

# Zur Kenntnis des Jodbromids I. Geschmolzenes Jodbromid als ionisierendes Lösungsmittel.

Von  
V. Gutmann.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule in Wien<sup>1</sup>.

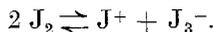
Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 10. Okt. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Okt. 1950.)

## I. Allgemeines.

Neben dem Wasser sind zahlreiche andere ionisierende Lösungsmittel bekannt, in denen Umsetzungen zwischen Ionen der in ihnen gelösten Stoffe erfolgen können. Die formale Analogie dieser Reaktionen mit in Wasser erfolgenden Ionenreaktionen läßt auch diese als Neutralisations- bzw. Solvolysereaktionen unter Beteiligung des Lösungsmittels auffassen. Das Lösungsmittel ist insofern daran beteiligt, als durch die Bildung der nur wenig dissoziierten Lösungsmittelmoleküle bei Neutralisationsreaktionen eine Ionenverminderung, bei Solvolysereaktionen hingegen durch die Bildung stärker ionisierter Stoffe allgemein eine Ionenvermehrung in der Lösung erfolgt.

Die Untersuchungen von *Jander* und *Bandlow*<sup>2</sup> erbrachten den Nachweis, daß auch geschmolzenes Jod ein ionisierendes Lösungsmittel ist, in dem Jodchlorid und Jodbromid als Säuren, Metalljodide, die zur Trijodidbildung befähigt sind, hingegen als Basen fungieren. Die Eigendissoziation wird durch die folgende Gleichung wiedergegeben:



<sup>1</sup> Der Großteil der experimentellen Arbeit wurde in der Anorganischen Abteilung des University Chemical Laboratory, Cambridge (England), ausgeführt, dessen Vorstand, Herrn Prof. *H. J. Emeléus*, F. R. S., ich meinen verbindlichsten Dank für die Förderung der Arbeit zum Ausdruck bringe. Dem British Council danke ich für die Verleihung eines Forschungstipendiums.

<sup>2</sup> *G. Jander* und *K. H. Bandlow*, Z. physik. Chem., Abt. A **191**, 321 (1943)

Vor kurzem konnte gezeigt werden, daß Ionenreaktionen in Bromtrifluorid<sup>3</sup> und Jodpentafluorid<sup>4</sup> möglich sind, die zur Herstellung komplexer Fluoride präparativ gut verwertbar sind. Die Arbeiten wurden auf das Jodmonochlorid ausgedehnt und die für nichtwäßrige ionisierende Lösungsmittel charakteristischen Eigenschaften auch in diesem Solvens nachgewiesen<sup>5</sup>.

Jodbromid steht in seinen physikalischen Eigenschaften deutlich zwischen Jod und Jodmonochlorid, wie Tabelle 1 zeigt, und es war daher von Interesse, einige Untersuchungen in diesem Lösungsmittel anzustellen.

Tabelle 1. Gegenüberstellung einiger physikalischer Daten von Jod, Jodbromid und Jodmonochlorid.

	Jod	Jodbromid	Jodmonochlorid
Schmp. ....	113—114°	41°	27,2°
Sdp. ....	183—185°	119°	100—102°
Elektrisches Leitvermögen in reziproken Ohm ....	10 <sup>5</sup> (140°)	3 · 10 <sup>-4</sup> (55°)	4,6 · 10 <sup>-3</sup> (45°)
Spez. Gewicht .....	3,92 (133°)	3,76 (42°)	3,13 (45°)

## II. Darstellung, Reinigung und Eigenleitfähigkeit von geschmolzenem Jodbromid.

Jodbromid entsteht durch direkte Vereinigung der beiden Halogene<sup>6</sup>. Eine gewogene Menge feingepulverten Jods wird in einem Rundkolben unter Kühlung anteilweise mit der äquivalenten Menge trockenen Broms versetzt und im Stickstoffstrom einige Stunden auf etwa 45° erwärmt. Zur weiteren Reinigung läßt man die Schmelze unter Ausschluß von Feuchtigkeit langsam erkalten und gießt nach Kristallisation des größeren Anteils die noch vorhandene Schmelze ab. Man schmilzt abermals und wiederholt diesen Prozeß bis zum Konstantwerden der spezifischen Leitfähigkeit, die ein gutes Reinheitskriterium darstellt. Die Aufbewahrung erfolgt am besten in unter trockenem Stickstoff abgeschmolzenen Gefäßen. Gummistopfen müssen unter allen Umständen vermieden werden, da diese von Jodbromid rasch angegriffen werden und die Zersetzungsprodukte die Leitfähigkeit beachtlich erhöhen. Die Handhabung erfolgt am besten in geschlossenen Systemen, da Jodbromid die Augen und Schleimhäute recht heftig angreift. Im folgenden werden einige physikalische Eigenschaften von Jodbromid zusammengestellt.

<sup>3</sup> V. Gutmann, Z. angew. Chem. **62**, 312 (1950), dort auch weitere Literaturangaben.

<sup>4</sup> H. J. Emeléus und A. G. Sharpe, J. chem. Soc. London **1949**, 2206. — A. A. Woolf, ebenda, **1950**, 3678.

<sup>5</sup> V. Gutmann, Research **3**, 337 (1950); Z. anorg. allg. Chem., im Druck; Mh. Chem. **81**, 1157 (1950).

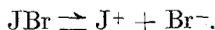
<sup>6</sup> W. Bornemann, Liebigs Ann. Chem. **189**, 202 (1877).

Tabelle 2. Physikalische Eigenschaften von Jodbromid<sup>7</sup>.

