

Beiträge zur Kenntnis der Polyjodide

III. Mitteilung

Untersuchung des Systems CuJ—J_2

Von

R. Kremann und V. Borjanovics

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Juni 1915)

Die Beobachtung von Bädeker, daß Schichten, die durch Kondensation von Jod an Kupferplatten entstehen, eine gute Leitfähigkeit zeigen, wäre in Analogie mit anderen Fällen nach Streintz auf die Bildung von Polyjodiden des Kupfers im festen Zustand zurückzuführen gewesen.

Die Existenz von Polyjodiden des Kupfers in wässrigen Lösungen ist theoretisch undenkbar, zumal bereits die Verbindung CuJ_2 in CuJ und J zerfällt.

Hingegen wäre es nicht unmöglich, daß die Verbindung CuJ_2 und jodreichere Polyjodide beim Zusammenbringen der reinen Stoffe sich bilden. Die Entscheidung dieser Frage läßt sich durch Aufnahme eines Gleichgewichtsdiagrammes festflüssig treffen. Zur Aufnahme des Zustandsdiagrammes haben wir je 24 g wechselnder Mischungen von Jod und CuJ in Gefäße, die in Fig. 1 der I. Mitteilung¹ beschrieben sind, eingefüllt. Diese Gefäße tragen eine Einstülpung von zirka 2 mm lichter Weite, die den Zweck hat, ein Thermoelement

¹ Monatshefte für Chemie, 33, 1081.

aufzunehmen, um die jeweilige Temperatur der Mischung feststellen zu können.

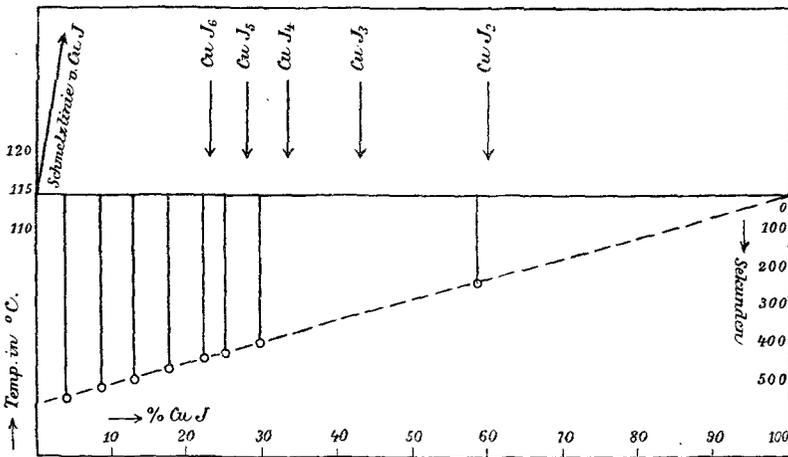
Nach der Füllung und nach dem Zuschmelzen wurde die Mischung zunächst 8 Stunden bei 180 bis 200° erhitzt (I. Versuchsreihe) und nachher die Zeitabkühlungskurven aufgenommen. Um sicher zu sein, daß bei den Versuchen wirklich Gleichgewichtszustände vorliegen, wurden einzelne dieser Mischungen nochmals 48 Stunden bei 200 bis 240° erhitzt und nochmals die Zeitabkühlungskurve aufgenommen (II. Versuchsreihe). Es soll sofort bemerkt werden, daß in beiden Fällen die Resultate der Zeitabkühlungskurven identisch waren. Wir lassen die Resultate tabellarisch folgen:

Tabelle 1.

Versuchsnummer	J ₂	CuJ	Summe in Gramm	Ge- wichts- prozent CuJ	I. Versuchsreihe		II. Versuchsreihe	
					Haltpunkt			
	Gramm				Tempe- ratur	Zeit in Se- kunden	Tempe- ratur	Zeit in Se- kunden
I	24·00	—	24·00	—	114·5	570	—	—
II	23·03	1·02	24·05	4·24	114·0	540	—	—
III	21·96	2·05	24·01	8·54	113·5	530	113·5	520
IV	21·04	3·03	24·07	12·68	113·5	500	113·0	495
V	19·90	4·00	23·90	16·74	114·0	475	134·5	480
VI	18·87	5·09	23·96	21·24	114·0	450	114·0	450
VII	18·00	5·99	23·99	24·97	114·0	430	—	—
VIII	17·00	7·06	24·06	29·34	114·5	390	—	—
IX	15·64	8·42	24·06	34·99	} Gefäße gesprungen			
X	14·13	9·95	24·08	41·32				
XI	9·92	13·97	23·89	58·47	114·5	240	—	—

