

## DARSTELLUNG UND EINIGE THERMODYNAMISCHE EIGENSCHAFTEN DES WISMUTMONOJODIDS

BRUNO PREDEL UND DIETER ROTHACKER

*Institut für Metallforschung der Universität Münster, Westfalen (Deutschland)*

(Eingegangen den 16. März 1970)

### ABSTRACT

The phase diagram of the System Bi–BiI<sub>3</sub> has been revised by means of differential thermal analysis. Furthermore, we have succeeded in the isolation of the subhalogenide BiI and the determination of some of its thermodynamic data for the first time. The heat of formation from solid BiI<sub>3</sub> and solid bismuth amounts to  $\Delta H_{\text{BiI}} = -1040$  cal/mol. At 219°C BiI shows a phase transformation. The heat of transformation amounts to cal/mol.

### ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe der Differential-Thermoanalyse ist das Zustandsdiagramm des Systems Bi–BiJ<sub>3</sub> revidiert worden. Ferner gelang erstmals die Isolierung des Subhalogenids BiJ und die Bestimmung einiger seiner thermodynamischen Daten. Die Bildungsenthalpie aus festem BiJ<sub>3</sub> und festem Wismut beträgt  $\Delta H_{\text{BiJ}} = -1040$  cal/Mol. Bei 291°C weist das BiJ eine Phasenumwandlung auf. Die Umwandlungsenthalpie beträgt  $\Delta H_{\text{BiJ}}^u = 312$  cal/Mol.

### EINFÜHRUNG

Aus Untersuchungen der entsprechenden Zustandsdiagramme ist bekannt, daß Wismut mit seinen Trihalogeniden BiCl<sub>3</sub>, BiBr<sub>3</sub>, und BiJ<sub>3</sub> im flüssigen Zustand bei hinreichend hohen Temperaturen unbegrenzt mischbar ist und im festen Zustand Subhalogenide mit der ungefähren Zusammensetzung BiX bildet<sup>1</sup>. Das System Bi–BiF<sub>3</sub> wurde unseres Wissens noch nicht näher untersucht. Von den Subhalogeniden ist lediglich dasjenige des Systems Bi–BiCl<sub>3</sub> von J. D. Corbett<sup>2</sup> isoliert worden.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen der thermodynamischen Eigenschaften flüssiger Wismut–Wismuthalogenid-Lösungen<sup>3</sup> schien es nützlich, auch einige Informationen über die Eigenschaften der festen Phasen dieser Systeme zu besitzen. Zu diesem Zwecke wurde zunächst versucht, das Wismutsubjodid zu isolieren und einige seiner thermodynamischen Eigenschaften zu bestimmen. Von Bedeutung ist dabei die genaue Kenntnis der Phasengleichgewichte, an denen das Subjodid bei Temperaturen oberhalb 20°C beteiligt ist. Untersuchungen der Gleichge-

wichtsverhältnisse sind bisher von zwei Forschergruppen durchgeführt worden. S. J. Yosim und Mitarb.<sup>4</sup> stützten sich bei der Aufstellung des Zustandsdiagramms vor allem auf dekantative, visuelle und thermische Untersuchungsmethoden. Die erzielten Ergebnisse stimmen nicht in allen Einzelheiten mit Resultaten überein, die früher von G. G. Urazow und M. A. Sokolowa<sup>5</sup> erhalten worden waren. Eine Überprüfung des Zustandsdiagramms schien daher notwendig zu sein. Sie soll im Folgenden den Ausführungen über die Darstellung des BiJ und über die Ermittlung einiger seiner thermodynamischen Eigenschaften vorangestellt werden.

## ERGEBNISSE

### Das Zustandsdiagramm Bi-BiJ<sub>3</sub>

Zur Revision des Zustandsdiagramms wurde die Differential-Thermoanalyse eingesetzt. Auf eine Beschreibung der Versuchsanordnung sei hier verzichtet. Sie entspricht weitgehend der Anordnung, die früher zur Untersuchung metallischer Systeme eingesetzt worden war<sup>6</sup>. Die Proben waren in evakuierten Glasampullen mit einem in die Substanz tauchenden Thermoelementschutzrohr eingeschmolzen. Die zur Untersuchung eingesetzten Probenmassen betragen größenordnungsmäßig 0,2 Mol.

Einen Überblick über die bisher angenommene Lage der Phasengleichgewichte im System Bi-BiJ<sub>3</sub> vermittelt das in Abb. 1a wiedergegebene, von S. J. Yosim und Mitarb.<sup>4</sup> aufgestellte Zustandsdiagramm. Wie bereits erwähnt, stimmen die Ergebnisse mit den von G. G. Urazow und M. A. Sokolowa<sup>5</sup> mitgeteilten Resultaten nicht überein. G. G. Urazow und M. A. Sokolowa<sup>5</sup> fanden unterhalb der monotektischen Temperatur zwei weitere Haltepunkte, und zwar bei 327 und 321 °C und schlossen daraus auf die Existenz eines salzreichen Eutektikums und ferner auf das Vorhandensein eines bis 336 °C stabilen Subhalogenids.