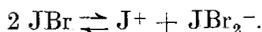
Mol.-Gew.	206,848
Schmp.	40—41°
Sdp.	119°
Dichte bei 0°	4,4157
Dichte bei 50°	3,7343 <sup>8</sup>
Bildungswärme:	
$J_{\text{fest}} + Br_{\text{fl}} = JBr_{\text{fest}} + 2500 \text{ cal/Mol}$	
Elektrische Leitfähigkeit bei 16,3°:	$6,51 \cdot 10^{-6}$ <sup>9</sup>
„ „ „ 40°:	$3,078 \cdot 10^{-4}$ <sup>9</sup>
Gleichgewichtskonstante:	
$J_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2 JBr$	$k = 9,31 \cdot 10^{-2}$ bei 1222° <sup>10</sup>

Die Eigenleitfähigkeit wurde unlängst von *Fialkow* und *Goldman*<sup>11</sup> zu  $6,4 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei 45° und  $10,4 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei 55° bestimmt. Eine Überprüfung der Eigenleitfähigkeit von hochgereinigtem Jodbromid erbrachte geringere Werte, und zwar 3,96 bis  $4,20 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei 55°. Geringfügige Verunreinigungen, die nur durch wiederholte Reinigung (siehe oben) entfernt werden konnten, verursachten schwankende Werte zwischen  $5 \cdot 10^{-4}$  und  $9,8 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Auch Spuren von Feuchtigkeit ergaben beträchtlich höhere Leitfähigkeitswerte. Die spezifische Leitfähigkeit zeigt ein Maximum bei 65°, das dadurch erklärt werden kann, daß mit zunehmender Temperatur teilweise Zersetzung eintritt.

In Lösung von Schwefeldioxyd, Arsentrichlorid und Sulfurylchlorid wurde elektrolitische Dissoziation unter Bildung positiver Jodionen und negativer Bromionen angenommen<sup>12</sup>:



Die Eigenleitfähigkeit geschmolzenen Jodbromids wird wahrscheinlich auf ein ähnliches Gleichgewicht zurückzuführen sein. In Analogie zu anderen nichtwäßrigen Systemen und aus Gründen, die noch besprochen werden, scheint bei der Eigendissoziation jedoch das Anion solvatisiert in Lösung vorzuliegen:



Bei der Elektrolyse an Silberelektroden entsteht anodisch Brom, während

<sup>7</sup> Die Daten sind, soweit nicht anders angegeben, *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., 1933, entnommen.

<sup>8</sup> *P. O. E. Meerum-Terwogt*, *Z. anorg. allg. Chem.* **47**, 203 (1905).

<sup>9</sup> *L. Bruner* und *E. Bekier*, *Z. Elektrochem.* **18**, 369 (1912).

<sup>10</sup> *M. Bodenstein* und *A. Schmidt*, *Z. physik. Chem.* **123**, 30 (1926).

<sup>11</sup> *J. A. Fialkow* und *N. I. Goldman*, *Zhur. Obschei Khim.* **11**, 910 (1941).

<sup>12</sup> *W. A. Plotnikov* und *W. E. Rokotjan*, *Z. physik. Chem.* **84**, 367 (1913).

— *P. Walden*, *Z. physik. Chem.* **43**, 417 (1903).

an der Kathode primär Jod abgeschieden wird. Da Silberelektroden angegriffen werden, entsteht als Endprodukt an beiden Elektroden Silberbromid, doch konnten 84% Silberbromid und 16% Silberjodid als Anodenprodukte nachgewiesen werden<sup>13</sup>. Bei der Elektrolyse einer Lösung von Jodbromid in Nitrobenzol werden sowohl Jod als auch Brom an der Anode abgeschieden<sup>14</sup>, was auf Entladung des  $\text{JBr}_2^-$ -Ions und somit auch auf das oben angenommene Dissoziationsschema hindeutet. Die Lösungen zeigen keine Zersetzungsspannung<sup>15</sup>.

### III. Löslichkeit und Leitvermögen einiger Lösungen.

Über die Löslichkeit anorganischer Verbindungen in Jodbromid ist fast nichts bekannt. Die Schwierigkeit der visuellen Beurteilung des Verhaltens verschiedener Stoffe bei der tiefen Eigenfarbe des Lösungs-

Tabelle 3. Leitvermögen der Lösungen von Cäsiumbromid in Jodbromid bei 55°.

Konzentration	Spez. Leitfähigkeit ( $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	Verdünnung (cm/Mol)	Äquivalent-Leitfähigkeit
0	$7,23 \cdot 10^{-4}$	—	—
0,0165	$1,77 \cdot 10^{-3}$	60500	107
0,0358	$2,78 \cdot 10^{-3}$	27900	77,9
0,0559	$3,81 \cdot 10^{-3}$	17900	68,1
0,0672	$4,38 \cdot 10^{-3}$	14900	65,2
0,0853	$5,33 \cdot 10^{-3}$	11700	62,4
0,118	$7,02 \cdot 10^{-3}$	8500	58,8
0,207	$1,17 \cdot 10^{-2}$	4800	56,1
0,316	$1,69 \cdot 10^{-2}$	3200	54,0
0,364	$2,02 \cdot 10^{-2}$	2700	54,2
0,495	$2,53 \cdot 10^{-2}$	2000	50,7
0,663	$3,17 \cdot 10^{-2}$	1500	48,5
0,868	$3,76 \cdot 10^{-2}$	1150	43,4
1,081	$4,28 \cdot 10^{-2}$	925	39,7
1,379	$4,54 \cdot 10^{-2}$	725	33,0

mittels macht entweder quantitative Löslichkeitsbestimmungen oder Leitfähigkeitsmessungen erforderlich. Vorläufige Beobachtungen erbrachten folgende Ergebnisse:

Gut leitende Lösungen geben:  $\text{KBr}$ ,  $\text{KJ}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{RbBr}$ ,  $\text{CsBr}$ ,  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{PBr}_5$ .

