Über die Polyhalogenverbindungen der Erdalkalien.

Von

JULIUS MEYER.

Es ist eine bereits seit langer Zeit bekannte Thatsache, daß sich Jod in den Lösungen seiner Metallverbindungen in reichlichem Maße zu lösen vermag. Da das Halogen aus diesen Lösungen sehr leicht entfernt werden kann, z. B. durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff, Äther u. s. w., so glaubte man, daß hier nur eine physikalische Lösung vorläge.¹ Hierfür spricht auch die außerordentliche Reaktionsfähigkeit des gelösten Jods, z. B. gegen Natriumthiosulfat. Nun haben aber WELLS und WHEELER² gezeigt, daß die Alkalien feste Polyjodide von der Form MeX_3 und MeX_6 zu bilden vermögen und daß die Chloride und Bromide der Gruppe sich ganz ähnlich verhalten. Durch LE BLANC und NOYES³ ist dann der Nachweis geführt, daß beim Auflösen von Jod in Jodkalium eine neue Verbindung entsteht, daß das Halogen also chemisch gebunden ist.

Es lag nun der Schluss nahe, daß die übrigen Halogenmetallverbindungen ebenfalls Polyhaloide bilden würden, und von einigem Interesse schien mir die Gruppe der Erdalkalien zu sein. In einer thermochemischen Untersuchung macht BERTHELOT⁴ einige kurze Angaben über die Möglichkeit der Existenz des Baryumperbromids BaBr_6 . GOODWIN⁵ hat gezeigt, daß eine Lösung von Chlor in SrCl_2 oder CaCl_2 beim Abkühlen kein Chlorhydrat ausscheidet.

¹ BAUDRIMONT, *Compt. rend.* **51**, 527. — DOSSIUS und WEITH, *Zeitschr. phys. Chem.* **5**, 379.

² *Z. anorg. Chem.* **1**, 85, 442.

³ LE BLANC und NOYES, *Zeitschr. phys. Chem.* **6**, 401.

⁴ BERTHELOT, *Compt. rend.* **94**, 1619; **100**, 761.

⁵ GOODWIN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **15**, 3039.

Demnach scheint das Chlor in der Lösung nicht in freiem Zustande gelöst zu sein, sondern ist wahrscheinlich von den Chloriden unter Bildung von Polychloriden addiert worden. JAKOWKIN¹ nimmt an, dafs beim Auflösen von Jod in Baryumjodid eine Verbindung BaJ_6 entsteht.

Da über die Löslichkeit von Jod in den Chloriden und Bromiden bisher nichts bekannt war, habe ich zuerst diese Verhältnisse quantitativ untersucht. Es wurden 10 %ige Lösungen der Erdalkali-haloride mit einem Überschufs von gepulvertem Jod versetzt und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Halogen anfang zu verdampfen. Nach längerem energischen Schütteln wurden die Kölbchen, welche 50 ccm fafsen, in ein Wasserbad von konstanter Temperatur gehängt, und der Inhalt nach drei Stunden gegen $Na_2S_2O_3$ titriert. Das Jod hatte sich inzwischen in feinen nadel-förmigen Krystallen zum Teil wieder ausgeschieden.

Von 100 ccm der 10 %igen Lösungen werden gelöst:

	Cl_2	Br_2	J_2
Ba	0.067	0.231	6.541 g J
Sr	0.066	0.270	6.616 g J
Ca	0.078	0.274	8.062 g J
Temp.	18.5°	13.5°	13.5°

Die Löslichkeit von Jod in reinem Wasser bei mittlerer Tem-peratur ist 0.0142. Demnach wird auch durch die Chloride und Bromide bedeutend mehr Jod aufgenommen, als von reinem Wasser. Eine quantitative Bestimmung der von Chloriden und Bromiden auf-genommenen Brommengen war nicht möglich, da die Lösungen kontinuierlich Bromdämpfe ausstossen. Ebenso verhalten sich mit Chlor gesättigte Chloridlösungen. Ich konnte nur feststellen, dafs, wie schon BERTHELOT² gefunden hat, das Brom in beträchtlicher Menge aufgenommen wird.

