

Beiträge zur Kenntnis der Polyjodide.

(I. Mitteilung.)

Thermische Untersuchung des Systems $KJ—J_2$

von

R. Kremann und R. Schoulz.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juni 1912.)

Vor einiger Zeit haben R. Abegg und A. Hamburger¹ aus Lösungstensionsmessungen des Systems $KJ_n—Jodbenzol-$ lösung den berechtigten Schluß gezogen, daß bei 25° von den möglichen Kaliumpolyjodiden nur das Jodid KJ_7 im festen Zustande existenzfähig ist. Gelegentlich dieser Untersuchungen haben genannte Verfasser Erstarrungspunkte von Schmelzen des Systems $KJ—J_2$ im Konzentrationsintervall 100 bis 47 Molekularprozent J_2 festgelegt² und sind hierbei zu den in Fig. 1 mit Punkten (•) eingezeichneten, durch gestrichelte Kurven verbundenen Resultaten gelangt. Sie haben die Schmelzlinie AB des Jods, ein bei $80\cdot5^\circ$ und zirka 79\cdot5 Molekularprozent J_2 liegendes Eutektikum B , sowie ein nun folgendes, fast horizontales Stück BB_1 der Erstarrungskurve festgelegt, das bei weiter, über 50 Molekularprozent KJ steigendem KJ -Gehalt etwas ansteigt (Stück B_1C). Die genannten Autoren sprechen den Punkt B_1 bei 82° und zirka 50 Molekularprozent KJ (also

¹ Ztschr. f. anorg. Chemie, 50, 403 (1906).

² L. c., p. 431 ff.

ungefähr der Verbindung KJ_3 entsprechend) als ein zweites Eutektikum an. Das zwischen den beiden Eutektika B und B_1 liegende, fast horizontale Stück der Schmelzlinie würde dann einem Polyjodid entsprechen, das in der Schmelze in weitestgehendem Maße dissoziiert wäre. Es liegt also hier ein neuer

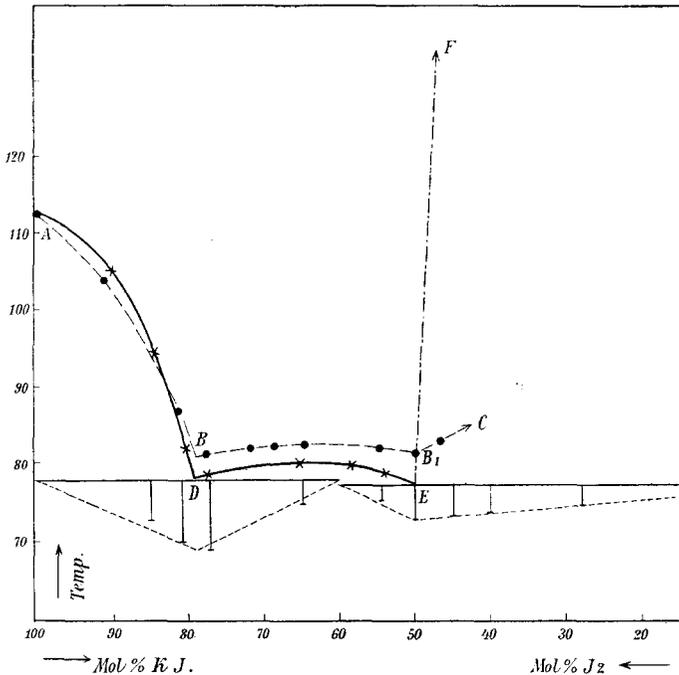


Fig. 1.

Fall des von dem Einen von uns¹ am Beispiel Naphtalin—*m*-Dinitrobenzol zuerst beobachteten Falles vor, daß die weitgehende Dissoziation einer Verbindung im Schmelzfluß ein praktisch horizontales Stück der Schmelzkurve indiziert, worauf sowohl Abegg und Hamburger in der zitierten Arbeit als auch neuerdings F. Olivari² hinweisen. Innerhalb des dem horizontalen Stück BB_1 der Schmelzkurve entsprechenden

¹ Monatshefte für Chemie, 25, 1246 (1904).

² Atti R. Accad. dei Lincei [5], 17, II, 717 (1908).

Konzentrationsintervalle liegen, die Zusammensetzungen der Polyjodide KJ_7 bis KJ_3 .