<sup>13</sup> P. Walden, Elektrochemie nichtwässriger Lösungen, im Handbuch der angewandten physikalischen Chemie, herausgegeben von G. Bredig, Bd. XIII. — L. Bruner, E. Bekier, Z. physik. Chem. 84, 582 (1913).

<sup>14</sup> L. Bruner und A. Galecki, Z. physik. Chem. 84, 534 (1913).

<sup>15</sup> W. Finkelstein, Z. physik. Chem. 115, 306 (1925).

Mäßige Leiter sind die Lösungen von:  $\text{MoBr}_2$ ,  $\text{WBr}_2$ ,  $\text{SbBr}_3$ ,  $\text{ZnBr}_2$ ,  $\text{BaBr}_2$ ,  $\text{SrBr}_2$  und  $\text{AlBr}_3$ .

Tabelle 4. Leitvermögen der Lösungen von Rubidiumbromid in Jodbromid bei  $55^\circ$ .

Konzentration	Spez. Leitfähigkeit ( $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	Verdünnung (ccm/Mol)	Äquivalent-Leitfähigkeit
0	$7,30 \cdot 10^{-4}$	—	—
0,0174	$2,03 \cdot 10^{-3}$	57300	116,3
0,0274	$2,60 \cdot 10^{-3}$	36500	94,9
0,0519	$3,77 \cdot 10^{-3}$	19300	72,4
0,0705	$4,55 \cdot 10^{-3}$	14200	64,4
0,0895	$5,40 \cdot 10^{-3}$	11200	60,4
0,1235	$7,37 \cdot 10^{-3}$	8100	59,8
0,176	$1,01 \cdot 10^{-2}$	5700	57,1
0,207	$1,12 \cdot 10^{-2}$	4800	53,8
0,356	$1,52 \cdot 10^{-2}$	2800	42,5
0,447	$1,77 \cdot 10^{-2}$	2230	39,4
0,564	$2,13 \cdot 10^{-2}$	1770	37,4
0,763	$2,62 \cdot 10^{-2}$	1300	34,1
0,917	$3,10 \cdot 10^{-2}$	1090	33,7
1,060	$3,42 \cdot 10^{-2}$	940	33,0
1,366	$4,11 \cdot 10^{-2}$	730	30,0
1,686	$4,43 \cdot 10^{-2}$	590	26,2

Schlechte Leiter sind die Lösungen von:  $\text{LiBr}$ ,  $\text{NaBr}$  und  $\text{SnBr}_4$ .  
Nichtleiter:  $\text{NbBr}_5$ ,  $\text{TaBr}_5$ ,  $\text{JCl}$  und  $\text{SOCl}_2$ .

Tabelle 5. Leitvermögen der Lösungen von Ammoniumbromid in Jodbromid bei  $55^\circ$ .

Konzentration	Spez. Leitfähigkeit ( $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	Verdünnung (ccm/Mol)	Äquivalent-Leitfähigkeit
0	$4,98 \cdot 10^{-4}$	—	—
0,0150	$1,76 \cdot 10^{-3}$	66500	117,0
0,0270	$2,59 \cdot 10^{-3}$	37000	95,7
0,0425	$3,02 \cdot 10^{-3}$	23500	71,0
0,0910	$5,54 \cdot 10^{-3}$	11000	60,9
0,136	$8,02 \cdot 10^{-3}$	7350	59,0
0,239	$1,32 \cdot 10^{-2}$	4180	54,9
0,315	$1,65 \cdot 10^{-2}$	3170	52,2
0,440	$2,29 \cdot 10^{-2}$	2270	51,8
0,839	$3,81 \cdot 10^{-2}$	1190	45,4
1,140	$4,48 \cdot 10^{-2}$	880	39,5
1,422	$4,68 \cdot 10^{-2}$	705	33,0
1,761	$4,92 \cdot 10^{-2}$	570	28,6

Verschiedene Metalle reagieren mit Jodbromid unter Bildung von Bromiden. Diese Reaktionen werden in einer kommenden Mitteilung eingehender behandelt werden.

Tabelle 6. Leitvermögen der Lösungen von Kaliumbromid in Jodbromid bei 55°.

Konzentration	Spez. Leitfähigkeit (Ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Verdünnung (ccm/Mol)	Äquivalent-Leitfähigkeit
0	$4,61 \cdot 10^{-4}$	—	—
0,0223	$2,44 \cdot 10^{-3}$	45000	110
0,0562	$4,12 \cdot 10^{-3}$	17800	73,2
0,0948	$5,61 \cdot 10^{-3}$	10600	59,3
0,122	$6,80 \cdot 10^{-3}$	8200	55,8
0,180	$9,11 \cdot 10^{-3}$	5560	50,7
0,267	$1,31 \cdot 10^{-2}$	3750	49,1
0,386	$1,86 \cdot 10^{-2}$	2600	48,3
0,455	$2,15 \cdot 10^{-2}$	2200	46,3
0,700	$3,22 \cdot 10^{-2}$	1430	46,0
1,109	$4,01 \cdot 10^{-2}$	900	44,4

Da das Verhalten verschiedener Bromide in Jodbromid von Interesse ist, wurde die Leitfähigkeit der Lösungen einiger Bromide in Abhängigkeit von der Konzentration ermittelt. Als Leitfähigkeitsgefäß diente ein mit Glasschliffen versehenes und mit Platinelektroden ausgestattetes kleines

Tabelle 7. Leitvermögen der Lösungen von Natriumbromid in Jodbromid bei 55°.