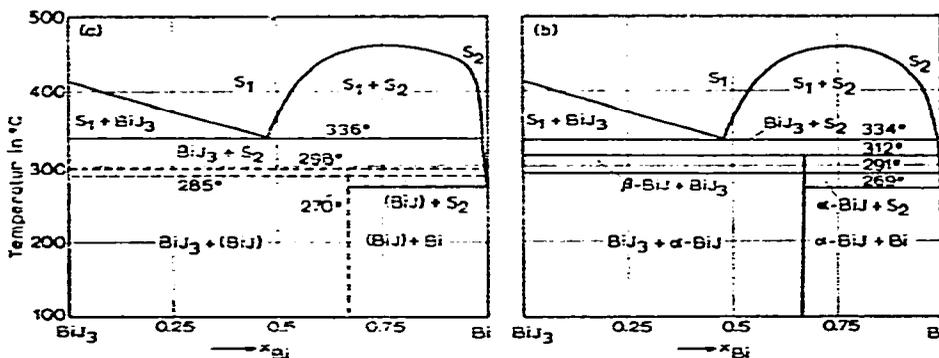


Abb. 1. Zustandsdiagramm des Systems Bi-BiJ<sub>3</sub>; a, nach S. J. Yosim und Mitarb.<sup>4</sup>; b, diese Arbeit.

Die von uns mit Hilfe der Differential-Thermoanalyse gewonnenen Befunde sollen zunächst anhand einiger Abkühlungs- und Erhitzungskurven erläutert werden. Abb. 2 gibt eine Temperatur-Zeit-Kurve wieder, die bei der Abkühlung einer Probe der ungefähren Zusammensetzung BiJ erhalten wurde. Der Beginn der Ab-

kühlung erfolgte nach intensiver Durchmischung der Substanz oberhalb der kritischen Temperatur der Mischungslücke. Bei  $452^{\circ}\text{C}$  beginnt die Entmischung in zwei flüssige Phasen. Der erste stark ausgeprägte thermische Effekt tritt bei  $334^{\circ}\text{C}$  ein. Hier erstarrt ein großer Teil der Probe in einer monotektischen Reaktion als  $\text{BiJ}_3$ . Sowohl die Lage des Entmischungseffekts als auch die Temperatur für das Monotektikum stimmen gut mit dem von S. J. Yosim und Mitarb.<sup>4</sup> angegebenen Zustandsdiagramm überein (vgl. Abb. 1a). Ebenfalls in Übereinstimmung damit folgt, wie aus Abb. 2 ersichtlich, bei  $291^{\circ}\text{C}$  der nächste Effekt, den diese Autoren der Bildung bzw. Disproportionierung von  $\text{BiJ}$  zuordnen. Bei  $285^{\circ}\text{C}$  soll das  $\text{BiJ}$  eine Phasenumwandlung durchlaufen und in der Tat tritt hier eine entsprechende Richtungsänderung des Kurvenzuges in Abb. 2 auf.

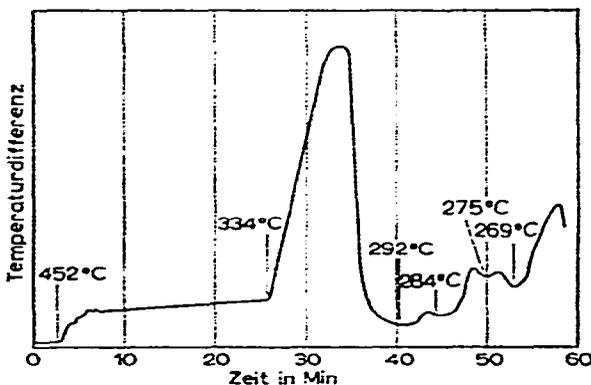


Abb. 2. Temperaturdifferenz-Zeit-Abkühlungskurve einer Wismuttrijodid-Probe mit 65,1 At.-% Wismutmetall.

Etwas überraschend finden wir bei der weiteren Abkühlung der Legierung einen Wärmeeffekt bei  $275^{\circ}\text{C}$  und dann erst in Übereinstimmung mit S. J. Yosim und Mitarb.<sup>4</sup> die Erstarrung des metallreichen Eutektikums bei  $269^{\circ}\text{C}$ . Es ist denkbar, daß die thermischen Effekte bei 285 und  $275^{\circ}\text{C}$  miteinander in Zusammenhang stehen und eventuell durch Bildung und Zerfall einer metastabilen Phase bedingt sind. Die Richtigkeit dieser Vermutung kann durch Aufnahme einer Erhitzungskurve geprüft werden.

