

Zur Kenntnis des Jodbromids II¹. Die Reaktionen verschiedener Elemente mit geschmolzenem Jodbromid.

Von
V. Gutmann.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.
(Eingelangt am 14. Dez. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Jan. 1951.)

Über die Reaktionsweisen des Jodbromids mit Elementen liegen nur wenige Angaben vor. *Bruner* und *Bekier*² beobachteten, daß sich Silber in geschmolzenem Jodbromid rasch mit einer Schicht von unlöslichem Silberbromid bedeckt, die das Metall vor weiterem Angriff schützt. *Besson*³ erkannte die Reaktionsträgheit von geschmolzenem Jodbromid mit amorphem Bor, beobachtete aber Reaktion unter Jodbildung beim Aufdestillieren von Jodbromid auf erhitztes Bor. Wasserstoff soll nach *Müller*⁴ Spaltung der Interhalogenverbindung in Jod- und Bromwasserstoff hervorrufen können, doch steht ein eingehendes Studium auch dieser Reaktion noch aus; Außerdem ist bekannt, daß Platinblech gegenüber geschmolzenem Jodbromid so widerstandsfähig ist, daß es zu Leitfähigkeitsmessungen verwendet wurde^{1, 2}.

Im Verlaufe von Untersuchungen über das Reaktionsvermögen von Interhalogenverbindungen⁵ wurde das Verhalten verschiedener Elemente in geschmolzenem Jodbromid unter gleichartigen Bedingungen studiert. Es zeigte sich dabei, daß, wie alle bisher untersuchten Interhalogenverbindungen^{5, 6}, auch Jodbromid mit zahlreichen Elementen oft recht heftig reagiert, wobei stets der negative Bestandteil des Reaktanten zur Oxydation des betreffenden Elementes unter Halogenidbildung verwendet wird, während dessen positiver Bestandteil in elementarer

¹ Abh. I: V. Gutmann, Mh. Chem. **82**, 156 (1951).

² L. Bruner und E. Bekier, Z. Elektrochem. **18**, 370 (1912).

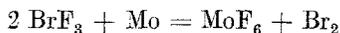
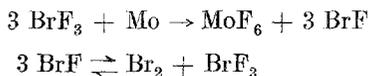
³ A. Besson, C. R. Acad. Sci. Paris **112**, 1315 (1891).

⁴ W. Müller, Z. physik. Chem., Abt. A **123**, 22 (1926).

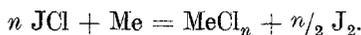
⁵ V. Gutmann, Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).

⁶ V. Gutmann, Angew. Chem. **62**, 312 (1950); A. G. Sharpe, Quart. Rev. London **4**, 120 (1950).

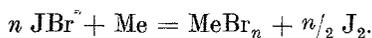
Form zur Abscheidung gelangt. Bromtrifluorid ist z. B. ein ausgezeichnetes Fluorierungsmittel⁶, und obwohl über den Mechanismus der Fluorierungen noch keine Untersuchungen vorliegen, so steht die Entwicklung von elementarem Brom bei der Reaktion mit zahlreichen Elementen, auf die Bromtrifluorid ausschließlich fluorierend wirkt, ohne Zweifel fest. Man darf vielleicht, ohne einer eingehenderen Untersuchung vorgreifen zu wollen, annehmen, daß zunächst Metallfluorid und Brommonofluorid entstehen. Letzteres disproportioniert leicht⁷ in freies Brom und stabileres Bromtrifluorid. Als Beispiel diene die folgende Reaktion⁸:



Beim Jodmonochlorid wird bei der Chlorierung der Elemente Jod in elementarer Form abgeschieden^{5, 9}:



Es zeigt sich nun, daß die mit Jodbromid erfolgenden Reaktionen ebenso den erwarteten Verlauf nehmen:



Hierin zeigt sich erneut die Ähnlichkeit der in geschmolzenem Jodbromid verlaufenden Reaktionen mit zahlreichen anderen ionisierenden Lösungsmitteln¹, vor allem aber mit geschmolzenem Jodmonochlorid¹⁰.

Für präparative Zwecke sind jedoch die meisten Reaktionen nicht gut geeignet. Sind es beim Bromtrifluorid und in vielen Fällen auch beim Jodmonochlorid vor allem die Heftigkeit der Reaktionen und die Schwierigkeit, dieselben zu kontrollieren, die von präparativen Arbeiten abhalten, so ist es beim Jodbromid allgemein eine gewisse Reaktionsfähigkeit, die zahlreiche Reaktionen nur recht unvollkommen verlaufen läßt.

