat ist unter Abschluß von Feuchtigkeit vollkommen beständig, zerfließt an der Luft und löst sich leicht in Wasser und abs. Alkohol.

### X. Mangan(II)halide und Dioxan

#### 28. Mangan(II)chlorid

Wasserfreies Manganchlorid, erhalten durch Erhitzen von Mangancarbonat im Chlorwasserstoffstrom auf schwache Rotglut<sup>1)</sup>, ist unlöslich in Dioxan. Durch Versetzen einer bei

<sup>1)</sup> Bayer, dies. Journ. [2] 5, 443 (1872).

Raumtemperatur gesättigten alkoholischen Lösung des Chlorids mit dem doppelten Volumen von Dioxan entstehen bald farblose Krystalle. Diese wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit von der Mutterlauge getrennt, mit Dioxan ausgewaschen und auf gebranntem Ton im nicht evakuierten Exsiccator getrocknet.

0,1578 g Subst.: 0,1108 g  $\text{MnSO}_4$ . — 0,1259 g Subst.: 0,1677 g  $\text{AgCl}$ .  
 $\text{MnCl}_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 213,90$  Ber. Mn 25,68 Cl 33,15  
 Gef. „ 25,54 „ 32,95 Mn:Cl = 1:1,999

Das Dioxanat ist recht beständig, es zeigt nach 1-tägigem Aufbewahren im Exsiccator noch dieselbe Zusammensetzung. Auch an der Luft zerfließt es erst nach einiger Zeit. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

### 29. Mangan(II)bromid

Wasserfreies Manganbromid, dargestellt durch Erhitzen von Carbonat im Bromwasserstoffstrom bei schwacher Rotglut<sup>1)</sup>, ist nur spurenweise in Dioxan löslich. Aus einer gesättigten alkoholischen Lösung setzen sich nach Zugabe des doppelten Volumens Dioxan nach einiger Zeit an den Wandungen des Gefäßes farblose Krystalle an. Diese wurden nach dem Abtrennen von der Mutterlauge mit Dioxan ausgewaschen und auf gebranntem Ton im Exsiccator getrocknet.

0,3625 g Subst. gaben 0,1624 g Gewichtsverlust und 0,1390 g  $\text{MnSO}_4$ .  
 — 0,1916 g Subst.: 0,1831 g  $\text{AgBr}$ .  
 $\text{MnBr}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 390,88$  Ber. Mn 14,05 Br 40,89  $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$  45,06  
 Gef. „ 13,95 „ 40,67 „ 44,80  
 Mn : Br :  $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 1:2,004:2,003$

Farblose, recht beständige Kryställchen, die bei Abschluß von Feuchtigkeit nach mehreren Tagen noch keine Anzeichen von Verwitterung zeigen; nach 24-stündigem Aufbewahren besitzt die Substanz noch dieselbe Zusammensetzung. An der Luft zerfließen die Krystalle dagegen bereits nach wenigen Minuten. Zur Entfernung des Dioxans wurde die Substanz in einem Porzellantiegel im Luftbad bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol, kaum löslich in Dioxan, unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

<sup>1)</sup> Vgl. Anm. 1, S. 46.

## 30. Mangan(II)jodid

Wasserfreies Manganjodid, bereitet aus den Elementen unter abs. Äther<sup>1)</sup>, ist unlöslich in Dioxan. Nach Zugabe von Dioxan zu einer gesättigten alkoholischen Lösung des Jodids schieden sich kleine farblose Krystalle aus. Diese wurden unter Abschluß von Luftfeuchtigkeit abgetrennt, mit Dioxan ausgewaschen und auf gebranntem Ton im Exsiccator mehrere Stunden getrocknet.

0,4575 g Subst.: 0,1419 g  $\text{MnSO}_4$ . — 0,3132 g Subst.: 0,3026 g AgJ.  
 $\text{MnJ}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 484,91$  Ber. Mn 11,33 J 52,35  
 Gef. „ 11,28 „ 52,23 Mn:J = 1:2,004

Farblose Kryställchen, unter Feuchtigkeitsabschluß recht beständig, äußerst hygroskopisch, zerfließen an der Luft innerhalb weniger Minuten. Bei längerem Aufbewahren färbt sich die Substanz braun. Leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol, unlöslich in Dioxan.