Konzentration	Spez. Leitfähigkeit (Ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Verdünnung (ccm/Mol)	Äquivalent-Leitfähigkeit
—	$6,05 \cdot 10^{-4}$	—	—
0,016	$1,14 \cdot 10^{-3}$	62300	71,2
0,126	$2,03 \cdot 10^{-3}$	7900	15,8
0,230	$2,45 \cdot 10^{-3}$	4350	10,7
0,358	$2,94 \cdot 10^{-3}$	2790	8,2
0,717	$4,29 \cdot 10^{-3}$	1400	6,0
1,008	$5,40 \cdot 10^{-3}$	986	5,3
1,560	$6,78 \cdot 10^{-3}$	640	4,4

Glasgefäß, in dem reinstes Jodbromid bei 55° C der Leitfähigkeitsmessung unterworfen wurde. Gewogene Anteile des Bromids wurden hinzugefügt und nach wiederholtem Umschwenken die Leitfähigkeit der Lösung bestimmt. Bei Zutritt nur geringer Mengen Feuchtigkeit oder bei Verwendung eines Gummistopfens wurden erhebliche Abweichungen beobachtet.

Lösungen der Bromide des Kaliums, Ammoniums, Rubidiums und Cäsiums erhöhen also in 1-molarer Lösung die Leitfähigkeit des reinen Solvens um etwa 2 Zehnerpotenzen. Sie liegen also ionisiert vor. Es bilden sich die Dibromjodide (Dibromhypoiodite)  $\text{KJBr}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{JBr}_2$ ,  $\text{RbJBr}_2$  und  $\text{CsJBr}_2$ , die auch in reinem Zustand bekannt sind<sup>16, 17</sup>. Demgegenüber ist das entsprechende Natriumsalz in freiem Zustande nicht bekannt<sup>17</sup>. Wie Tab. 7 zeigt, erhöhen Lösungen von Natriumbromid in Jodbromid wohl dessen Leitvermögen, aber in weitaus geringerem Maße als die der Bromide der schwereren Alkalien (Abb. 1). Die Bildung des Dibromhypoiodits erfolgt auch in der Lösung nur in sehr bescheidenem Maße. Aus den Daten für die schwereren Alkalibromide lassen sich unterste Grenzwerte für die Grenzleitfähigkeit zu etwa 180 angeben, doch ist anzunehmen, daß bei Messungen bei entsprechend größeren Verdünnungen die Äquivalentleitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung noch zunehmen wird.

Im folgenden werden Leitfähigkeitsmessungen an Lösungen einiger Metallbromide mitgeteilt (Abb. 2).

Tabelle 8. Leitvermögen der Lösungen von Bariumbromid und Zinkbromid in Jodbromid bei 55°.

$\text{BaBr}_2$		$\text{ZnBr}_2$	
Konzentration	$\kappa$ ( $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	Konzentration	$\kappa$ ( $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
0	$4,00 \cdot 10^{-4}$	0	$4,20 \cdot 10^{-4}$
0,0164	$5,07 \cdot 10^{-4}$	0,0493	$6,28 \cdot 10^{-4}$
0,0307	$5,64 \cdot 10^{-4}$	0,106	$7,19 \cdot 10^{-4}$
0,0549	$6,28 \cdot 10^{-4}$	0,235	$7,93 \cdot 10^{-4}$
0,082	$6,66 \cdot 10^{-4}$	0,318	$8,82 \cdot 10^{-4}$
0,148	$7,63 \cdot 10^{-4}$	0,447	$10,10 \cdot 10^{-4}$
0,221	$8,32 \cdot 10^{-4}$	0,564	$10,86 \cdot 10^{-4}$
0,289	$8,97 \cdot 10^{-4}$	0,697	$11,15 \cdot 10^{-4}$
0,391	$9,21 \cdot 10^{-4}$	1,040	$13,20 \cdot 10^{-4}$
0,522	$9,65 \cdot 10^{-4}$	1,650	$15,00 \cdot 10^{-4}$
0,700	$10,30 \cdot 10^{-4}$	3,331	$15,61 \cdot 10^{-4}$
0,893	$10,71 \cdot 10^{-4}$		
1,401	$10,85 \cdot 10^{-4}$		

Molybdändibromid wurde durch Bromierung des Metalls bei 620° gewonnen<sup>18</sup>. Die Darstellung von Wolframdibromid erfolgte nach dem von *Emeléus* und *Gutmann* angegebenen Verfahren<sup>19</sup>.

<sup>16</sup> *H. L. Wells* und *S. L. Penfield*, *Z. anorg. allg. Chem.* **1**, 85 (1892). — *H. L. Wells*, *H. L. Wheeler* und *S. L. Penfield*, ebenda **1**, 442 (1892).

<sup>17</sup> *H. W. Cremer* und *D. R. Duncan*, *J. chem. Soc. London* **1931**, 1857.

<sup>18</sup> *K. Lindner* und *H. Helwig*, *Z. anorg. allg. Chem.* **142**, 180 (1925).

<sup>19</sup> *H. J. Emeléus* und *V. Gutmann*, *J. chem. Soc. London* **1950**, 2115.

Tabelle 9. Leitvermögen der Lösungen von Molybdän-dibromid, Wolframdibromid und Antimontribromid in Jodbromid bei 55°.