In Abb. 3 ist eine Temperaturdifferenz-Zeit-Aufheizkurve einer Probe mit 45 At.-% Wismutmetall dargestellt. Das metallreiche Eutektikum und das Mono-

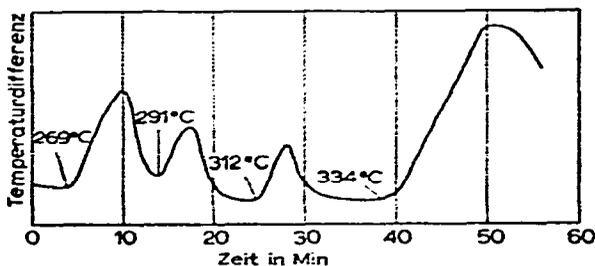


Abb. 3. Temperaturdifferenz-Zeit-Aufheizkurve einer Wismut-Wismuttrijodid-Probe mit 45 At.-% Wismutmetall.

tektikum werden wie in der Abkühlungskurve bei 269 bzw. 334°C gefunden. Die beiden im Verlaufe der Abkühlung erhaltenen Effekte bei 275 und 285°C fehlen beim Erhitzen. Zusätzlich erscheint außer bei 291°C noch ein Effekt bei 312°C.

Die Gegebenheit, daß zwischen der Temperatur des Monotektikums und der des Eutektikums beim Abkühlen drei thermische Effekte, beim Erhitzen aber nur zwei gefunden werden, erhärtet den Verdacht daß metastabile Zustände auftreten. Der Erhitzungskurve kommt bezüglich der Aufstellung des Gleichgewichtsdiagramms naturgemäß die größere Bedeutung zu. Die peritektische Zersetzung des bei tieferen Temperaturen gebildeten BiJ in festes BiJ<sub>3</sub> und eine flüssige wismutreiche Schmelze dürfte praktisch nicht überhitzbar sein, da die Bildung von Flüssigkeitskeimen erfahrungsgemäß außerordentlich rasch erfolgt. Diesem Peritektikum ist daher eine Temperatur von 312°C zuzuordnen (nach S. J. Yosim und Mitarb.<sup>4</sup> 298°C). Bei der Umwandlung von  $\alpha$ -BiJ in  $\beta$ -BiJ könnte indessen eine Überhitzung möglich sein. Wir finden im Verlaufe der Erhitzung eine Umwandlungstemperatur von 291°C (nach S. J. Yosim und Mitarb.<sup>4</sup> 285°C).

Zwei der in den Abkühlungskurven auftretenden drei thermischen Effekte bei 292, 284, und 275°C sind der peritektischen Bildung von BiJ bzw. der Phasenumwandlung des BiJ zuzuordnen. Die peritektische Bildungsreaktion muß beim Abkühlen nicht unbedingt bei der Gleichgewichtstemperatur (312°C) einsetzen. Anders als beim Zerfall können bei der Bildung des BiJ Keimbildungsschwierigkeiten zu merklichen Unterkühlungen führen, so daß die Reaktion offenbar erst bei 292°C beginnt, wo der erste thermische Effekt in der Abkühlungskurve unterhalb der monotektischen Temperatur auftritt. Dieser Wert kommt auch der von S. J. Yosim und Mitarb.<sup>4</sup> für die peritektische Bildungsreaktion angegebenen Gleichgewichtstemperatur von 298°C nahe.

Das revidierte Zustandsdiagramm ist in Abb. 1 dem von S. J. Yosim und Mitarb.<sup>4</sup> angegebenen gegenübergestellt. Der Unterschied zwischen beiden besteht hauptsächlich in der merklichen Diskrepanz der Temperaturen für die peritektische Bildung des Subhalogenids BiJ und dessen Umwandlung.

#### *Herstellung und Isolierung des Subhalogenids BiJ*

Nach dem Zustandsdiagramm Bi-BiJ<sub>3</sub> (vgl. Abb. 1) ist bei Zimmertemperatur ein Subhalogenid als stabile Phase zu erwarten für das S. J. Yosim und Mitarb.<sup>4</sup> die Zusammensetzung BiJ annahmen. Eine Gewinnung des BiJ durch Zusammenschmelzen stöchiometrischer Mengen von Wismut und Jod bzw. Wismut und Wismuttrijodid kann praktisch nicht zum Erfolg führen. Die geschmolzene Verbindung würde sich, wie anhand des Zustandsdiagramms ersichtlich, während der Abkühlung beim Durchlaufen der Mischungslücke in zwei flüssige Phasen trennen, und zwar in eine spezifisch schwerere metallreiche und eine spezifisch leichtere, salzreiche. Beim Erreichen der monotektischen Temperatur kristallisiert BiJ<sub>3</sub> aus, das dann bei 312°C mit der wismutreichen Schmelze zu BiJ reagieren sollte. Dies kann aber nur an der sehr kleinen gemeinsamen Berührungsfläche der beiden separierten Phasen erfolgen, so daß eine vollständige Umsetzung außerordentlich lange dauern dürfte. Eine

Kontrolle anhand eines metallographischen Schliffes, der von einer rasch aus der homogenen Schmelze abgekühlten Probe angefertigt wurde, bestätigte dies. Es trat keine merkliche Bildung von BiJ ein.