Infolge des geringen Temperaturunterschiedes der beiden Eutektika B und B_1 von den übrigen zwischenliegenden Punkten ist es nun, worauf Abegg und Hamburger schon hinweisen, schlechterdings unmöglich, eine nähere Entscheidung zwischen den Formeln KJ_7 bis KJ_3 für das längs BB_1 als Bodenkörper vorliegende Polyjodid zu finden.

Wir haben nun durch Vergleich der Haltzeiten der eutektischen Krystallisationen versucht, für die Beantwortung der oben ausgeführten Frage Anhaltspunkte zu finden, sowie über die allfällige Existenz eines Dijodides KJ_2 zu entscheiden, indem wir unsere Versuche bis zu der dem Dijodid entsprechenden Zusammensetzung der Schmelzen ausdehnten.

Wir haben zu unseren Versuchen stets je zirka 20 g wechselnder Mengen von reinem Jod und feingepulvertem reinem Kaliumjodid in gleich große Gefäße beistehender Form (Fig. 2) vom Rauminhalt von zirka 30 cm^3 gefüllt und dieselben bei C abgeschmolzen, so daß die Mischungen vollkommen luftdicht abgeschlossen waren und leicht auf Temperaturen bis zirka 300° erhitzt werden konnten. Das in das Gefäß eingestülpte, zirka 2 mm weite, unten bei B geschlossene Glasrohr AB hatte den Zweck, behufs Temperaturmessung ein Thermoelement aufzunehmen.

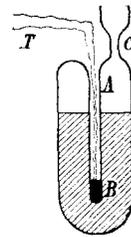


Fig. 2.

Zur besseren Übertragung der Temperatur der geschmolzenen Mischung auf die Lötstelle des Thermoelementes wurden in das Glasrohr AB einige Tropfen Quecksilber einfließen gelassen.

Die so gefüllten Gefäße wurden stets mehrere Tage bei zirka 250° (die KJ -reichen Mischungen bis zirka 300°) erhitzt, bevor wir die Zeitabkühlungskurven aufnahmen. Die aus den Zeitabkühlungskurven abgeleiteten Versuchsdaten sind in der folgenden Tabelle mitgeteilt.

Zusammensetzung der Mischung		Molekularprozent J ₂	Temperatur der primären Krystallauscheidung	Temperatur der eutektischen Krystallisation	Idealisierte Haltzeit derselben in Minuten
g KJ	g J ₂				
0·00	20·0	100·0	112·0°	—	—
1·27	19·1	90·27	105·9°	—	—
1·83	16·4	85·4	93·8°	69·0°	5
2·79	18·0	80·8	81·5°	74·3°	8
3·17	16·8	77·5	77·8°	76·1°	8 ¹ / ₂
5·25	15·4	65·5	79·6°	74·0°	3
6·23	13·41	58·5	79·8°	76·9°	1 ¹ / ₂
6·88	12·60	54·6	78·9°	74·8°	2
7·87	11·87	49·5	} aus den Zeit- abkühlungs- kurven nicht ersichtlich	75·0°	4
9·13	11·20	44·2		74·4°	3 ¹ / ₂
9·96	9·91	39·4		74·7°	3
10·68	6·43	28·6		74·4°	2

Die von uns beobachteten Haltpunkte primärer Krystallisation sind in Fig. 1 mit Kreuzen (x) eingetragen und durch die Kurven *AD* (Jodkurve) und *DE* (Polyjodidkurve) verbunden.

Bei Betrachtung unserer Versuche ist vor allem zu bemerken, daß die Schmelzen, wie auch schon Abegg und Hamburger bemerkt haben, äußerst stark zur Unterkühlung neigten. Die allgemeine Form der Zeitabkühlungskurven war die in Fig. 3 dargestellte. Die Vermeidung der Unterkühlung durch Rühren oder Impfen war, da wir in geschlossenen Gefäßen arbeiteten, undurchführbar.¹ Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß die maximalen, von uns beobachteten Temperaturen noch um ein bis zwei Grade zu tief liegen können. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes erscheint die Übereinstimmung unserer Ver-

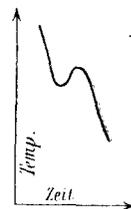


Fig. 3.