## XI. Eisen(II)halide und Dioxan

## 31. Eisen(II)chlorid

Wasserfreies, sublimiertes Eisen(II)chlorid<sup>2)</sup> ist praktisch unlöslich in Dioxan. Aus einer unter Durchleiten von Kohlendioxyd bereiteten, bei Siedehitze gesättigten und filtrierten alkoholischen Lösung des Chlorids schied sich bei Zugabe von überschüssigem Dioxan sofort ein farbloses krystallines Pulver ab (A).

Aus einer unter denselben Vorsichtsmaßnahmen bei Raumtemperatur bereiteten nicht gesättigten alkoholischen Lösung des Chlorids wurden nach Vermischen mit dem doppelten Volumen Dioxan beim langsamen Einengen unter vermindertem Druck kleine farblose Krystalle gewonnen (B).

In beiden Fällen wurde das Reaktionsprodukt unter Ausschluß von Feuchtigkeit abgetrennt, mit Dioxan ausgewaschen und auf gebranntem Ton im mit Kohlendioxyd gefüllten Exsiccator 24 Stunden getrocknet.

<sup>1)</sup> F. Ducelliez, Bull. Soc. chim. France [4] **13**, 815 (1913); Chem. Zentralbl. **1913**, II, 1554.

<sup>2)</sup> Dargestellt nach W. Biltz u. E. Birk, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. **134**, 131 (1924).

A. 0,3109 g Subst.: 0,0825 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0,1661 g Subst.: 0,1578 g AgCl.

B. 0,1044 g Subst.: 0,0276 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,0994 g AgCl.

$\text{FeCl}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 302,87$  Ber. Fe 18,44 Cl 23,41  
 Gef. „ 18,56, 18,49 „ 23,50, 23,55  
 Fe : Cl = 1 : 1,994 (2,006)

Das Dioxanat ist unter Luftabschluß recht beständig, an der Luft zersetzt es sich schnell und zerfließt. Leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol, unlöslich in Dioxan und Schwefelkohlenstoff.

### 32. Eisen(II)bromid

Wasserfreies sublimiertes Eisen(II)bromid<sup>1)</sup> ist unlöslich in Dioxan.

Aus einer wie bei 31. bereiteten gesättigten alkoholischen Lösung des Bromids schied sich bei Zugabe von Dioxan sofort ein gelbbraunes Krystallpulver aus (A).

Aus einer nicht gesättigten, mit dem doppelten Volumen Dioxan versetzten alkoholischen Lösung setzten sich beim Eindunsten unter vermindertem Druck bei Raumtemperatur an den Gefäßwandungen rotbraune Krystalle an (B).

In beiden Fällen wurde das Reaktionsprodukt unter Feuchtigkeitsabschluß abgetrennt, mit Dioxan ausgewaschen und im mit Kohlendioxyd gefüllten Exsiccator 24 Stunden getrocknet.

A. 0,5086 g Subst.: 0,1029 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0,1162 g Subst.: 0,1112 g AgBr.

B. 0,2019 g Subst.: 0,1941 g AgBr.

$\text{FeBr}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 391,79$  Ber. Fe 14,25 Br 40,80  
 Gef. „ 14,15 „ 40,72, 40,91  
 Fe : Br = 1 : 2,011

Das Dioxanat ist unter Abschluß von Luft recht beständig, an der Luft zersetzt es sich jedoch rasch unter Zerfließen. Leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol, unlöslich in Dioxan und Schwefelkohlenstoff.