Eine Beschleunigung der Bildung des Subhalogenids könnte durch Vergrößerung oder laufende Erneuerung der Reaktionsfläche erzielt werden. Dies entspricht einer Darstellungsmethode, die von J. D. Corbett<sup>2</sup> zur Gewinnung von BiCl angewandt wurde und bei der eine Mischphase mit einem Überschuß an Wismut dicht unterhalb der Bildungstemperatur des Subhalogenids gerührt oder gewälzt wird. Diese Methode führt im Fall des BiJ jedoch nicht zu befriedigenden Ergebnissen. Auch die Temperung von Proben, die durch Zusammenpressen eines feinpulverisierten stöchiometrischen Gemenges von BiJ<sub>3</sub> und Wismutmetall gewonnen wurden, führten nicht zum Erfolg. Neben gebildetem BiJ war stets noch BiJ<sub>3</sub> und metallisches Wismut nachweisbar. Da BiJ in feiner Verteilung außerordentlich luftempfindlich ist, trat zudem leicht Bildung merklicher Mengen BiOJ ein, das röntgenographisch nachgewiesen werden konnte.

Die Gewinnung von BiJ erwies sich schließlich am aussichtsreichsten, wenn von flüssigen Lösungen mit etwa 30 At.-% Wismutmetall ausgegangen wird. Bi-BiJ<sub>3</sub>-Gemische dieser Zusammensetzung wurden in einer evakuierten Glasampulle bis in das Existenzgebiet der homogenen flüssigen Lösung erhitzt und homogenisiert, dann auf Zimmertemperatur abgeschreckt und drei Wochen lang bei 285°C getempert. Neben dem entstandenen BiJ liegt lediglich überschüssiges BiJ<sub>3</sub> vor, das entweder durch Extraktion mit geeigneten organischen Lösungsmitteln oder durch Absublimieren entfernt werden kann.

Die versuchte Extraktion mit Azeton, höheren Ketonen und Dimethylformamid führte zwar zur quantitativen Entfernung des überschüssigen BiJ<sub>3</sub>, lieferte indessen ein durch BiOJ verunreinigtes Wismutsubjodid. Das Produkt war sehr feinkörnig und daher außerordentlich luftempfindlich. Bei Verwendung von Dimethylformamid, in dem sich BiJ<sub>3</sub> besonders leicht löst, tritt zudem eine Zersetzung des BiJ ein. Der Lösungsrückstand besteht hier weitgehend aus metallischem Wismut.

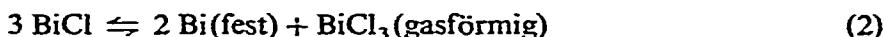
Zum Ziele führte indessen die Trennung von BiJ<sub>3</sub>-BiJ-Gemischen durch Absublimieren des BiJ<sub>3</sub> im Vakuum. BiJ<sub>3</sub> ist relativ leicht flüchtig (Siedepunkt<sup>7</sup> bei 1 Atm.  $T_s = 542^\circ\text{C}$ ) und läßt sich unterhalb der maximalen Existenztemperatur des BiJ von 312°C im Vakuum von dem wesentlich weniger flüchtigen BiJ absublimieren. Allerdings ist zunächst die Möglichkeit folgender Disproportionierungsreaktion zu beachten:



Eine dieser Reaktion analoge Disproportionierung wurde von J. D. Corbett<sup>2</sup> am Beispiel des BiCl nachgewiesen. BiCl zersetzt sich beim Erhitzen auf über 300°C spontan in Bi und BiCl<sub>3</sub>. Dieselbe Erscheinung konnten wir an einem BiJ-Präparat beobachten. Oberhalb 300°C zerfällt BiJ im Vakuum in Bi und BiJ<sub>3</sub>. Beide Bestandteile konnten sicher auf analytischem Wege nachgewiesen werden. Da das Wismut dabei als leicht auswägbarer Regulus zurückbleibt und auch die Auswaage des an

einer kalten Stelle kondensierten  $\text{BiJ}_3$  mit großer Genauigkeit gelingt, ergab sich daraus eine sehr genaue Analysenmethode. Sie ist in gleicher Weise auch auf  $\text{Bi-BiJ}_3$ -Mischphasen beliebiger Zusammensetzung anwendbar.

Für die Zersetzung des  $\text{BiCl}$  gemäß



haben A. J. Darnell und S. J. Yosim<sup>8</sup> die Gleichgewichtsdampfdrucke des  $\text{BiCl}_3$  bestimmt. Ein Vergleich mit dem Dampfdruck des reinen  $\text{BiCl}_3$  zeigt, daß  $\text{BiCl}$  zwischen 127 und 242°C in bezug auf die Reaktionsprodukte  $\text{Bi}(\text{fest})$  und  $\text{BiCl}_3$ - (gasförmig) beständig ist. Da analoge Kenntnisse für  $\text{BiJ}$  nicht vorliegen, wurden die Bedingungen für das Absublimieren des  $\text{BiJ}_3$  ohne Zersetzung des  $\text{BiJ}$  durch einige Versuche erprobt. Zum Ziele führte das Absublimieren des  $\text{BiJ}_3$  aus einer Probe mit 70 Mol-%  $\text{BiJ}_3$ , die zur Bildung des Subjodids zunächst bei 285°C 2 Wochen getempert worden war. Beim Sublimationsprozeß wurde die Temperatur der Ausgangsprobe bei  $T_2 = 285^\circ\text{C}$  und die der Kondensationsstelle des  $\text{BiJ}_3$  bei  $T_1 = 282^\circ\text{C}$  konstant gehalten. Nach 4 Wochen Reaktionsdauer waren, wie in Abb. 4 schematisch