Es war nun zu entscheiden, ob die Halogene in den Lösungen chemisch gebunden oder nur physikalisch gelöst waren. Zur Lösung der Frage habe ich die kryoskopische Methode gewählt, da diese bei mehr oder weniger grofser Einfachheit der Ausführung eine fast beliebige Steigerung der Genauigkeit erlaubt. Der Apparat, welchen ich anwandte, ist von W. BILTZ und mir schon früher benutzt

¹ JAKOWKIN, *Zeitschr. phys. Chem.* **20**, 19.

² BERTHELOT, *Compt. rend.* **100**, 761.

worden und wird in einer demnächst erscheinenden Abhandlung¹ ausführlich beschrieben werden.

Als allgemeinstes Resultat der Gefrierpunktsbestimmungen ergibt sich, daß die Gefrierpunkte der Haloïdlösungen durch Zusatz von Halogen nur in äußerst geringem Maße verändert werden, und zwar gehen sie einige Male noch weiter herab, einige Male aber auch zurück. Es ist also die Molekülzahl des gelösten Stoffes nur sehr wenig gewachsen oder selbst in einigen Fällen geringer geworden. Das hinzugefügte Halogen ist demnach von den Erdalkalihaloïden gebunden und die entstandenen Polyhaloïde sind weniger dissoziiert als die Monohaloïde. Es ist vorläufig nicht möglich, etwas Sicheres über den Dissoziationszustand der gelösten Körper zu sagen, etwa nach dem Vorgange von JAKOWKIN² und YUKISHI OSAKA.³ Aber aus den Werten für die Konstante K und für das Molekulargewicht geht soviel hervor, daß sich in erster Linie stets eine Polyhalogenverbindung mit vier Halogenatomen bildet, also von der Form Me^uX_4 . Dieses Resultat werde ich weiter unten durch die Darstellung von Tetrajodiden stützen. Die mehrfachen Bromverbindungen konnte ich nur in beschränktem Maße untersuchen, da die ausgestoßenen Bromdämpfe den Apparat allmählich angriffen und zu zerstören drohten. Die Chlorverbindungen habe ich nur qualitativ untersucht. Sie ordnen sich aber ohne jeden Zweifel den übrigen Polyhaloïden bei; denn eine merkliche Temperaturerniedrigung konnte auch hier nicht konstatiert werden.

BaJ ₂	H ₂ O	Depr.	Mol.-Gew.	Konst.	Norm.
0.8895 g	81.58 g	0.143 °	141.63	51.31	0.028
1.9479	83.97	0.300	143.04	50.57	0.059
3.4961	87.46	0.511	144.72	49.98	0.102
5.2550	91.43	0.732	145.26	49.80	0.147
7.4028	96.28	0.985	144.4	50.12	0.197

Der theoretische Wert der Konstanten, $3 \cdot 18.5 = 55.5$, wird nur bei unendlicher Verdünnung erreicht. In Bezug auf den eigentümlichen Gang der Konstanten K und des Molekulargewichtes muß ich auf die erscheinende Abhandlung verweisen. In die letzte

¹ *Zeitschr. phys. Chem.*

² JAKOWKIN, *Zeitschr. phys. Chem.* **13**, 539; **20**, 19.

³ YUKISHI OSAKA, *Zeitschr. phys. Chem.* **38**, 743.

Lösung wurde nun gepulvertes Jod eingetragen und die Annahme gemacht, daß sich nur Tetrajodid gebildet hätte. Die gefundenen Werte für M und K stimmen gut. M' ist das mittlere berechnete Molekulargewicht.

