

65. Die Zustandsdiagramme von Quecksilber(II)-Jodid mit den dreiwertigen Jodiden von drei Elementen der 5. Gruppe des Periodischen Systems

von A. Gäumann

Institut für Technische Physik an der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(19. II. 68)

Summary. The temperature/concentration diagrams of the binary systems of HgJ_2 with AsJ_3 , SbJ_3 , and BiJ_3 are determined by differential-thermal analysis. In addition to the temperature of the several phase transitions the peak areas of the differential curves are evaluated as a new quantity of measurement. Eutectic systems are found in each case.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über gerichtete Erstarrung und Zonenschmelzen von Verbindungen interessieren die Konzentrations-/Temperaturdiagramme der entsprechenden binären Systeme [1]. Aus analytischen, thermischen und präparativen Erwägungen wurden die Systeme $\text{HgJ}_2/\text{AsJ}_3$; $\text{HgJ}_2/\text{SbJ}_3$, $\text{HgJ}_2/\text{BiJ}_3$ als Testsysteme gewählt. Ihre Phasendiagramme wurden durch Differentialthermo-Analyse (DTA.) [2], bestimmt.

1. *Ausgangssubstanzen.* – a) *Quecksilber (II)-Jodid* wurde aus einer wässrigen Lösung von Quecksilber(II)-Nitrat mit der stöchiometrischen Menge KJ gefällt. Die leuchtend rote Fällung wurde gewaschen, getrocknet und anschliessend im SOXHLET mit Aceton extrahiert. Wiederholte Sublimation bei 10^{-2} Torr führte zu genau definiertem, hochreinem Quecksilber(II)-Jodid; Schmelzwärme 4,5 kcal/Mol. Die durch DTA. bestimmten Umwandlungs- und Schmelzpunkte verschieden vorbehandelter Präparate zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1. Schmelz- und Umwandlungstemperaturen von HgJ_2

Präparat	α - β °C	Smp. °C
Umkristallisiert aus Aceton	130,5/131,0	248,5/249,5
Extrahiert mit Aceton	132,5	251,0/251,5
1mal sublimiert	132,0/133,0	251,5/252,0
2mal sublimiert	131,5	252,5/253,0
Literatur	127,0/131,0	259,0

b) *Arsen (III)-Jodid und Antimon (III)-Jodid* wurden direkt aus den Elementen (Metallüberschuss) durch Kochen unter Rückfluss unter Toluol hergestellt, das Kristallisat wurde anschliessend durch Extraktion im SOXHLET mit Toluol vom überschüssigen Metall getrennt. Das Lösungsmittel wurde weitgehend abdestilliert, der Kristallbrei bei 10 Torr/70° getrocknet und zur letzten Reinigung bei 120–150°/10⁻² Torr sublimiert. Die Präparate sind grobkristallin, AsJ_3 leuchtend

Tabelle 2. Schmelzpunkte von AsJ_3 und SbJ_3

Präparat	AsJ_3 °C	SbJ_3 °C
Extrahiert, getrocknet	134,5/135,5	163,0/164,0
1mal sublimiert	138,5	170,0/170,5
Literatur	138,6	170,0

rot, SbJ_3 rotorange. Schmelzwärmen: $\text{AsJ}_3 \sim 7,8$ kcal/Mol (DTA.); SbJ_3 11,0 kcal/Mol. Tabelle 2 zeigt die durch DTA. bestimmten Schmelzpunkte der Präparate nach verschiedener Vorbehandlung.

c) *Wismut(III)-Jodid*. Im Gegensatz zu den beiden vorgängig beschriebenen Jodiden ist die Löslichkeit von BiJ_3 in Toluol so klein, dass eine Synthese aus den Elementen nur sehr mühsam gelingt (Deckschichtenbildung). Verhältnismässig gut lässt sich die Reaktion dagegen unter Alkohol durchführen. Wie bei b) wurde dabei mit einem Metallüberschuss gearbeitet und das Reaktionsprodukt anschliessend durch Extraktion mit Toluol im SOXHLET von unverbrauchtem Metall getrennt. Die Weiterbehandlung von BiJ_3 verläuft analog wie diejenige der beiden vorstehend beschriebenen Jodide. Die sublimierten Reinpräparate sind grobkristallin, grau, metallisch glänzend. Die Schmelzpunkte verschieden reiner Präparate (DTA.) zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3. Schmelzpunkt von BiJ_3