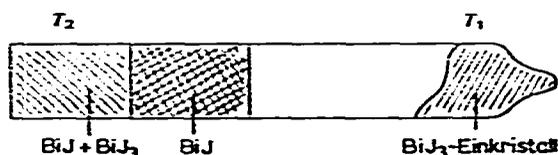


Abb. 4.  $\text{BiJ-BiJ}_3$ -Probe mit 70 Mol-%  $\text{BiJ}_3$  nach vierwöchiger Erhitzung im Temperaturgefälle  $T_2 - T_1 = 285-282^\circ\text{C}$  (schematisch).

dargestellt, innerhalb der ursprünglich einheitlichen Ausgangsprobe zwei deutlich unterscheidbare Schichten zu erkennen, von denen die der kalten Rohrseite zugewandte aus reinem  $\text{BiJ}$  bestand. Bei Anwendung wesentlich höherer Temperaturdifferenzen  $T_2 - T_1$  tritt Zersetzung des  $\text{BiJ}$  ein.

#### Identifizierung des Wismutmonoiodids

Sowohl durch komplexometrische Titration als auch nach dem oben kurz erwähnten Verfahren der Zersetzung des Präparats durch Erhitzen im Vakuum und Auswägen der Zerfallsprodukte Wismut und  $\text{BiJ}_3$  konnte die Bruttozusammensetzung des gewonnenen Produkts zu  $\text{BiJ}$  gesichert werden.

Röntgenographische Untersuchungen waren mit dem erhaltenen Produkt nur unzureichend durchführbar. Die gewonnenen Kristalle waren für die Anfertigung von Einkristallaufnahmen zu klein. Pulveraufnahmen nach Straumanis waren infolge der stark auftretenden Untergrundschwärzung nur unvollständig auswertbar. Aus dem bei kleinen Beugungswinkeln gut ausmeßbaren Beugungsreflexen konnte indessen sichergestellt werden, daß die gewonnene Substanz der Zusammensetzung  $\text{BiJ}$  weder metallisches Wismut noch  $\text{BiJ}_3$  oder  $\text{BiOJ}$  in nachweisbaren Mengen enthielt.

Als brauchbare Methode zur Identifizierung des  $\text{BiJ}$  erwies sich die Differential-Thermoanalyse. Eine Erhitzungskurve ist in Abb. 5a wiedergegeben. Sämtliche

Effekte, die nach dem Zustandsdiagramm (vgl. Abb. 1b) für ein reines BiJ-Präparat gefordert werden müssen, sind vorhanden. Der bei  $450^{\circ}\text{C}$  zu erwartende kleine thermische Effekt ist für unsere Betrachtungen belanglos und wurde hier nicht mit aufgenommen.

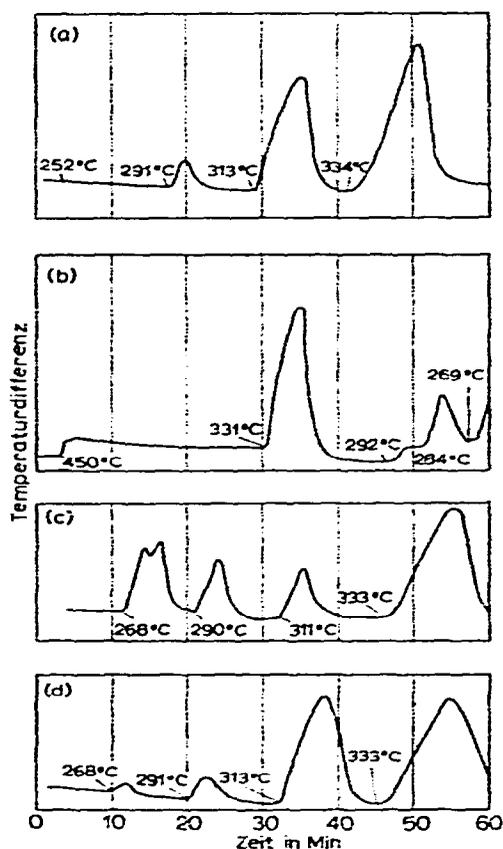


Abb. 5. Zur Identifizierung des Wismutmonoiodids mit Hilfe der Differential-Thermoanalyse; a, Temperaturdifferenz-Zeit-Aufheizkurve von reinem Wismutmonoiodid; b, Temperaturdifferenz-Zeit-Abkühlungskurve eines zersetzten Wismutmonoiodid-Präparats; c, Temperaturdifferenz-Zeit-Aufheizkurve eines zersetzten Wismutmonoiodid-Präparats; d, Temperaturdifferenz-Zeit-Aufheizkurve eines Wismutmonoiodid-Präparats mit einem Überschuß von 4,8 Gew.-% Bi.