MoBr <sub>2</sub>		WBr <sub>2</sub>		SbBr <sub>3</sub>	
Konzentration	$\kappa$ (Ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Konzentration	$\kappa$ (Ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Konzentration	$\kappa$ (Ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
0	$3,96 \cdot 10^{-4}$	0	$4,01 \cdot 10^{-4}$	0	$4,12 \cdot 10^{-4}$
0,0148	$4,71 \cdot 10^{-4}$	0,0206	$4,64 \cdot 10^{-4}$	0,0242	$5,36 \cdot 10^{-4}$
0,0266	$5,48 \cdot 10^{-4}$	0,0428	$5,52 \cdot 10^{-4}$	0,0466	$6,76 \cdot 10^{-4}$
0,0413	$6,32 \cdot 10^{-4}$	0,0696	$6,35 \cdot 10^{-4}$	0,0781	$8,06 \cdot 10^{-4}$
0,0718	$7,30 \cdot 10^{-4}$	0,0940	$7,12 \cdot 10^{-4}$	0,1322	$8,95 \cdot 10^{-4}$
0,126	$8,97 \cdot 10^{-4}$	0,203	$1,05 \cdot 10^{-3}$	0,182	$9,51 \cdot 10^{-4}$
0,172	$1,05 \cdot 10^{-3}$	0,316	$1,29 \cdot 10^{-3}$	0,280	$1,07 \cdot 10^{-3}$
0,246	$1,25 \cdot 10^{-3}$	0,425	$1,49 \cdot 10^{-3}$	0,395	$1,15 \cdot 10^{-3}$
0,320	$1,42 \cdot 10^{-3}$	0,610	$1,68 \cdot 10^{-3}$	0,659	$1,34 \cdot 10^{-3}$
0,463	$1,77 \cdot 10^{-3}$	0,720	$2,01 \cdot 10^{-3}$	0,798	$1,49 \cdot 10^{-3}$
0,643	$2,11 \cdot 10^{-3}$	0,905	$2,20 \cdot 10^{-3}$	1,128	$1,73 \cdot 10^{-3}$
0,866	$2,57 \cdot 10^{-3}$			1,760	$1,93 \cdot 10^{-3}$

Die Leitfähigkeiten der Lösungen von Phosphortribromid und Phosphorpentabromid wurden von *Fialkow* und *Kuzmenko*<sup>20</sup> untersucht. Diese konnten zeigen, daß Phosphortribromid zum Pentabromid oxydiert

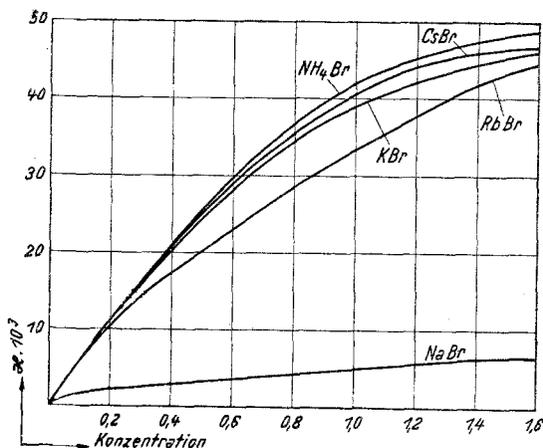


Abb. 1. Spezifisches Leitvermögen der Lösungen der Alkalibromide in Jodbromid bei 55° C.

wird, das mit dem Lösungsmittel eine Anlagerungsverbindung der Zusammensetzung  $PBr_5 \cdot JBr$  bildet. Die gute Leitfähigkeit der Lösung dieser Verbindung in Jodbromid wurde auf Dissoziation in  $PBr_4^+$ -

<sup>20</sup> *J. A. Fialkow* und *A. A. Kuzmenko*, Zhñn. Obschei. Khim. **19**, 1645 (1949).

und  $\text{Br}^-$ -Ionen zurückgeführt, was um so verständlicher erscheint, als der Kristall von festem Phosphorpentabromid aus  $\text{PBr}_4^+$ - und  $\text{Br}^-$ -Einheiten besteht<sup>21</sup>. Demgegenüber reagiert Antimontribromid nicht mit Jodbromid. Es ist löslich, die Lösung ist ein mäßiger Leiter und nach dem Entfernen des Lösungsmittels kann entsprechend der Nichtexistenz eines Antimonpentabromids<sup>21a</sup> kein 5wertiges Antimon im Rückstand nachgewiesen werden. Aluminiumbromid hingegen reagiert wahrscheinlich mit Jodbromid unter Bildung der Verbindung  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{JBr}^{11}$ . Nur gering-

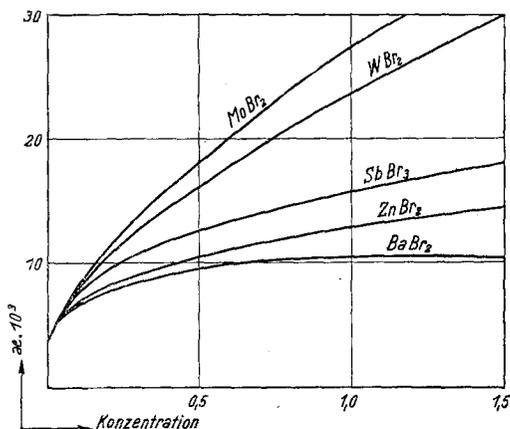


Abb. 2. Spezifisches Leitvermögen der Lösungen von Molybdändibromid, Wolframbdibromid, Antimontribromid, Zinkbromid und Bariumbromid in Jodbromid bei 55° C.

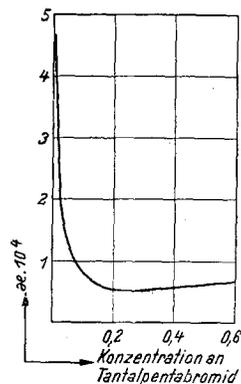


Abb. 3. Spezifisches Leitvermögen der Lösungen von Tantalpentabromid in Jodbromid bei 55° C.

füüge Leitfähigkeitsänderungen werden durch Auflösen von Zinntetrambromid in Jodbromid verursacht. Tantalpentabromid erniedrigt die Leitfähigkeit um etwa eine Zehnerpotenz, welche ein Minimum bei einer Konzentration von 0,2 Molen/Liter durchläuft, um bei wachsender Konzentration sehr schwach regelmäßig anzusteigen (Tab. 10, Abb. 3). Es wird anzunehmen sein, daß Tantalpentabromid mit dem Lösungsmittel eine praktisch undissoziierte Verbindung bildet.