Präparat	Smp. °C
Extrahiert (Toluol)	401,0/402,0
Sublimiert	404,8/405,0
Literatur	408,0

2. *Messtechnik*. Die Jodide der 5. Gruppe des Periodischen Systems sind sublimierbar und zersetzen sich bei höherer Temperatur an der Luft. Die DTA.-Messungen wurden daher mit dem von uns entwickelten Ampullenmesskopf durchgeführt [3]. Die einzelnen Mischungen (Totaleinwaage 500 mg) wurden in zugeschmolzenen Pyrexampullen unter Stickstoff zur Messung gebracht und jeweils 3–4 Zyklen mit einer Heiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit von $1^\circ/\text{min}$ zwischen zwei vorgegebenen Grenztemperaturen aufgenommen. Die tabellierten Werte sind Mittelwerte aus diesen Messungen, die Streuung betrug max. $\pm 0,5^\circ$.

Neben der reinen Temperatúrauswertung der DTA.-Kurven zur Festlegung der Phasengrenzen wurden auch die Ausschlagsflächen bestimmt. Die Flächen wurden mit einem Scheiben-Polarplanimeter (Typ 804, AMSLER) vermessen. Das Flächen-/Konzentrationsdiagramm ermöglicht eine genauere Festlegung der Eutektzusammensetzung, der Grenzlöslichkeit und eine Kontrolle der Temperatúrauswertung. Es muss jedoch beachtet werden, dass diese Flächen nur relative Vergleichswerte darstellen und nicht als quantitatives Mass für reaktionsbedingte Wärmeumsätze angesprochen werden dürfen [4].

3. *Ergebnisse*. Die folgenden Tabellen und Diagramme zeigen die thermischen Mittelwerte, die Phasendiagramme und die Konz.-/Flächenverhältnisse der drei binären Systeme $\text{HgJ}_2/\text{AsJ}_3$; $\text{HgJ}_2/\text{SbJ}_3$; $\text{HgJ}_2/\text{BiJ}_3$. Flächen können nur bei identischer Totaleinwaage, bei gleichen Messbedingungen und bei Verwendung desselben Messkopfes verglichen werden.

4. *Diskussion der Ergebnisse*. Alle drei Systeme ergeben reine Eutektidiagramme. Mit steigendem Schmelzpunkt der zweiten Komponente (AsJ_3 - SbJ_3 - BiJ_3) verschiebt sich die eutektische Zusammensetzung gegen höhere HgJ_2 -Gehalte, und die Eutekttemperatur steigt. Eine vergleichsweise Zusammenstellung dieser Werte zeigt Tabelle 7.

Bei den Systemen mit SbJ_3 und AsJ_3 scheint eine recht gute Löslichkeit in fester Phase des AsJ_3 resp. SbJ_3 in β - HgJ_2 vorzuliegen, während HgJ_2 in den entsprechenden Jodiden und diese in α - HgJ_2 wenig löslich sind. Beim System $\text{HgJ}_2/\text{BiJ}_3$ verhindert die kleine Differenz zwischen Eutekt- und Schmelztemperatur des HgJ_2 , ebenso die Nähe der Eutektzusammensetzung beim reinen HgJ_2 eine Bestimmung der Soliduskurve HgJ_2 -Eutektlinie.