### 33. Eisen(II)jodid

Wasserfreies Eisen(II)jodid<sup>2)</sup> ist unlöslich in Dioxan. Eine bei Raumtemperatur unter Durchleiten von Kohlendioxyd hergestellte gesättigte und filtrierte Lösung des Jodids wurde mit

<sup>1)</sup> A. Scheufelen, Ann. Chem. **231**, 156 (1885). — W. Biltz u. E. Birk, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. **134**, 131 (1924).

<sup>2)</sup> J. A. Wanklyn u. L. Carius, Ann. Chem. **120**, 70 (1861).

dem gleichen Volumen Dioxan versetzt. Beim Einengen bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck schieden sich blaßgelb gefärbte Krystalle aus. Diese wurden unter Abschluß von Luftfeuchtigkeit abgetrennt, mit Dioxan ausgewaschen und auf gebranntem Ton 3 Stunden im mit Kohlendioxyd gefüllten Exsiccator getrocknet.

1,0415 g Subst.: 0,1689 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0,2778 g Subst.: 0,2681 g AgJ.  
 $\text{FeJ}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 485,82$  Ber. Fe 11,49 J 52,25  
 Gef. „ 11,34 „ 52,17 Fe:J = 1:2,024

Das Dioxanat ist sehr hygroskopisch, leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol, unlöslich selbst in siedendem Dioxan. Beim Aufbewahren zersetzt es sich allmählich unter Braunfärbung.

## XII. Kobalt(II)halide und Dioxan

### 34. Kobalt(II)chlorid

Wasserfreies sublimiertes Kobaltchlorid ist unlöslich in Dioxan. Aus einer gesättigten alkoholischen Lösung des Chlorids, der das  $1\frac{1}{2}$ -fache Volumen Dioxan zugegeben wurde, schieden sich nach mehrstündigem Stehen wohlausgebildete blaue Krystalle aus. Diese wurden unter Abschluß von Feuchtigkeit abgetrennt, mit Dioxan ausgewaschen und auf gebranntem Ton im evakuierten Exsiccator getrocknet. Aus der bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck eingeengten Mutterlauge kann ein weiterer Anteil derselben Krystalle gewonnen werden.

0,1882 g Subst.: 0,1301 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0,3563 g Subst.: 0,4671 g AgCl.  
 $\text{CoCl}_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 217,91$  Ber. Co 27,05 Cl 32,54  
 Gef. „ 27,00 „ 32,43 Co:Cl = 1:1,997

Das Dioxanat ist sehr beständig; nach 16-stündigem Erhitzen einer Probe auf  $70^\circ$  unter einem Druck von 20 mm Hg ergab sich ein Gewichtsverlust von nur  $1,3\%$  (ber. für 1 Dioxan =  $40,41\%$ ). Löslich in Wasser und abs. Alkohol, unlöslich in Dioxan.

### 35. Kobalt(II)bromid

Wasserfreies sublimiertes Kobaltbromid<sup>1)</sup> ist fast unlöslich in Dioxan.

<sup>1)</sup> Th. W. Richards u. G. P. Baxter, Ztschr. anorg. Chem. 16, 365 (1897); 21, 250 (1899).

a) Darstellung des Dioxanats aus den Komponenten. 0,5 g Kobaltbromid wurden mehrere Stunden mit 20 ccm siedenden Dioxans erhitzt. Dabei nahm die Lösung eine ganz schwach blaue Farbe an; sie enthielt aber nur Spuren gelösten Bromids. Nach dem Abkühlen wurde der Bodenkörper abgetrennt und auf gebranntem Ton im Vakuum getrocknet.

0,1714 g Subst.: 0,1688 g AgBr.

Gef. Br 40,67

b) Darstellung des Dioxanats aus alkoholischer Lösung. Aus einer bei Raumtemperatur gesättigten alkoholischen Lösung des Bromids scheiden sich nach Zugabe des doppelten Volumens Dioxan allmählich blaue Krystalle aus. Diese wurden nach dem Abtrennen mit Dioxan ausgewaschen und auf gebranntem Ton im evakuierten Exsiccator getrocknet.