Hinweise dafür, daß neben BiJ noch weitere Verbindungen im System Bi-BiJ<sub>3</sub> existieren könnten, sind nicht vorhanden. Wäre unsere Substanz der analytischen Zusammensetzung BiJ nicht reines Wismutmonoiodid, dann müßten Anteile von Wismut und BiJ<sub>3</sub> in ihr enthalten sein. Der Anteil an metallischem Wismut muß sich dann durch das Auftreten des eutektischen Effektes bei  $269^{\circ}\text{C}$  bemerkbar machen (vgl. Abb. 1b). Dies ist, wie ein Blick auf Abb. 5a lehrt, nicht der Fall. Die Substanz ist damit als einheitliche Verbindung BiJ anzusehen.

Wird das BiJ bis in den Temperaturbereich der homogenen Schmelze erhitzt, so tritt beim anschließenden Abkühlen, wie bereits weiter oben dargelegt, Separierung in zwei flüssige Phasen ein, was zur Folge hat, daß bei Unterschreitung der Bildungs-

temperatur von 312°C nur ein geringer Anteil der Probe wieder in  $\text{BiJ}_3$  übergeht. Daneben verbleiben entsprechende Mengen von  $\text{BiJ}_3$  und Wismut. Das Wismut ist durch den eutektischen Effekt bei 269°C nachweisbar. Abb. 5b gibt eine derartige, mit Hilfe der Differential-Thermoanalyse gewonnene Abkühlungskurve wieder. Der bei 269°C beginnende steile Anstieg der Temperaturdifferenz-Zeit-Kurve deutet die erhebliche Menge des Eutektikums an. Lediglich der Anfangsteil dieses eutektischen Effektes ist in Abb. 5b dargestellt. Es sei ferner bemerkt, daß auch der von der Entmischung in zwei flüssige Phasen herrührende thermische Effekt bei 450°C deutlich ausgeprägt ist.

Nach Aufnahme der Abkühlungskurve wurde diese Probe nochmals erhitzt. Der Unterschied zwischen der jetzt gewonnenen Erhitzungskurve (vgl. Abb. 5c) und der am unzersetzten  $\text{BiJ}$  erhaltenen (vgl. Abb. 5a) ist unmittelbar ersichtlich. Zwar ist im Verlaufe der langsamen Abkühlung und der anschließenden langsamen Erhitzung, wie die Effekte bei 290 und 311°C zeigen, bereits etwas  $\text{BiJ}$  wieder gebildet worden, daneben ist aber auch noch eine erhebliche Menge an metallischem Wismut vorhanden, die sich in dem stark ausgeprägten eutektischen Effekt bei 268°C dokumentiert. Der Doppelgipfel dieses Effektes ist auf die beim Abkühlen eingetretene Separation der Phasen zurückzuführen und hat hier keine Bedeutung.

Zur Kontrolle wurde ferner ein Versuch mit einem nicht ganz reinen  $\text{BiJ}$ -Präparat durchgeführt. Dieses Präparat enthielt einen Überschuß von 4,8 Gew.-% Bi. Abb. 5d zeigt, daß selbst ein so geringer Anteil an überschüssigem Metall einen ausgeprägten eutektischen Effekt bewirkt.

#### *Bildungs- und Umwandlungsenthalpie des Wismutmonojodids*

Bei Kenntnis der Mischungsenthalpien der flüssigen Bi- $\text{BiJ}_3$ -Mischphasen ist die Möglichkeit gegeben, anhand der bei der Differential-Thermoanalyse einer reinen  $\text{BiJ}$ -Probe aufgenommenen Erhitzungskurve die Bildungsenthalpie der Verbindung zu ermitteln. Die Fläche eines Effektes unter der Temperaturdifferenz-Zeit-Kurve ist proportional der sie erzeugenden Wärmetönung. Sofern der Proportionalitätsfaktor bekannt ist, kann die mit dem thermischen Effekt verknüpfte Enthalpieänderung zahlenmäßig angegeben werden. Um die Fehlerquellen möglichst klein zu halten, ist die erforderliche Eichung sinnvollerweise unter denselben Bedingungen durchzuführen, wie sie bei der Aufnahme des zu bestimmenden Effektes vorliegen. In unserem Falle kann die Eichung zweckmäßigerweise im gleichen Versuchsgang wie die Aufnahme des interessierenden thermischen Effektes erfolgen, und zwar mit der Wärmetönung, die in der Probe bei 334°C auftritt und der monotektischen Reaktion zuzuordnen ist.

Der bei 312°C auftretende Effekt entspricht dem Zerfall des  $\text{BiJ}$  in festes  $\text{BiJ}_3$  und eine wismutreiche Schmelze (vgl. Abb. 1b). Um die Bildungsenthalpie aus den bei dieser Temperatur beständigen Phasen der reinen Komponenten (festes  $\text{BiJ}_3$ ) flüssiges Wismut) zu erhalten, ist naturgemäß prinzipiell noch die Mischungsenthalpie der Bi- $\text{BiJ}_3$ -Lösung mit 99 At.-% Wismutmetall zu berücksichtigen. Sie ist indessen sehr klein<sup>9</sup>.