Tabelle 4. System HgJ_2/AsJ_3

% HgJ_2	Einwaage mg	Temp. °C (Mittel)			Flächen $mm^2/500$ mg	
		Solid.	Liquid.	Eutekt	Eutekt	Zwischengeb.
100	499	–	252,5	–	(α/β 226)	Smfl. ... 1182
95,1	501,9	205,5	251,0	131,0	246	1135
89,8	500,25	177,5	248,5	129,5	347	1025
85,0	498,55	168,0	242,0	128,5	442	1000
79,8	501,75	160,0	240,5	129,5	516	896
75,2	499,6	151,5	235,5	129,5	510	840
70,2	507,55	141,5	233,5	129,0	595	733
65,1	501,3	133,0?	229,0	129,5	18	730
59,9	498,6	?	223,0	129,0	741	650
54,9	508,5	–	219,5	129,0	863	587
50,2	501,0	–	215,5	128,5	910	515
45,0	497,45	–	207,5	129,5	980	484
39,9	499,75	–	202,5	129,0	1003	394
35,0	509,5	–	195,0	129,5	1168	310
30,4	504,9	–	187,0	128,5	1200	250
27,4	577,55	–	?	129,0	1242	224
20,1	501,5	–	–	129,0	1385	105
15,1	503,55	–	–	128,5	–	–
10,0	500,0	–	–	128,5	1407	–
7,22	550,85	–	–	128,5	1482	= $\sum E+Z$
5,12	501,5	–	136,5	129,0	707	–
0,0	503,8	–	138,5	–	–	1410

Bemerkungen: Ein Fragezeichen bedeutet keinen eindeutig auswertbaren Ausschlag. Des streifenden Beginns wegen sind die Solidustemperaturen im Konzentrationsgebiet zwischen 80% und 65% HgJ_2 relativ unsicher, ebenso die Liquidustemperatur in Eutektnähe. Eutektemperatur: 129°; Eutektzusammensetzung: 10,5% HgJ_2 .

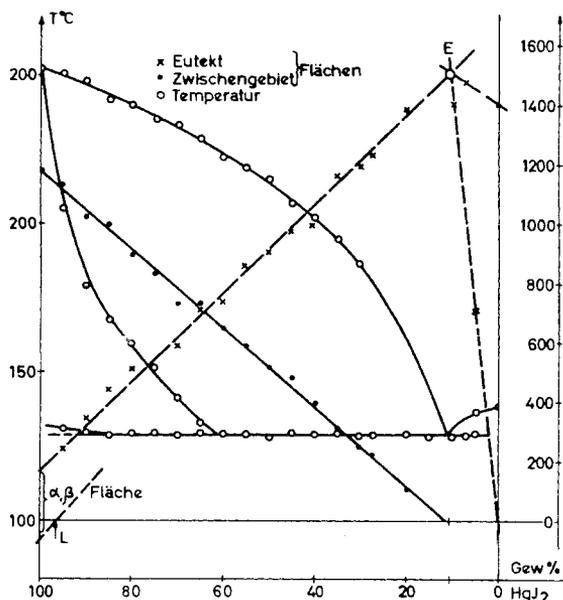


Fig. 1. System HgJ_2/AsJ_3

Tabelle 5. System HgJ_2/SbJ_3

% HgJ_2	Einwaage mg	Temp. °C (Mittel)				Flächen $mm^2/500$ mg		
		α/β	Solid.	Liquid	Eutekt	Eutekt	$\alpha-\beta$	Zwischengeb.
100	499,0	131,5	–	252,5	–	–	5,206	Smfl. ... 1182
95,0	499,0	131,5	237,5	249,0	–	–	200,0	
89,8	501,0	130,0	228,0	243,5	–	–	?	
80,2	499,0	131,5	201,0	234,5	139,5	184,0	165,0	
74,5	498,0	131,0	189,5	230,5	143,5	275,0	151,0	
68,8	501,0	130,5	171,0	225,0	145,5	348,0	140,0	
59,5	502,0	131,0	155	213,0	148,0	496,0	123,0	
55,0	500,0	131	–	208,5	148,5	–	–	
50,0	499,0	131	–	206,0	148,5	660,0	107,0	
45,0	500,0	130,5	–	?	148,0	–	–	
41,7	500,0	132,0	–	196,5	147,5	770,5	91,0	
34,9	1000,0	130,5	–	181,0	148,5	–	–	
30,0	500,0	131,5	–	?	148,0	941,0	60,0	
25,4	499,2	131,0	–	–	148,0	1033,0	–	
19,9	502,0	131,5	–	–	147,0	898,0	–	
15,1	499,0	131,0	–	158,5	147,5	700,0	34,0	
8,35	600,0	131,0	–	164,5	146,5	405,0	14,2	
4,8	499,0	131,0	–	169,5	147,5	227,5	–	
0,0	499,2	–	–	170,5	–	–	–	Smfl. ... 1423