0,1000 g Subst.: 0,0894 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0,1891 g Subst.: 0,1794 g AgBr.  
 $\text{CoBr}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2) = 394,89$  Ber. Co 14,93 Br 40,47  
 Gef. „ 14,98 „ 40,37 Co : Br = 1 : 1,988

Es hat sich in beiden Fällen ein Dioxanat gleicher Zusammensetzung gebildet.

Das Dioxanat ist bei Ausschluß von Feuchtigkeit beständig, an der Luft zerfließt es allmählich. Löslich in Wasser und abs. Alkohol, praktisch unlöslich in Dioxan.

### 36. Kobalt(II)jodid

Wasserfreies Kobaltjodid<sup>1)</sup> löst sich schon bei Raumtemperatur ziemlich leicht in Dioxan zu einer dunkelgrünen Lösung.

a) Kobaltjodid-dioxanat(1:4). Aus einer in der Wärme bereiteten Lösung von 0,5 g Kobaltjodid in 3 g Dioxan schieden sich nach einigen Stunden auf dem Boden des Gefäßes grün gefärbte Krystalle ab; nach weiteren etwa 15 Stunden waren auf dieser grünen Krystallschicht kräftige balkenförmige Krystalle von violetter Farbe auskrystallisiert.

Zur Reingewinnung der violetten Krystalle wurde zu einer Lösung von 0,8 g Kobaltjodid in 10 g Dioxan bei Raumtemperatur einer dieser violetten Krystalle hinzugefügt. Nach mehrtägigem Stehen hatte sich eine größere Krystallschicht gebildet,

<sup>1)</sup> W. Biltz u. E. Birk, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. 127, 35 (1923).

die nur aus violetten Krystallen bestand. Nach dem Abtrennen und vorsichtigen Auswaschen mit Dioxan wurden die Krystalle auf gebranntem Ton eine halbe Stunde lang im nicht evakuierten Exsiccator getrocknet.

0,3897 g Subst.: 0,0913 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0,3679, 0,3596 g Subst.: 0,2618, 0,2558 g AgJ.

$\text{CoJ}_2 \cdot 4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 665,04$  Ber. Co 8,86 J 38,17  
Gef. „ 8,91 „ 38,47, 38,45 Co:J = 1:2,004

Violette, balkenförmige Krystalle. Das Dioxanat ist unbeständig; beim Aufbewahren in einem Exsiccator verwittern die violetten Krystalle zu einem hellgrünen krystallinen Pulver, das identisch ist mit dem unter b) beschriebenen Dioxanat der Zusammensetzung  $\text{CoJ}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ .

0,2292 g Subst.: 0,0732 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0,2157 g Subst.: 0,2061 g AgJ.

Ber. Co 12,06 J 51,92

Gef. „ 12,14 „ 51,65 Co:J = 1:1,976

Die Verbindung ist löslich in Wasser, abs. Alkohol und Dioxan.

b) Kobaltjodid-Dioxanat(1:2). Aus einer in der Hitze bereiteten Lösung von 0,4 g Kobaltjodid in 0,9 g Dioxan schieden sich beim Abkühlen sofort wohlausgebildete Krystalle von grüner Farbe aus. Diese wurden nach dem Abtrennen und Auswaschen mit Dioxan auf gebranntem Ton im Vakuum getrocknet.

0,4126 g Subst.: 0,1322 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0,2054 g Subst.: 0,1971 g AgJ.

$\text{CoJ}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 488,92$  Ber. Co 12,06 J 51,92

Gef. „ 12,18 „ 51,87 Co:J = 1:1,978

Grüngefärbte Krystalle, die sich auch nach mehrtägigem Aufbewahren als völlig beständig erweisen.

### XIII. Nickelhalide und Dioxan

#### 37. Nickelchlorid

Wasserfreies sublimiertes Nickelchlorid ist praktisch unlöslich in Dioxan. Aus einer in der Siedehitze bereiteten gesättigten Lösung des Chlorids in abs. Methylalkohol schieden sich nach Zugabe des doppelten Volumens Dioxan im Verlaufe mehrerer Stunden allmählich gelborange gefärbte Krystalle aus. Diese wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit von der Mutterlauge getrennt, mit Dioxan ausgewaschen, rasch zwischen zwei

Platten gebrannten Tons scharf abgepreßt und kurz in einem nicht evakuierten Exsiccator, in dem sich ein offenes Schälchen mit Dioxan befand, belassen.