Die Darstellung des Tantalpentabromids erfolgte durch direkte Vereinigung der Elemente<sup>22</sup> unter peinlichstem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit. Sorgfältig gereinigter Stickstoff wurde durch trockenes Brom hindurchgeleitet und in einer Verbrennungsröhre über erhitztes Tantalpulver geleitet. Das entstehende hellgelbe Pentabromid sublimierte zu den kalten Teilen des Reaktionsrohres und wurde durch abermalige Sublimation im Stickstoffstrom gereinigt.

<sup>21</sup> H. M. Powell und D. Clark, Nature (London) 145, 971 (1940).

<sup>21a</sup> W. Biltz und K. Jeep, Z. anorg. allg. Chem. 162, 32 (1927).

<sup>22</sup> K. M. Alexander und F. Fairbrother, J. chem. Soc. London 1949, S 223.

Tabelle 10. Leitvermögen der Lösungen von Tantalpentabromid in Jodbromid bei 55°.

Konzentration	Verdünnung	$\kappa$ (Ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
0	—	$4,75 \cdot 10^{-4}$
0,0118	85000	$3,05 \cdot 10^{-4}$
0,0246	40800	$1,68 \cdot 10^{-4}$
0,0600	16700	$1,12 \cdot 10^{-4}$
0,104	9600	$7,80 \cdot 10^{-5}$
0,133	6520	$6,56 \cdot 10^{-5}$
0,168	5960	$5,80 \cdot 10^{-5}$
0,196	5110	$5,50 \cdot 10^{-5}$
0,229	4380	$5,61 \cdot 10^{-5}$
0,262	3810	$5,67 \cdot 10^{-5}$
0,391	2560	$5,78 \cdot 10^{-5}$
0,600	1670	$6,10 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 11. Versuch der konduktometrischen Titration einer 0,081 m Lösung von Phosphorpentabromid in Jodbromid mit Cäsiumbromid bei 55°.

Konz. an Cäsiumbromid	Mol. Verhältnis CsBr: PBr <sub>5</sub>	Spez. Leitfähigkeit (Ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
0	—	$2,48 \cdot 10^{-3}$
0,0098	0,122	$3,00 \cdot 10^{-3}$
0,0326	0,404	$3,78 \cdot 10^{-3}$
0,0611	0,76	$5,08 \cdot 10^{-3}$
0,0952	1,18	$6,36 \cdot 10^{-3}$
0,113	1,40	$6,71 \cdot 10^{-3}$
0,174	2,15	$1,01 \cdot 10^{-2}$
0,193	2,39	$1,10 \cdot 10^{-2}$
0,230	2,85	$1,26 \cdot 10^{-2}$
0,280	3,47	$1,50 \cdot 10^{-2}$

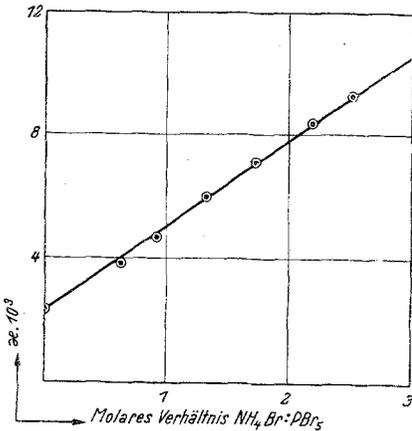


Abb. 4. Versuch der konduktometrischen Titration einer 0,064 m Lösung von Phosphorpentabromid in Jodbromid mit Ammoniumbromid bei 55° C.

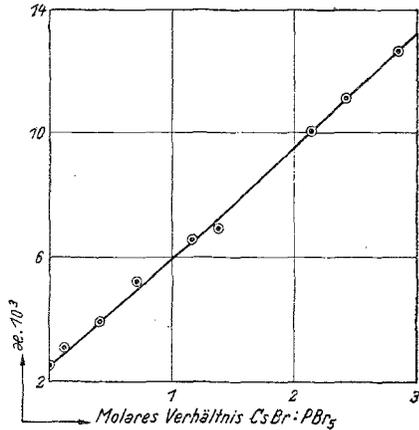


Abb. 5. Versuch der konduktometrischen Titration einer Lösung von Phosphorpentabromid in Jodbromid mit Cäsiumbromid.

#### IV. Ionenreaktionen in geschmolzenem Jodbromid.

Das bisher dargelegte Verhalten von Lösungen in Jodbromid zeigt gewisse Ähnlichkeiten mit dem von anderen ionisierenden Lösungsmitteln. Vor allem das Verhalten der Alkalibromide in Jodbromid ist ähnlich dem der Alkalifluoride in Bromtrifluorid und der Alkalichloride in Jodmonochlorid. Sie bilden mit dem betreffenden Lösungsmittel Polyhalogenide, die in Lösung als Basen fungieren und zur Neutralisation

mit Säuren befähigt sind. Die Untersuchungen haben aber gelehrt, daß Neutralisationsreaktionen in geschmolzenem Jodbromid wegen der Armut an „Säuren“ nur in bescheidenem Umfang möglich sind (Abb. 4).

Die Reaktionen wurden mit Hilfe der Konduktometrie verfolgt. Es zeigte sich, daß, wie aus Abb. 4 ersichtlich ist, die Zugabe von Ammoniumbromid zu einer Lösung von Phosphorpentabromid in Jodbromid keinen Knickpunkt im Leitfähigkeitsdiagramm hervorruft.