BaJ ₂	J	% BaJ ₂	% BaJ ₄	H ₂ O	Depr.	M'	M	K	Norm.
7.4028	0.1732	6.88	0.25	96.28	0.984	403	148	50.39	0.195
7.4028	0.3689	6.58	0.55	96.28	0.983	410	151.91	49.97	0.197
7.4028	0.6173	6.21	0.92	96.28	0.982	424	156.93	49.93	0.197
7.4028	0.9583	5.71	1.42	96.28	0.980	441	163.93	49.81	0.197
7.4028	1.2016	5.35	1.78	96.28	0.980	455	168.7	49.39	0.199

Bei einem zweiten Versuche wurde eine Quantität Wasser allmählich mit einer Lösung versetzt, welche 24.75 % BaJ₂ und 19.39 % Jod enthielt. Diese Zusammensetzung entspricht einer Lösung mit 32.42 % BaJ₄ + 11.72 % BaJ₂ oder mit 9.83 % BaJ₂ + 34.31 % BaJ₈. Das mittlere Molekulargewicht ist dementsprechend 331, bezw. 712 und 786.

BaJ ₂ + J	H ₂ O	Depr.	M	K			Normalität		
				I	II	III	I	II	III
1.5061	81.17	0.113	303.75	20.15	43.38	47.95	0.056	0.026	0.024
5.0688	84.11	0.348	320.36	19.10	41.14	45.38	0.182	0.085	0.077
8.8338	87.22	0.567	330.46	18.52	39.88	44.00	0.306	0.179	0.162
12.3880	89.16	0.767	335.12	18.26	39.33	43.38	0.334	0.195	0.177
16.5270	93.58	0.967	345.73	18.11	39.01	43.03	0.543	0.248	0.225

Das Baryumbromid, welches bei der folgenden Bestimmung verwendet wurde, stellte ich mir durch Einwirkung von Brom auf eine Suspension von Baryumhydroxyd in 50 % Alkohol her. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Als Nebenprodukt bildet sich reichlich Essigsäureäthylester. Als ich auf analoge Weise Baryumjodid herstellen wollte, bildete sich stets in großer Menge Jodoform.

BaBr ₂	H ₂ O	Depr.	M	K	Norm.
5.622	86.74	1.080	111.03	49.49	0.218
7.954	89.34	1.488	110.68	49.64	0.300
10.768	92.48	1.960	109.90	50.00	0.392
13.753	95.82	2.442	108.74	50.53	0.483

Zu einer gewogenen Quantität Wasser wurde allmählich eine Lösung pipettiert, welche 23.58 % BaBr₂ + 5.32 % Br = 13.59 %

$\text{BaBr}_2 + 15.31\% \text{ BaBr}_4 = 18.60\% \text{ BaBr}_2 + 10.20\% \text{ BaBr}_6$ enthielt. Die bezüglichen mittleren Molekulargewichte sind 272, 371, 409. Auch in diesem Falle stimmen die gefundenen Werte am besten auf das Gemisch von Di- und Tetrabromid.

$\text{BaBr}_2 + \text{Br}_2$	H_2O	Depr.	M	K			Normalität		
				I	II	III	I	II	III
0.9200	84.13	0.150	134.9	37.42	50.89	56.10	0.040	0.029	0.026
2.0340	86.87	0.316	137.1	36.75	50.07	55.20	0.088	0.063	0.059
4.2342	92.29	0.573	148.1	33.98	46.44	51.08	0.169	0.125	0.113
4.9994	94.17	0.695	141.3	35.61	48.57	53.54	0.195	0.143	0.130

Zu dieser Lösung wurden nun zwei Quantitäten Jod hinzugefügt, wodurch der gelöste Stoff aus

$2.3486 \text{ BaBr}_2 + 2.0448 \text{ BaBr}_4 + 0.9350 \text{ BaBr}_4\text{J}_2$
bzw. aus $2.3486 \text{ BaBr}_2 + 0.5110 \text{ BaBr}_4 + 3.3213 \text{ BaBr}_4\text{J}_2$ besteht.

$\text{BaBr}_2 + \text{Br}_2 + \text{J}_2$	H_2O	Depr.	M	M'	K	Norm.
5.3284	94.17	0.692	151.3	431	52.71	0.131
6.1809	94.17	0.689	176.2	532	55.93	0.126

Bei Strontium und Calcium waren die beobachteten Verhältnisse die gleichen. Die gefundenen Daten setze ich kurz hierher.