Die Wärmetönung der monotektischen Reaktion ergibt sich unter Anwendung des Hebelgesetzes auf die Phasengleichgewichte aus der Schmelzenthalpie des entsprechenden Anteils von festem  $\text{BiJ}_3$  und den Mischungsenthalpien der bei der monotektischen Temperatur koexistierenden flüssigen Phasen. Bei der Auswertung der Differential-Erheizungskurven wurden folgende Daten verwendet<sup>9</sup>:

Schmelzenthalpie des Wismuts :	$\Delta H^f = 2665 \text{ cal/g-Atom}$
Schmelzenthalpie des $\text{BiJ}_3$ :	$\Delta H^f = 9550 \text{ cal/Mol}$
Mischungsenthalpie der Legierung mit 47,5 At.-% Bi :	$\Delta H^l = 1200 \text{ cal/Mol.}$

Flächenverhältnis der zu vergleichenden Effekte in der Temperaturdifferenz-Zeit-Kurve :

$$\frac{F_{\text{Monotektikum}}}{F_{\text{Zerfall des BiJ}}} = 1,4$$

Die Mischungsenthalpie der wismutreichen Schmelze ( $x_{\text{Bi}} \approx 1$ ) wurden wegen ihrer Geringfügigkeit vernachlässigt.

Für die Bildungsenthalpie des  $\text{BiJ}$  aus festem  $\text{BiJ}_3$  und flüssigem Wismut ergab sich ein Wert von  $\Delta H_{\text{BiJ}} = -2810 \text{ cal/Mol}$ . Die Bildung des  $\text{BiJ}$  aus festem  $\text{BiJ}_3$  und festem Wismut ist mit einer Enthalpieänderung von  $\Delta H_{\text{BiJ}} = -1040 \text{ cal/Mol}$  verbunden.

In analoger Weise kann anhand der Differential-Erheizungskurven auch die Umwandlungsenthalpie des  $\text{BiJ}$  bei  $291^\circ\text{C}$  ermittelt werden. Für das Verhältnis der Flächen für den Zerfallseffekt bei  $312^\circ\text{C}$  und den Umwandlungseffekt wurde gefunden :

$$\frac{F_{\text{Zerfall des BiJ}}}{F_{\text{Umwandlung des BiJ}}} = 9$$

Mit der Bildungsenthalpie des  $\text{BiJ}$  aus festem  $\text{BiJ}_3$  und flüssigem Wismut,  $\Delta H_{\text{BiJ}} = -2810 \text{ cal/Mol}$ , folgt für die Umwandlungsenthalpie :  $\Delta H_{\text{BiJ}}^u = 312 \text{ cal/Mol}$ .

#### ERÖRTERUNG

Alle Metalle der 5. Hauptgruppe des periodischen Systems der Elemente besitzen eine beständige  $\text{Me}^{3+}$ -Oxydationsstufe. Die gegenseitige Löslichkeit der entsprechenden Trihalogenide und der Metalle nimmt mit steigendem Atomgewicht zu. In den Systemen des Wismuts mit den Trihalogeniden kommt es ferner zur Bildung fester Subhalogenide der ungefähren Zusammensetzung  $\text{BiX}^1$ . Früher wurde auch noch die Existenz von  $\text{BiX}_2$ -Halogeniden angenommen<sup>10</sup>. Dampfdruckmessungen und EMK-Messungen in den Systemen  $\text{Sb-SbJ}_3$  von J. D. Corbett und F. C. Albers<sup>11</sup> deuten zwar auf die Existenz von kettenförmigen  $\text{J}_2\text{Sb-SbJ}_2$ -Halogeniden hin, man weiß aber heute aufgrund der Untersuchungen von M. A. Sokolow, G. G. Urazow, und V. G. Kusnetzow<sup>12</sup> sowie insbesondere von S. J. Yosim und Mitarb.<sup>4,13</sup>, daß

solche Subhalogenide wohl nicht existieren. Bislang war allein die Existenz des BiCl gesichert. Seit kurzem indessen scheint allerdings zumindest die Zusammensetzung als BiCl infrage gestellt. Nach neueren röntgenographischen Strukturuntersuchungen wird angenommen, daß es sich beim „BiCl“ in Wirklichkeit um ein  $\text{BiCl}_{1,167}$  handelt<sup>14</sup>. Diese Bruttozusammensetzung entspricht einer Verbindung, die neben den Ionen  $\text{BiCl}_3^{2-}$  und  $\text{Bi}_2\text{Cl}_8^{2-}$  das komplexe  $\text{Bi}_9^{5+}$ -Ion enthält. Danach würde es sich beim „BiCl“ also nicht einfach um eine Oxydationsstufe 1+ des Wismuts handeln. Andererseits jedoch konnte für das komplexe Salz  $\text{BiAlCl}_4$ , das zuerst von J. D. Corbett und R. K. Mullan<sup>15</sup> dargestellt wurde, durch H. A. Levy und Mitarb.<sup>16</sup> gezeigt werden, daß hier in der Tat eine Oxydationsstufe 1+ des Wismuts in der Form von  $\text{Bi}_3^+$  beständig ist. Dieses komplexe Ion soll auch anhand von Dampfdruckmessungen<sup>1,2</sup> in Gestalt polymerer BiX-Verbindungen entdeckt worden sein.