Es findet also offenbar keine Reaktion zwischen den beiden gelösten Stoffen statt. Auch bei der konduktometrischen Titration einer Lösung von Phosphorpentabromid mit Cäsiumbromid läßt sich kein deutlicher Knickpunkt feststellen (Tab. 11, Abb. 5).

Die aus Phosphorpentabromid in Lösung von Jodbromid entstehende Verbindung  $\text{PBr}_5 \cdot \text{JBr}$  kann also nicht mit Alkalibromiden zur Reaktion gebracht werden. Es ist hingegen wohl möglich, daß dieser Verbindung basischer Charakter zukommt, doch ließ die weiter unten zu besprechende Armut an Säuren in Jodbromid noch keinen konduktometrischen Nachweis für die schon von den russischen Forschern<sup>20</sup> angenommene Dissoziation zu:



Diese Resultate sind im Einklang mit Ergebnissen von *Kuzmenko* und *Fialkow*<sup>23</sup>, die zeigten, daß bei der Elektrolyse einer Lösung dieser Verbindung Jod zur Anode und Phosphor zur Kathode wandert. Nach den Definitionen der Lösungsmitteltheorie von Säuren und Basen<sup>24</sup> heißt das, daß  $\text{PBr}_5 \cdot \text{JBr}$  nicht als Säure, wohl aber als (wahrscheinlich sehr schwache) Base in Lösung von Jodbromid fungiert.

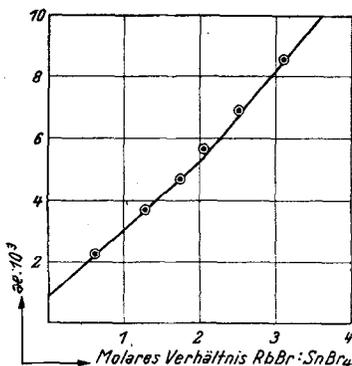


Abb. 6. Konduktometrische Titration einer 0,05 m Lösung von Zinntetrabromid in Jodbromid mit Rubidiumbromid.

Tabelle 12. Konduktometrische Titration einer 0,05 m Lösung von Zinntetrabromid mit Rubidiumbromid bei 55°.

Konz. an Rubidiumbromid	Mol. Verhältnis RbBr:SnBr₄	Spez. Leitfähigkeit (Ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
0	—	6,80 · 10 <sup>-4</sup>
0,030	0,60	2,30 · 10 <sup>-3</sup>
0,063	1,23	3,71 · 10 <sup>-3</sup>
0,083	1,66	4,70 · 10 <sup>-3</sup>
0,102	2,04	5,70 · 10 <sup>-3</sup>
0,125	2,50	6,94 · 10 <sup>-3</sup>
0,154	3,07	8,53 · 10 <sup>-3</sup>
0,172	3,43	9,78 · 10 <sup>-3</sup>

<sup>23</sup> A. A. Kuzmenko und J. A. Fialkow, Zhur. Obschei. Khim. 19, 1007 (1949).

<sup>24</sup> H. P. Cady und H. M. Elsey, J. chem. Educat. 5, 1425 (1928).

Demgegenüber treten Knickpunkte bei den Leitfähigkeitstitrationen von Zinntetrabromid und Tantalpentabromid auf, doch wirken letztere nur als sehr schwache Säuren und es erscheint unwahrscheinlich, daß sich diese Reaktionen zur Darstellung komplexer Bromide eignen werden.

Da der Knickpunkt nach Zugabe von 2 Molen Rubidiumbromid zu einem Mol Zinntetrabromid erfolgt, ist anzunehmen, daß sich Rubidiumhexabromostannat  $Rb_2SnBr_6$  bildet. Zinn ist eines der wenigen Elemente, dessen komplexe Bromide bekannt sind<sup>25</sup>. Eine derartige Reaktion würde eine neutralisationsanaloge Reaktion zwischen basischem Rubidiumdibromhypojodit und saurem Zinntetrabromid darstellen, gemäß der Gleichung:



Die Bromide des Kaliums, Ammoniums und Cäsiums verhalten sich gegenüber Zinntetrabromid ähnlich wie das Rubidiumbromid, während Bariumbromid, dessen Dibromhypojodit nicht bekannt ist, nicht reagiert, sich also nicht als basenanaloge Verbindung verhält. Ähnlich dem Zinntetrabromid verhält sich auch Tantalpentabromid als Säureanaloges in Jodbromid (Abb. 7), doch erfolgt der etwas stärkere Leitfähigkeitsanstieg schon nach dem Überschreiten des molaren Verhältnisses von 1:1. Während ersteres sich als zweibasige Säure verhält, wirkt also letzteres als einbasige Säure.

Tabelle 13. Konduktometrische Titration einer 0,07 m Lösung von Tantalpentabromid in Jodbromid mit Cäsiumbromid bei 55°.