Es steht somit Jodbromid nicht nur in seinen Eigenschaften als ionisierendes Lösungsmittel¹, sondern auch in seinem Reaktionsvermögen mit Elementen deutlich zwischen Jodmonochlorid und Jod. Wohl reagieren z. B. noch Kalium oder weißer Phosphor unter Getöse und Feuererscheinung, doch sind Reaktionen anderer Elemente, die in Jodmonochlorid für die präparative Chemie von Interesse sind, wie z. B. die Bildung von Vanadintrichlorid aus Vanadinpulver und geschmolzenem

⁷ O. Ruff und A. Braida, Z. anorg. allg. Chem. **214**, 81 (1933).

⁸ H. J. Emeléus und V. Gutmann, J. chem. Soc. London **1949**, 2979.

⁹ V. Gutmann, Mh. Chem. **81**, 1155 (1950).

¹⁰ V. Gutmann, Research **3**, 337 (1950); Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).

Jodmonoehlorid⁹, in geschmolzenem Jodbromid sehr unvollständig. Die Produkte aus Vanadin und Jodbromid enthalten auch nach Istünd. Erhitzen am Rückflußkühler etwa 88 bis 90% unverbrauchtes Metall. Es zeigt sich, daß von 38 untersuchten Elementen nur sechs unter Bildung leicht isolierbarer Produkte vollkommen zur Reaktion gebracht werden können. Die ruhig verlaufende Umsetzung des Kupfers erfolgt etwa 98%ig unter Bildung von Kupfer-II-bromid. Ähnlich sind die Reaktionen des Goldes, Quecksilbers, Wismuts, Tellurs und Eisens, wobei Gold-III-bromid, Quecksilber-II-bromid, Wismut-III-bromid, Tellur-IV-bromid und Eisen-III-bromid entstehen.

Die Umsetzungen des Aluminiums, Titans, Zinns, Phosphors, Arsens und Antimons erfolgen sehr lebhaft bis stürmisch, teilweise unter Feuererscheinung. Es werden aber entweder flüchtige oder in Tetrachlorkohlenstoff leicht lösliche Bromide der betreffenden Elemente gebildet. Die Schwierigkeit ihrer Isolierung liegt in manchen Fällen, wie z. B. beim Aluminium und Phosphor, deren Bromide wahrscheinlich Verbindungen mit Jodbromid eingehen, auch an der gleichzeitigen Bildung größerer Mengen an freiem Jod — bei der Oxydation des Phosphors zur 5wertigen Stufe wird die etwa 20fache Gewichtsmenge Jod frei —, das nur nach wiederholten Extraktionen mit Tetrachlorkohlenstoff in Lösung geht. Schwefel und Selen reagieren in ruhig verlaufender Reaktion ebenfalls vollständig unter Bildung nicht isolierbarer, da in Tetrachlorkohlenstoff löslicher Bromide.

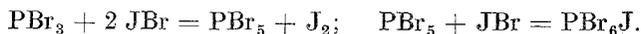
Dem gegenüber steht die Schwerlöslichkeit zahlreicher anderer Bromide in geschmolzenem Jodbromid¹. Sie ist eine der Hauptursachen der Reaktionsträgheit zahlreicher Metalle. Daß dieser Faktor von Bedeutung ist, sei an folgendem Beispiel gezeigt: Eisen reagiert so träge mit dem äußerst reaktionsfähigen Bromtrifluorid, daß man es sogar in solchen Gefäßen aufbewahren kann, da Eisen-III-fluorid in Bromtrifluorid schwer löslich ist. Die Umsetzung des Metalls mit geschmolzenem Jodmonoehlorid⁵ ist hingegen schon 65%ig, da das hauptsächlich entstehende Eisen-III-chlorid im Reaktanten merklich löslich ist. Dasselbe Element reagiert fast vollständig mit dem allgemein reaktions-trägeren Jodbromid, da Eisen-III-bromid in ihm gut löslich ist. Die Bedeutung der Löslichkeit der Reaktionsprodukte läßt sich auch an dem unterschiedlichen Verhalten von Natrium und Kalium in geschmolzenem Jodbromid zeigen. Ersteres bildet kein lösliches Natriumdibromohypoiodit NaJBr_2 ^{1, 11} und reagiert nur oberflächlich unter Bildung einer

¹¹ H. W. Cremer und D. R. Duncan, J. chem. Soc. London 1931, 1857, beschreiben wohl eine Reaktion zwischen dampfförmigem Jodbromid und festem Natriumbromid, doch erbrachten sie keinen Nachweis dafür, daß dabei eine Verbindung der Zusammensetzung NaJBr_2 entsteht. Die kürzlich

Umhüllungsschicht von unlöslichem Natriumbromid, während Kalium unter lautem Knall und Funkensprühen explosionsartig reagiert und das in geschmolzenem Jodbromid leicht lösliche Kaliumdibromohypodit $KJBr_2$ bildet.