Leitfähigkeitsmessungen<sup>17</sup> lassen eine Abnahme der Leitfähigkeit erkennen, wenn zum Trihalogenid Wismutmetall zugesetzt wird, was ebenfalls besser mit der Existenz von Wismutsubhalogeniden und damit mit der Bildung von Bi-Bi-Bindungen erklärt werden kann als mit der Annahme einer atomaren Lösung des Metalls in den entsprechenden Mischphasen. Eine weitere Stütze erfährt diese Vermutung durch die Tatsache, daß festes „BiCl“ diamagnetisch ist<sup>5</sup>, wofür ebenfalls Bi-Bi-Bindungen verantwortlich zu machen sind.

Nach unseren Untersuchungen ist die Existenz eines Subjodids nicht zu bezweifeln. Die thermische Analyse beweist eindeutig das Vorhandensein einer Verbindung der ungefähren Zusammensetzung BiJ. Magnetische Messungen ergaben, daß sie diamagnetisch ist und eine Suszeptibilität von  $\chi = -0,33 \cdot 10^{-6}$  c.g.s.-Einheiten besitzt. Auch diese Gegebenheit bestätigt, daß es sich bei der untersuchten Substanz um eine Verbindung handeln muß. Ein Gemenge der Zusammensetzung  $\text{BiJ} (= 2 \text{ Bi} + 1 \text{ BiJ}_3)$  sollte nämlich eine diamagnetische Suszeptibilität von  $\chi = -0,74 \cdot 10^{-6}$  c.g.s.-Einheiten haben, wenn für metallisches Wismut eine Suszeptibilität von  $\chi = -1,34 \cdot 10^{-6}$  und für  $\text{BiJ}_3$  eine solche von  $\chi = -0,271 \cdot 10^{-6}$  c.g.s.-Einheiten<sup>17</sup> eingesetzt wird.

Um Klarheit über den atomaren Aufbau des BiJ zu gewinnen, sind röntgenographische Strukturuntersuchungen an Einkristallen unerläßlich. Die dafür erforderliche Größe der Einkristalle dürfte bei geeigneter Versuchsführung nach der oben beschriebenen Darstellungsmethode durchaus erzielbar sein. Diesbezügliche Untersuchungen sollen demnächst in Angriff genommen werden.

#### DANK

Herrn Prof. Dr. Th. Heumann danken wir für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit und Herrn Dipl.-Phys. N. Harmsen für die Durchführung der magnetischen Messung.

Desgleichen gilt unser Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln.

## LITERATUR

- 1 M. A. BREDIG, in M. BLANDER (Ed.), *Molten Salt Chemistry*, Interscience, New York, 1964, pp. 367–425.
- 2 J. D. CORBETT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 4757.
- 3 B. PREDEL UND D. ROTHACKER, demnächst.
- 4 S. J. YOSIM, L. D. RANSOM, R. A. SALLACH, UND L. E. TOPOL, *J. Phys. Chem.*, 66 (1962) 28.
- 5 G. G. URAZOW UND M. A. SOKOLOWA, *Izv. Sek. Fiz.-Khim. Anal., Inst. Obshch. Neorg. Khim., Akad. Nauk SSSR*, 25 (1954) 117.
- 6 TH. HEUMANN UND B. PREDEL, *Z. Metallk.*, 49 (1958) 90.
- 7 D. CUBICCIOTTI UND F. J. KENESHEA, *J. Phys. Chem.*, 63 (1959) 295.
- 8 A. J. DARNELL UND S. J. YOSIM, *J. Phys. Chem.*, 63 (1959) 1813.
- 9 B. PREDEL UND D. ROTHACKER, demnächst.
- 10 E. MONTIGNIE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3 (1963) 1082.
- 11 J. D. CORBETT UND F. C. ALBERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 533.
- 12 M. A. SOKOLOWA, G. G. URAZOW, UND V. G. KUSNETZOW, *Khim. Redk. Elem., Inst. Obshch. Neorg. Khim., Akad. Nauk SSSR*, 1 (1954) 102.
- 13 S. J. YOSIM, A. J. DARNELL, W. GEHMAN, UND S. W. MAYER, *J. Phys. Chem.*, 63 (1959) 230.
- 14 A. HERSHAFT UND J. D. CORBETT, *J. Chem. Phys.*, 36 (1962) 551.
- 15 J. D. CORBETT UND R. K. MULLAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 2906.
- 16 H. A. LEVY, M. A. BREDIG, M. D. DANFORD, UND P. A. AGRON, *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 1959.
- 17 A. H. W. ATEN, *Z. Phys. Chem.*, 66 (1909) 641; 73 (1910) 624.
- 18 M. PRASAD, C. R. KANEKAR, UND L. N. MULAY, *J. Chem. Phys.* 19 (1951) 1440.

*Thermochim. Acta*, 1 (1970) 477–487