SrJ_2	H_2O	Depr.	M	K	Norm.
0.6712	81.48	0.130	117.23	53.97	0.024
2.0809	83.84	0.385	119.26	53.05	0.073
3.2372	85.76	0.586	119.17	53.09	0.111
4.9600	88.64	0.894	115.78	54.64	0.164
6.4684	91.16	1.130	116.15	54.46	0.261

$31.76 \text{ SrJ}_2 + 15.21 \text{ J} = 21.55 \text{ SrJ}_6 + 25.42 \text{ SrJ}_2 = 35.64 \text{ SrJ}_4 + 11.34 \text{ SrJ}_2$. $M = 313, 570, 526$.

$\text{SrJ}_2 + \text{J}_2$	H_2O	Depr.	M	K			Normalität		
				I	II	III	I	II	III
1.0860	81.42	0.143	172.5	33.61	61.11	56.46	0.042	0.023	0.025
3.3789	84.01	0.454	163.9	35.40	64.35	59.38	0.128	0.070	0.077
5.2123	86.09	0.680	164.7	35.21	64.02	59.08	0.192	0.106	0.116
6.5895	87.63	0.840	165.2	35.12	63.82	58.90	0.238	0.131	0.144
9.6166	91.05	1.197	163.2	35.53	64.60	59.61	0.337	0.185	0.203

SrJ ₂	J ₂	H ₂ O	Depr.	M	M'	K	Norm.	% SrJ ₂	% SrJ ₄
6.4684	0.0205	91.16	1.128	116.7	343	54.39	0.207	6.27	0.03
6.4684	0.2474	91.16	1.126	121.0	360	55.31	0.208	5.96	0.32
6.4684	0.7466	91.16	1.127	129.9	380	54.05	0.209	5.29	0.97
6.4684	1.5990	91.16	1.127	145.1	423	53.97	0.214	4.16	2.05

SrBr ₂	H ₂ O	Depr.	M	K	Norm.
1.2017	83.28	0.245	86.53	53.02	0.058
2.2930	86.52	0.566	86.62	52.96	0.109
3.2763	89.44	0.784	84.47	53.08	0.148
4.9165	94.30	1.120	81.12	53.28	0.210
6.9005	100.19	1.492	83.46	53.72	0.278

SrBr ₂ + Br ₂	H ₂ O	Depr.	M	K			Normalität		
				I	II	III	I	II	III
1.0059	82.34	0.209	108.1	38.84	58.81	64.84	0.054	0.036	0.032
1.9211	84.42	0.379	111.0	37.80	56.96	63.12	0.103	0.053	0.047
2.8357	86.50	0.542	111.9	37.70	56.54	62.81	0.148	0.096	0.086
3.8757	88.86	0.719	112.7	37.42	56.38	62.48	0.192	0.128	0.114
5.2414	91.97	0.942	112.0	37.52	56.53	62.65	0.251	0.167	0.148

SrBr ₂ + Br ₂ + J ₂	H ₂ O	Depr.	M	M'	K	Norm.
5.3790	91.97	0.932	115.3	361	53.88	0.173
6.0114	91.97	0.928	129.5	435	58.27	0.159

CaJ ₂	H ₂ O	Depr.	M	K	Norm.
0.9646	82.21	0.197	110.19	49.36	0.034
2.2021	85.16	0.430	111.25	48.89	0.088
3.1253	87.37	0.594	111.49	48.82	0.122
4.7979	95.98	0.830	111.42	48.82	0.170
5.7206	98.18	0.985	109.43	49.70	0.198

CaJ ₂ + J ₂	H ₂ O	Depr.	M	K			Normalität		
				I	II	III	I	II	III
0.7062	81.26	0.117	137.4	38.75	48.60	53.72	0.081	0.024	0.023
1.8520	83.57	0.306	134.0	39.74	49.85	55.09	0.078	0.061	0.058
2.7612	85.41	0.455	131.4	40.51	50.81	56.16	0.114	0.088	0.083
4.4452	88.82	0.706	131.1	40.60	50.92	56.28	0.173	0.137	0.129
5.6327	91.22	0.874	130.7	40.74	51.09	56.47	0.214	0.164	0.155