Daneben gibt es eine Anzahl anderer Elemente, die nicht einmal oberflächlich angegriffen werden. So kann Chrom nach dem Erhitzen in Bromtrifluorid, Jodmonochlorid oder Jodbromid vollkommen unverändert wiedergewonnen werden. Andere Elemente, wie z. B. Tantal, reagieren wohl mit Bromtrifluorid, nicht aber mit Jodmonochlorid und Jodbromid, obwohl Tantalpentabromid in letzterem reichlich löslich ist¹. Ebenso werden Kadmium, Bor, Silizium, Zirkonium, Blei, Niob, Molybdän und Wolfram von Jodbromid nicht angegriffen.

Im allgemeinen besteht eine weitgehende Ähnlichkeit aller Reaktionen mit denen in geschmolzenem Jodmonochlorid. Zur Halogenidbildung wird der negative Lösungsmittelbestandteil verwendet. Es entstehen also in Jodbromid ausschließlich Bromide. Die auch auf organische Verbindungen bekannte ausschließlich bromierende Wirkung des Jodbromids¹² zeigt sich damit auch in seinem Verhalten gegenüber Elementen. Häufig entstehen Bromide der höchsten Wertigkeitsstufe des betreffenden Elementes, wie z. B. Phosphorpentabromid aus Phosphor. Die Oxydation des Phosphors zur 5wertigen Stufe war zu erwarten, da auch Phosphortribromid von Jodbromid zum Pentabromid oxydiert wird¹³:



Wenn die folgende von *Kuzmenko* und *Fialkow*¹⁴ beschriebene Reaktion des Pentabromids mit Jod auch bei Gegenwart von Jod neben Phosphorpentabromid in geschmolzenem Jodbromid vor sich geht, d. i.:



so würde dies allerdings eine teilweise Rückbildung des Tribromids bedeuten. Ohne Zweifel ist der Mechanismus der Oxydation des Phosphors in Jodbromid sehr kompliziert und bedarf einer Klärung.

durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen an Lösungen von Natriumbromid in Jodbromid¹ sprechen gegen die Existenz dieser Verbindung.

¹² *W. Millitzer*, *J. Amer. chem. Soc.* **60**, 256 (1938); *F. W. Bennet* und *A. G. Sharpe*, *J. chem. Soc. London* **1950**, 1383.

¹³ *J. A. Fialkow* und *A. A. Kuzmenko*, *Zhur. Obsheci. Khim.* **19**, 1645 (1949).

¹⁴ *A. A. Kuzmenko* und *J. A. Fialkow*, *Zhur. Obsheci. Khim.* **19**, 1007 (1949); in englischer Sprache: *J. Gen. Chem. USSR.* **19**, 997 (1949).

Tabelle 1. Übersicht über das Verhalten der untersuchten Elemente in geschmolzenem Jodbromid.

Element	Form	Reaktionsprodukt	Umsatz %	Isolierbarkeit durch CCl_4 -Extraktion	Reaktionsverlauf
Na	Stückchen	NaBr	1	zusammen mit Na	geringe Erwärmung
K	Stückchen	$\text{KBr} + \text{KJBr}_2$	100	ja	explosionsartig
Cu	Pulver	CuBr_2	98	ja	ruhig
Ag	Pulver	AgBr	35	zusammen mit Ag	etwas lebhaft
Au	gekörnt	AuBr_3	100	ja	ruhig
Mg	Späne	MgBr_2	7	zusammen mit Mg	ruhig
Ca	Stückchen	CaBr_2	10	zusammen mit Metall	ruhig.
Ba	Schnitzel	BaBr_2	15	zusammen mit Ba	ruhig
Zn	Staub	ZnBr_2	10	zusammen mit Zn	ruhig
Cd	gekörnt	keine Reaktion			
Hg	flüssig	HgBr_2	100	ja	etwas lebhaft
B	amorph	keine Reaktion			
Al	Staub	$\text{AlBr}_3?$	100	nein	sehr lebhaft
In	Stückchen	Reaktion nur oberflächlich			ruhig
C	aktiv	keine chemische Reaktion			
Si	amorph	keine Reaktion			
Ge	Pulver	$\text{GeBr}_4?$	50	nein	ruhig
Sn	Pulver	SnBr_4	100	nein	heftig
Pb	Stückchen	keine Reaktion			
Ti	Pulver	$\text{TiBr}_4?$	100	nein	lebhaft
Zr	Pulver	keine Reaktion			
P	weiß	PBr_5 } bzw. PBr_5 } PBr_6J	100	nein	explosionsartig
P	rot		95	nein	lebhaft
As	Pulver	$\text{AsBr}_3?$	100	nein	lebhaft
Sb	Pulver	SbBr_3	100	nein	lebhaft
Bi	Pulver	BiBr_3	100	ja (80%)	ruhig
V	Pulver	VBr_3	12	zusammen mit V	beim Erwärmen
Nb	Pulver	keine Reaktion			
Ta	Pulver	keine Reaktion			
S	Blumen	$\text{S}_2\text{Br}_2?$	100	nein	ruhig
Se	Pulver	$\text{SeBr}_4?$	100	nein	ruhig
Te	Pulver	TeBr_4	100	ja	etwas lebhaft