Eutekttemperatur: 147,5°; Eutektzusammensetzung: 22,5% HgJ_2

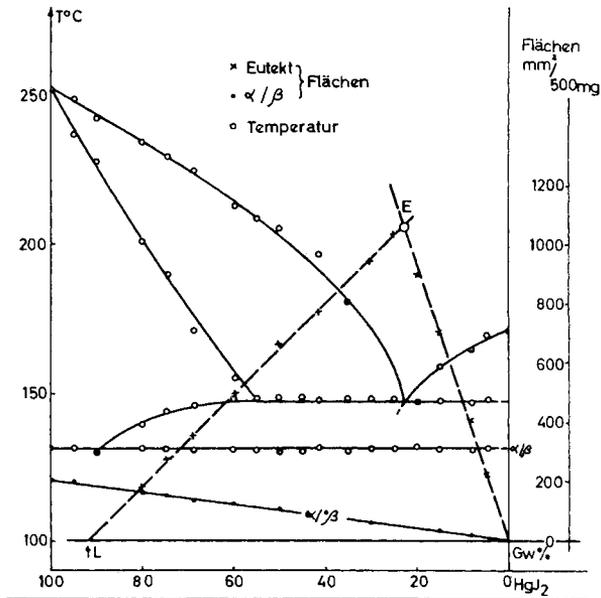
Fig. 2. System HgJ_2/SbJ_3

Tabelle 6. HgJ_2/BiJ_3

% HgJ_2	Einwaage mg	Temp. °C (Mittel)			Flächen $mm^2/500\text{ mg}$	
		$\alpha\beta$	Eutekt	Liquid	Eutekt	Z
100	499,0	131,5	–	252,5	Smfl.	1182
87,5	500,0	130,5	244,0	–	1190	?
76,0	504,0	129,0	244,0	286,5	1266,5	200,0
81,8	499,8	130,0	244,5	264,0	1352,0	65,0
65,2	498,4	130,0	244,0	312,0	1079,0	410,0
93,1	504,2	131,5	245,0	249,0	600,0	670,0
51,0	504,2	?	244,3	336,5	845,0	719,5
40,7	508,0	130,0	244,0	351,0	677,2	916,5
29,6	492,1	129,5	244,0	368,0	480,8	1158,2
21,4	494,4	130,0	244,5	377,5	344,2	1322,5
8,75	494,3	131,0	243,0	395,0	125,8	1611,0
2,4	499,7	130,0	244,0	261,0	Doppelhöcker	
6,52	1031,7	–	–	–	–	–
0,0	500,5	–	–	405,0	Smfl.	1765,0