Konz. an Cäsiumbromid	Mol. Verhältnis CsBr: TaBr <sub>5</sub>	Spez. Leitfähigkeit (Ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
0	—	$9,87 \cdot 10^{-5}$
0,0162	0,23	$4,82 \cdot 10^{-4}$
0,0680	0,94	$2,19 \cdot 10^{-3}$
0,114	1,63	$4,24 \cdot 10^{-3}$
0,210	3,01	$8,55 \cdot 10^{-3}$
0,305	4,35	$1,30 \cdot 10^{-2}$

Die Reaktion ist aber keine augenblicklich erfolgende Ionenreaktion und die in Tabelle 13 angegebenen Leitfähigkeits-

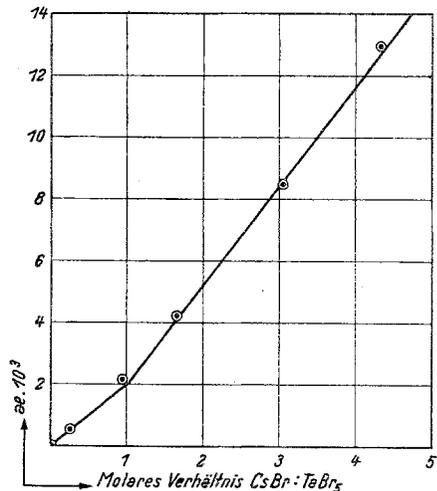
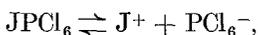


Abb. 7. Konduktometrische Titration einer 0,07 m Lösung von Tantalpentabromid in Jodbromid mit Cäsiumbromid bei 55° C.

<sup>25</sup> K. Seubert, Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 794 (1887). — G. I. Costeanu, ebenda 60, 1312 (1927). — G. Markstein und H. Nowotny, Z. Kristallogr. 100, 265 (1938).

werte sind Endwerte, wie sie etwa 15 Min. nach Zugabe der jeweiligen Anteile an Cäsiumbromid gemessen wurden. Es ist anzunehmen, daß ein in langsamer Reaktion entstehendes und in der Lösung relativ stark dissoziiertes Cäsiumhexabromotantalat gebildet wird. Ein ähnliches Verhalten dürfte bei Niobpentabromid zu erwarten sein. Antimontribromid, Molybdändibromid und Phosphorpentabromid konnten jedoch nicht mit basischen Dibromhypoioditen zur Reaktion gebracht werden. Die Armut an Säuren in Jodbromid ist nicht erstaunlich. Es ist ja bekannt, daß im Allgemeinen die Stabilität komplexer Halogenide vom Fluor zum Jod stark abnimmt. Dementsprechend gibt es zahlreiche komplexe Säuren oder Ansolvosäuren in Bromtrifluorid (Fluoride), weniger in Jodmonochlorid (Chloride) und fast überhaupt keine in Jodbromid (Bromide). Ein interessantes Beispiel für das unterschiedliche Verhalten der Halogenide in den betreffenden Lösungsmitteln stellen die Halogenide des Phosphors dar. Phosphorpentafluorid ist in Bromtrifluorid eine *typische Ansolvosäure*, die Säure selbst  $\text{BrF}_2^+ \text{PF}_6^-$  ist nur in Lösung beständig<sup>26</sup>. Die aus Phosphorpentachlorid und Jodmonochlorid entstehende Verbindung  $\text{JPCl}_6$  verhält sich in Jodmonochlorid *amphoter*<sup>5</sup> und kann entsprechend der folgenden Gleichungen sowohl als Säure als auch als Base reagieren.



Hingegen liegen überhaupt keine Anzeichen für ein saures Verhalten von Phosphorpentabromid bzw. der Verbindung  $\text{JPBr}_6$  in Jodbromid vor. Die durch Neutralisationsreaktionen in Bromtrifluorid entstehenden Hexafluorophosphate sind sehr beständig, Hexachlorophosphate wurden bisher nur in Lösung nachgewiesen und für die Existenz von Hexabromophosphaten wurden überhaupt noch keine Anzeichen vorgefunden.

Als Hinweis für die in nichtwäßrigen ionisierenden Lösungsmitteln zu erwartende Erscheinung der Solvolyse kann die Tatsache gewertet werden, daß es in Vorversuchen nicht gelang, die in Lösung wahrscheinlich entstehenden Hexabromotantalate zu isolieren. Diese sind, ebenso wie Hexabromoniobate noch unbekannt und es wird daher von Interesse sein, weitere präparative Versuche durchzuführen, doch muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß dieselben stark solvolysiert vorliegen.

Die erwähnte Armut an Säuren in Jodbromid findet ihre Parallele in geschmolzenem Jod. In dieser Hinsicht ist das Verhalten des Jodbromids dem von geschmolzenem Jod näher, als dem von Jodmonochlorid. Interessanterweise wird die Leitfähigkeit von Jodbromid durch Zusatz

<sup>26</sup> H. J. Emeléus und A. A. Woolf, J. chem. Soc. London 1950, 164.  
— H. J. Emeléus und V. Gutmann, ebenda 1949, 2980.

von Jodmonochlorid nur geringfügig erhöht. Da Jodmonochlorid in geschmolzenem Jod als eine stärkere Säure aufzufassen sein wird, als Jodbromid, könnte man ein schwach saures Verhalten des Jodmonochlorids in Jodbromid vermuten, wofür allerdings nach hier nicht näher angeführten konduktometrischen Titrationen keine Anzeichen vorliegen. Umgekehrt erhöht in Jodbromid gelöstes Jod wohl die Leitfähigkeit und es kann angenommen werden, daß Dissoziation in  $J^-$ - und  $J^+$ -Ionen, vielleicht aber auch  $J^+$ - und  $J_2Br^-$ -Ionen, deren Verbindungen wie  $CsJ_2Br$  bekannt sind<sup>16, 17</sup> und aus Jod und Cäsiumbromid in Alkohol dargestellt werden können, eintreten.

### Zusammenfassung.

Jodbromid löst zahlreiche Bromide, die in Lösung mehr oder minder dissoziiert vorliegen. Der Nachweis für das Stattfinden von Neutralisationsreaktionen wurde durch konduktometrische Titrationen erbracht. Als Lösungsmittel ist Jodbromid durch seine Armut an Säuren gekennzeichnet, was mit der Instabilität komplexer Bromide in Zusammenhang stehen dürfte.