CaJ ₂	J	% CaJ ₂	% CaJ ₄	H ₂ O	Depr.	M	M'	K	Norm.
3.1254	0.3712	3.07	0.91	87.37	0.591	125.3	352.5	52.06	0.114
3.1254	0.5989	2.76	1.47	87.37	0.590	133.7	382.5	52.94	0.111
3.1254	0.8917	2.40	2.15	87.37	0.590	144.2	414.3	53.16	0.111
3.1254	1.4017	1.69	3.40	87.37	0.592	162.5	464.0	52.84	0.112

CaBr ₂	H ₂ O	Depr.	M	K	Norm.
0.8598	82.67	0.264	72.89	50.76	0.052
1.4511	84.07	0.441	72.41	51.10	0.086
2.3443	86.20	0.703	71.57	51.70	0.136
3.6552	89.31	1.066	71.03	52.09	0.205
4.7397	91.89	1.363	70.01	52.85	0.258

CaBr ₂ + Br	H ₂ O	Depr.	M	K			Normalität		
				I	II	III	I	II	III
0.8354	79.50	0.203	95.8	36.12	60.98	73.82	0.056	0.033	0.028
1.9056	81.23	0.429	101.2	34.20	57.73	69.72	0.125	0.074	0.062
3.4006	83.65	0.659	114.1	30.32	51.17	61.94	0.216	0.129	0.107
4.8487	85.99	1.017	102.5	33.73	56.94	68.92	0.298	0.179	0.148
5.9988	87.85	1.233	102.6	33.72	56.89	68.91	0.368	0.216	0.179

SrBr ₂ + Br ₂ + J ₂	H ₂ O	Depr.	M	M'	K	Norm.
6.1172	87.85	1.239	104.0	326.6	58.11	0.213
6.3403	87.85	1.244	107.3	356.0	61.36	0.203
7.0799	87.85	1.250	108.8	386.7	60.00	0.219
7.9185	87.85	1.256	133.0	475.1	66.20	0.190

Die Lösungen der drei Chloride wurden nacheinander mit Cl, Br und J gesättigt. Sie zeigten jedoch keine gröfsere Änderung der Gefriertemperatur. Der Gehalt an Cl und Br konnte nicht genau bestimmt werden, da diese beiden Halogene fortwährend aus der Lösung entwichen, und Jod war nur in sehr geringer Menge gelöst, wie schon aus der Tabelle der Löslichkeit des Jods hervorgeht.

In Übereinstimmung mit vereinzelt früheren Versuchen geht aus dieser Untersuchung hervor, dafs Polyhalogenverbindungen in Lösungen existieren und dafs sie ziemlich stark dissoziiert sind. Ich versuchte nun, diese Körper in festem Zustande zu gewinnen. Ein Erfolg wurde jedoch nur bei den Jodiden der Erdalkalien erzielt.

Das Calciumtetrajodid CaJ_4 kann sehr leicht durch Mischen von gepulvertem Jod und Calciumjodid in den entsprechenden Gewichtsverhältnissen erhalten werden. Erwärmt man das Gemenge der trockenen Komponenten auf dem Wasserbade, so verflüssigt sich dasselbe mit tiefschwarzer Farbe zwischen 70 und 80°. Der genaue Schmelzpunkt läfst sich nur sehr schwierig bestimmen, da das Tetrajodid ebenso hygroskopisch ist wie das Dijodid. Beim Erstarren der geschmolzenen Substanz bildet sich eine krystallinische Masse, und es war möglich, bisweilen einige Nadeln zu isolieren. Der Krystallbrei reflektiert das Licht mit grünem Metallglanze. Dafs hier kein mechanisches Gemenge der beiden Komponenten vorliegt, ergibt sich daraus, dafs auch bei 100° keine Joddämpfe auftreten, wie man dies bei freiem Jod stets beobachten kann. Die Tetrajodide von Strontium und Baryum verhalten sich wie CaJ_4 . Die Verflüssigung des Gemisches auf dem Wasserbade mufs oft durch eine Spur Wasser eingeleitet werden, und dann ist eine Krystallisation speziell beim BaJ_4 oft nur durch stärkeres Abkühlen zu erreichen.