Man beobachtet bei sämtlichen Mischungen also stets nur einen ausgeprägten Haltpunkt, und zwar bei einer Temperatur, die nahezu der Erstarrungstemperatur des reinen Jods entspricht. Tragen wir in einem Konzentrationstemperaturdiagramm auf einer der Temperatur der Haltpunkte entsprechenden Horizontalen die Haltzeiten auf, so sehen wir,

daß die Haltzeiten mit steigendem Gehalt an CuJ abnehmen und gegen reines CuJ stetig gegen Null konvergieren. Im Diagramm sind die Gewichtsprocente CuJ, die den möglichen Jodiden bis CuJ₆ entsprechen, markiert. Aus diesem Diagramm allein können wir folgendes schließen: Auch in Schmelzen von CuJ und J bilden sich weder die Verbindung CuJ₂ noch höhere Polyjodide, sondern die beiden Stoffe bilden ein einfaches Eutektikum, das ganz bei reinem Jod liegt. Die Schmelzlinie von CuJ, die also der primären Krystallisation



von CuJ entspricht, muß vom Schmelzpunkt des Jods steil gegen den Schmelzpunkt von CuJ ansteigen. Infolge dieses steilen Verlaufes ist es zu verstehen, daß die Haltpunkte, die der primären Krystallisation von CuJ entsprechen, auf den Zeitabkühlungskurven nicht zum Ausdruck kommen, besonders bei den jodreichen Mischungen, wo die primär sich ausscheidende Menge von CuJ stets klein ist. Diese jodreichsten Mischungen sind für die zu entscheidende Frage von Bedeutung und wurden daher von uns bevorzugt.

Bei jodärmeren Mischungen andererseits ist die Temperatur der primären Ausscheidung von CuJ zu hoch, als daß sie bei unserer Versuchsanordnung überhaupt erreicht werden konnte.

Trotz dieses Befundes der Gleichgewichtsdiagramme festflüssig könnte man meinen, daß sich gleichwohl Polyjodide bilden, die aber im Schmelzfluß weitgehend dissoziiert sind, so daß die eutektischen Haltpunkte und die der primären Krystallisation solcher Polyjodide verschimmen. Diese Annahme war ja schon deshalb unwahrscheinlich, weil in einem solchen Falle die Haltzeiten im Gebiete der jodreichen Schmelzen gleich sein müßten, da ja bei der Temperatur dieser Haltzeiten die gesamte Stoffmenge auskrystallisieren würde, was nicht der Fall ist.

Zur Sicherheit aber haben wir noch eine andere Methode herangezogen, um die Nichtexistenz der Polyjodide einwandfrei festzustellen.

Würden sich nämlich Polyjodide bilden, so müßte der Dampfdruck der erstarrten Schmelzen ein deutlich verschiedener, geringerer sein als von reinem Jod, sofern sie weniger Jod enthalten, als der Zusammensetzung der betreffenden Polyjodide entspricht. Liegen hingegen keine Polyjodide vor, sondern nur Jod und CuJ als Bodenkörper, wie a priori aus dem Zustandsdiagramm hervorgeht, so müßten alle untersuchten Mischungen den Dampfdruck des Jods aufweisen.

Statt den Dampfdruck zu messen, können wir auch die Verdampfungsgeschwindigkeit messen. Nach Stefan¹ ist die Verdampfungsgeschwindigkeit v proportional dem Logarithmus eines Bruches, dessen Zähler der Luftdruck p , dessen Nenner der um den Dampfdruck p_1 verminderte Luftdruck ist. Es ist also v dem Ausdruck $\log \frac{p}{p-p_1}$ proportional.

Wir haben einzelne Mischungen, mit denen Zeitabkühlungskurven aufgenommen worden waren, gepulvert, mit Glascherben gemischt in ein U-Rohr eingefüllt und im Thermostat bei 25° je 1 l trockene Luft durch die so gefüllte U-Röhre während bestimmter Zeiten — 5 bis $13 \cdot 5$ Minuten — hindurchgehen lassen. Die aus dem U-Rohr austretende Luft passierte eine Waschflasche mit Jodkaliumlösung, in der das mitgeführte Jod zurückgehalten und nach beendetem Versuch mit $1/100$ -

¹ Sitzungsber. der Wiener Akad. der Wiss. (2), 68, 400.

normaler Thiosulfatlösung vom Faktor 1·09 titriert wurde. Folgende Tabelle gibt die Versuchsergebnisse wieder.

Tabelle 2.

Versuch	Gewichts- prozent CuJ	Durch- leitungszeit in Minuten	Auf 1 l durchgeleitetes Gas verbrauchte Kubikzentimeter $\frac{1}{100}$ normale Thiosulfatlösung vom Faktor 1·09
I	0·00	a } 15	4·30
b }		30	4·30
c }		5	4·25
III	8·54	a } 7	4·35
b }		10	4·39
IV	12·68	a } 6·5	4·39
b }		6	4·35
V	16·74	a } 11	4·25
b }		12	4·35
VI	21·24	a } 12	4·35
b }		10	4·30
XI	58·47	a } 12	4·29
b }		13·5	4·30

Wie man sieht, ist die mitgeführte Jodmenge und damit der Dampfdruck der verwendeten Mischungen identisch mit dem des reinen Jods unter gleichen Umständen.

Auch diese Versuche ergeben also die Nichtexistenz von CuJ₂ und höherer Polyjodide auch in festem Zustande.

Hiermit erscheint obiger Erklärungsversuch hinfällig und die erwähnte Erscheinung muß auf einem anderen Wege erklärt werden.