0,2668 g Subst.: 0,2498 g Ni-dimethylglyoxim. — 0,2882 g Subst.: 0,2693 g AgCl.

$\text{NiCl}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 305,72$  Ber. Ni 19,20 Cl 23,20  
Gef. „ 19,02 „ 23,12 Ni:Cl = 1:2,012

Krystalle von gelboranger Farbe, sehr unbeständig, verlieren sehr schnell Dioxan und sind sehr feuchtigkeitsempfindlich. Leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, unlöslich in Dioxan.

### 38. Nickelbromid

Wasserfreies sublimiertes Nickelbromid ist praktisch unlöslich in Dioxan. Aus einer bei Siedetemperatur gesättigten Lösung des Bromids in abs. Methylalkohol scheidet sich nach Zugabe von Dioxan sofort ein hell-gelbgrünes krystallines Pulver aus; aus einer nicht gesättigten Lösung krystallisieren im Verlaufe mehrerer Stunden allmählich schön ausgebildete gelbgrüne Krystalle aus. Diese wurden nach dem Abtrennen und Auswaschen mit Dioxan auf gebranntem Ton 24 Stunden im Exsiccator getrocknet.

0,2067 g Subst.: 0,1517 g Ni-dimethylglyoxim. — 0,1055 g Subst.: 0,1006 g AgBr.

$\text{NiBr}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 394,64$  Ber. Ni 14,87 Br 40,50  
Gef. „ 14,91 „ 40,58 Ni:Br = 1:1,999

Gelblich grüne Krystalle, die recht beständig sind. Löslich in Wasser, schwerer in Methylalkohol, unlöslich in Dioxan.

### 39. Nickeljodid

Wasserfreies Nickeljodid, dargestellt durch Abbau von Hexamminnickeljodid bei 230° und 18 mm Hg<sup>1)</sup>, ist unlöslich in Dioxan.

Eine bei Raumtemperatur gesättigte alkoholische Lösung des Jodids wurde mit dem 1 $\frac{1}{2}$ -fachen Volumen Dioxan vermischt; beim Eindunsten der Lösung unter vermindertem Druck bei Raumtemperatur setzten sich an den Wänden des Gefäßes wohlausgebildete Krystalle von rotoranger Farbe an (A). Gibt

<sup>1)</sup> W. Biltz u. B. Fetkenheuer, Ztschr. anorg. Chem. **83**, 163 (1913).



man dagegen zu einer gesättigten alkoholischen Lösung des Jodids soviel Dioxan hinzu, bis eine reichliche Krystallauscheidung eingetreten ist, so erhält man ein krystallines Pulver von gelboranger Farbe (B). Beide Produkte besitzen dieselbe Zusammensetzung. In beiden Fällen wurde das Reaktionsprodukt unter Ausschluß von Feuchtigkeit abgetrennt, mit Dioxan ausgewaschen und auf gebranntem Ton im Vakuum getrocknet.

A. 0,3887 g Subst.: 0,2282 g Ni-dimethylglyoxim. -- 0,0661 g Subst.: 0,0632 g AgJ. -- B. 0,2856 g Subst.: 0,2741 g AgJ.

$\text{NiJ}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 488,67$	Ber. Ni 12,01	J 51,95
	Gef. „ 11,93	„ 51,68, 51,88 (B)
	Ni : J = 1 : 2,003	

Unter Abschluß von Luftfeuchtigkeit ist das Dioxanat vollkommen beständig, an der Luft zerfließt es dagegen in wenigen Minuten. Löslich in Wasser und abs. Alkohol, unlöslich in Dioxan.

São Paulo-Brasilien, 27. Februar 1937.