¹ Es käme hier höchstens eine elektromagnetische Rührung in Betracht, wobei aber das im Gefäß befindliche Metall durch das Jod nicht angegriffen werden dürfte.

suche in den geschlossenen Gefäßen mit denen von Abegg und Hamburger eine befriedigende, besonders bei den J_2 -reicheren Schmelzen.

Betrachten wir nun die Haltzeiten der eutektischen Krystallisation, so kann man ganz deutlich sehen, daß zwei Serien von Haltzeiten zu unterscheiden sind, deren jede ein Maximum hat, und zwar die eine bei einem Gehalt von 20·5, die andere bei einem Gehalt von 50 Molekularprozent KJ.

Das Nullwerden der Haltzeiten beobachtet man einerseits bei reinem Jod, beziehungsweise reinem KJ, andererseits bei einer Mischung mit 60 Molekularprozent J_2 und 40 Molekularprozent KJ. Wir müssen also aus diesem Umstande schließen, daß der längs der Kurve *DE* vorliegende Bodenkörper ein Polyjodid der Zusammensetzung $2KJ \cdot 3J_2$ ($= KJ_4$) ist. Der Umstand, daß Mischungen im Intervall von 50 bis 28·6 Molekularprozent J_2 stets Haltpunkte bei praktisch ein- und derselben Temperatur aufweisen, macht es wahrscheinlich, daß ein jodärmeres Polyjodid, etwa KJ_2 , nicht existiert. Daß man in diesem Konzentrationsintervall, dem primäre Ausscheidung von festem KJ entsprechen würde, die Temperatur der primären Krystallauscheidung nicht aus Knicken der Zeitabkühlungskurven erkennen kann, ist nicht verwunderlich. Denn, vorausgesetzt, daß vom zweiten Eutektikum bei *E* die Jodkaliumkurve nach dem Schmelzpunkt des reinen Jodkaliums bei 705° ¹ verläuft, würde dieselbe etwa der Linie *EF* entsprechen. Es ist leicht einzusehen, daß bei dem steilen Verlauf derselben während des Auskrystallisierens von KJ die Temperatur so rasch fällt, daß diese Krystallisation von KJ auf den Zeitabkühlungskurven nicht zum Ausdruck kommt.

Bemerkt soll nur noch werden, daß für die Temperatur der eutektischen Krystallisation der höchste der für jede der beiden Serien beobachteten Werte als der wahrscheinlichste anzunehmen ist, das ist für das Eutektikum bei *D* die Temperatur von zirka 76° , für das Eutektikum bei *E* die Temperatur von zirka 77° . Doch können nach dem oben Gesagten die Werte noch höher liegen. Dies geht schon daraus hervor, daß

¹ Ber. d. deutsch. chem. Ges., 36, 2357 (1903).

die dem Schnittpunkt der beiden Kurven primärer Krystallisation AD (Jodkurve) und DE (Polyjodidkurve) entsprechende Temperatur zirka 78° beträgt, statt 76° , welcher letzterer Wert als der maximalste beobachtet wurde und infolge Unterkühlung noch zu tief liegt. Wir haben daher, um die Haltzeiten der eutektischen Krystallisation vergleichen zu können, die Haltzeiten in Fig. 1 als Ordinaten von je einer der nach unseren Versuchen höchstmöglichen Temperatur entsprechenden Abszisse (das war für das Eutektikum bei D eine Temperatur von 78° , für das Eutektikum bei E eine solche von 77°) nach unten aufgetragen.

Wir kommen also auf Grund unserer Versuche zum Resultat, daß im System $KJ-J_2$ im festen Zustande nur ein Polyjodid der Zusammensetzung KJ_4 als Bodenkörper vorliegen dürfte und auch dieses im Schmelzfluß weitgehend dissoziiert ist. Dieses Resultat schließt natürlich weder aus, daß bei Aufnahme von Jod aus Benzollösung durch festes Jodkalium bei 25° ein Polyjodid KJ_7 als Bodenkörper gebildet wird, wie Abegg und Hamburger dies konstatiert haben, noch daß in wässrigen Lösungen Trijodionen J_3' gebildet werden.

In der nächsten Mitteilung werden wir über periodische Erscheinungen bei der Elektrolyse von Alkalijodiden, die auf Polyjodidbildung zurückzuführen sind, berichten.