In Wasser lösen sich die drei Tetrajodide mit rotbrauner Farbe glatt auf. Hierdurch unterscheiden sie sich von den höheren Jodiden, welche bei mäfsiger Verdünnung Jod abscheiden. Aus den Lösungen der Tetrajodide können zwei Atome Jod durch CS_2 , CHCl_3 u. s. w. extrahiert werden. Dasselbe ist auch bei den festen Körpern möglich.

Schmilzt man die normalen Jodide mit zwei, drei und vier Molekülen Jod zusammen, so erhält man krystallinische Masse von der Zusammensetzung $\text{M}^{\text{II}}\text{J}_6$, $\text{M}^{\text{II}}\text{J}_8$ und $\text{M}^{\text{II}}\text{J}_{10}$. Diese Körper sind im Aussehen den Tetrajodiden ganz ähnlich. Dafs hier Verbindungen

vorliegen, ergibt sich wie bei den Tetrajodiden aus den so außerordentlich verringerten Dampfdrucken des Jods. Sublimationsprodukte wurden nicht beobachtet. Diese Polyjodide sind zwar ebenfalls hygroskopisch; aber gegen gröfsere Wassermengen sind sie sehr unbeständig, und sie zerfallen zum grofsen Teile in freies fein verteiltes Jod und die entsprechenden Tetraiodide.

Beim Erwärmen eines Moleküles Calciumbromid mit einem Molekül Brom entstand eine rotbraune, flüssige Masse, die beim Abkühlen zu einem tiefroten Kystallbrei erstarrte. Diese Substanz giebt jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur fortwährend Brom an die Umgebung ab, während weifses Calciumbromid zurückbleibt, sodafs es doch wohl zweifelhaft ist, ob hier eine Verbindung CaBr_4 vorliegt. Ein gleiches Verhalten wurde beim Strontium und Baryum beobachtet. Die höheren Bromide der Erdalkalien scheinen noch unbeständiger zu sein wie die Tetrabromide. Ebenso war es mir nicht möglich, Bromjodverbindungen zu erhalten. Von den Chloriden liefs sich überhaupt keine Polyhalogenverbindung in festem Zustande darstellen.

Während in den Lösungen unzweifelhaft die Polyhalotde als chemische Verbindungen vorliegen, kann man die festen Polyjodide wohl besser als Molekülverbindungen von Me^nJ_2 und $n\text{J}_2$ betrachten. Denn die Eigenschaften der Körper haben grofse Ähnlichkeit mit denen der einzelnen Komponenten. Ferner ist die Bindung eine derartig lockere, dafs Brom und Chlor gar nicht festgehalten werden.

Bei den mehrfachen Halogenverbindungen der Alkalien wächst die Beständigkeit bis zum Cäsium. Die Erdalkalien zeigen ein umgekehrtes Verhalten, da die Calciumverbindung CaJ_4 die stabilste zu sein scheint. Ein anormales Verhalten läfst sich auch aus den Gefrierpunktsbestimmungen ersehen. Betrachtet man die Konstanten K von BaCl_2 , BaBr_2 und BaJ_2 , so zeigt sich, dafs der Wert für BaJ_2 dem idealen Werte 55.5 am nächsten kommt, und dafs BaCl_2 am entferntesten liegt. Demnach müfste BaJ_2 in Lösung am stärksten dissoziiert sein, und BaBr_2 noch stärker als BaCl_2 , wenn diese Anomalie nicht durch andere Ursachen bedingt ist, was auch der Fall zu sein scheint. Bei den Strontium- und Calciumverbindungen liegen die Verhältnisse ganz ähnlich.

Göttingen, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Dezember 1901.