Element	Form	Reaktionsprodukt	Umsatz %	Isolierbarkeit durch CCl ₄ -Extraktion	Reaktionsverlauf
Cr	Pulver			keine Reaktion	
Mo	Pulver			keine Reaktion	
W	Pulver			keine Reaktion	
Mn	Pulver	MnBr ₂	6—8	zusammen mit Mn	ruhig
Fe	Pulver	FeBr ₃	98	ja	beim Erwärmen
Co	Pulver	CoBr ₂	20	zusammen mit Co	beim Erwärmen
Ni	Pulver	NiBr ₂	10	zusammen mit Ni	beim Erwärmen
Pt	Folie			keine Reaktion	

Die bromierende Wirkung des Jodbromids findet ihre Parallele in der von elementarem Brom unter annähernd vergleichbaren Temperaturbedingungen und schließt sich so der fluorierenden Wirkung des Bromtrifluorids und der chlorierenden Wirkung des Jodmonochlorids an, deren Halogenierungsvermögen in einem ähnlichen Verhältnis zu dem der reinen Halogene steht.

Die vorstehende Tabelle enthält eine Übersicht über das Verhalten verschiedener Elemente in geschmolzenem Jodbromid.

Experimenteller Teil.

Für die Untersuchungen wurde reinstes Jodbromid verwendet. Das Reaktionsgefäß bestand aus Glas und hatte die Form eines Kölbchens, das durch eine Schliffverbindung mit einem Rückflußkühler verbunden war, der über einen Trockenturm mit der Atmosphäre in Verbindung stand. Eine gewogene Menge (0,2 bis 0,7 g) des nach Möglichkeit fein gepulverten Elementes wurden in das Reaktionsgefäß eingebracht und geschmolzenes Jodbromid hinzugefügt. In manchen Fällen, z. B. beim Kalium, Aluminium und weißen Phosphor, war während der Zugabe des Halogenierungsmittels Kühlung erforderlich, um die explosionsartige Reaktion rasch einzudämmen und ein Zerspringen des Reaktionsgefäßes zu vermeiden. Es ist aber in solchen Fällen, wie auch beim Bromtrifluorid^{6, 15} und Jodmonochlorid⁵ sehr schwierig, die Reaktion in kontrollierter Form zu Ende zu führen. Sobald das Halogenierungsmittel fest ist, erfolgt überhaupt keine Reaktion, die aber beim Schmelzen des ersten Tropfens überaus heftig und unter so starker Wärmeentwicklung einsetzt, daß sich die ganze Reaktionsmasse entzündet. Man kann diese so stürmisch verlaufenden Reaktionen nur dadurch in die Hand bekommen, daß man unter Kühlung nur jeweils einen einzigen Tropfen der Interhalogenverbindung hinzufügt, dann kurz erwärmt, abermals kühlt und wieder einen Tropfen zugibt. Dies wird so lange wiederholt, bis bei weiterer Zugabe keine merkliche Reaktion erfolgt. Erst dann gießt man einen Überschuß des Reaktanten hinzu und erhitzt einige Min. am Rückflußkühler. Die weniger heftig reagierenden Elemente wurden auf einmal

¹⁵ V. Gutmann und H. J. Emeléus, J. chem. Soc. London 1950, 1046.

mit einem Überschuß an Jodbromid versetzt und etwa $\frac{1}{2}$ Std. im Wasserbad am Rückflußkühler erwärmt. Nach dem Abkühlen auf etwa 45° wurde die eben noch flüssige Schmelze mit vorher über Phosphorpentoxyd destilliertem Tetrachlorkohlenstoff mehrfach extrahiert und im Stickstoffstrom über einer Glassinterplatte filtriert. Der Rückstand wurde mit trockenem Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und im Vak. vom organischen Extraktionsmittel befreit. Die so erhaltenen Produkte wurden ausgewogen und analysiert. Wie schon eingangs erwähnt, konnte in mehreren Fällen auf diesem Wege kein Rückstand erhalten werden, und zwar dann, wenn ein flüchtiges oder in Tetrachlorkohlenstoff leicht lösliches Bromid gebildet wurde.

Herrn Professor Dr. A. *Klemenc* danke ich für die Förderung der Arbeit.