Eutekttemperatur: 244,0°; Eutektzusammensetzung: 85,5% HgJ_2

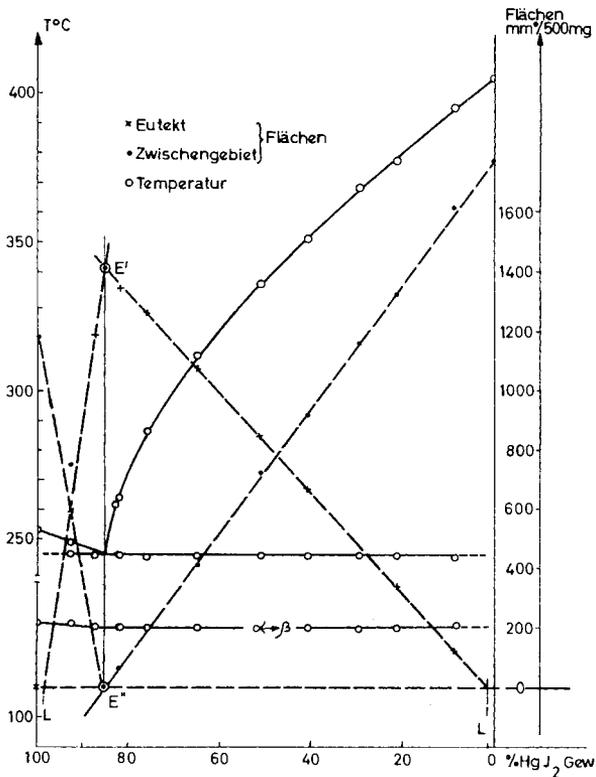


Fig. 3. System HgJ_2/BiJ_3

Tabelle 7. *Eutektwerte*

System	Eutekt- zusammensetzung	Eutekt- temperatur °C	Δ Smp. HgJ ₂ -XJ ₃
HgJ ₂ /AsJ ₃	10,5% HgJ ₂	129,0	+ 140,0
HgJ ₂ /SbJ ₃	22,5% HgJ ₂	147,5	+ 82,0
HgJ ₂ /BiJ ₃	85,5% HgJ ₂	244,0	- 152,0

Während bei den Systemen HgJ₂/SbJ₃ und HgJ₂/BiJ₃ die Temperatur der α - β -Umwandlung des HgJ₂ (130–131°) tiefer liegt als die Eutekttemperatur, das Eutekt also zwischen β -HgJ₂ und Jodid gebildet wird, weist das Diagramm HgJ₂/AsJ₃ eine tiefere Eutekttemperatur auf. Das Eutekt wird dementsprechend zwischen α -HgJ₂ und Jodid gebildet. Die Eutektflächen dieses Systemes enthalten daher auf der HgJ₂-Seite des Eutekts noch die Umwandlungswärme des überschüssigen HgJ₂. Dies muss bei der Flächenauswertung berücksichtigt werden (Schnittpunkt der E-Geraden mit der Flächennulllinie).

Dieser Schnittpunkt (in den Diagrammen mit L bezeichnet) entspricht der Löslichkeit der überschüssigen Komponente in ihrer Gegenkomponente bei der Eutekttemperatur (Eutektgrenze).

Die vorliegende Arbeit wurde uns durch Mittel der STIFTUNG UND DES ENTWICKLUNGSFONDS SELTENE METALLE, des Instituts für technische Physik an der ETH und des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ermöglicht.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. GÄUMANN, *Chimia* 18, 300 (1964); H. SCHILDKNECHT, «Zonenschmelzen», Verlag Chemie, Weinheim 1964; W. G. PFANN, «Zone melting», J. Wiley, New York 1966.
 [2] W. S. SMOTHERS, «Handbook of DTA.», Chem. Publ. Comp., New York 1966; P. D. GARN, «Thermoanalytical Methods of Investigation», Acad. Press, New York 1965.
 [3] A. GÄUMANN, *Chimia* 20, 82 (1966).
 [4] A. GÄUMANN & J. OSWALD, *Chimia* 21, 421 (1967).

66. Darstellung von (–)-iso-Caryophyllen aus (–)-Caryophyllen durch photochemisch erzeugte Thiylradikale

von K. H. Schulte-Elte und G. Ohloff

FIRMENICH & CIE, Laboratoire d'Etudes de Procédés, La Plaine-Genève

(15. III. 68)

Summary. A simple method for preparing (–)-iso-caryophyllene (**2**) by irradiation of (–)-caryophyllene (**1**) with a high-pressure mercury lamp in the presence of small quantities of diphenyldisulphide is described.

Das als Naturstoff unbekanntes (–)-iso-Caryophyllen (**2**) [1] war bisher in etwa 22-proz. Ausbeute aus dem in ätherischen Ölen weit verbreiteten [2] (–)-Caryophyllen (**1**) [1] zugänglich, indem man **1** direkt mit Distickstofftrioxid behandelte [1] [3], oder **2** aus dem Nitrosit von **1** in Freiheit setzte [4]. Durch thermische Isomerisierung von **1** erreichte man sogar Ausbeuten bis etwa 80% an **2** [5]. Um jedoch präparative Mengen **2** in hoher Reinheit darstellen zu können, eignen sich diese drei Methoden nur bedingt.