Über das System Zinn und Jod.

Von

H. S. VAN KLOOSTER.

Mit 2 Figuren im Text.

Obwohl die älteren Untersuchungen über die Verbindungen von Zinn und Jod die Existenz von zwei Jodiden, das Stannojodid (SnJ_2) und das Stannijodid (SnJ_4) sichergestellt haben, so sind doch die Angaben über die Entstehung und die Existenzbedingungen dieser Verbindungen, namentlich des SnJ_2 derart verwirrt und einander widersprechend, daß eine Neubearbeitung dieser Frage auf Grund des Schmelzdiagrammes nicht ohne Interesse schien. Ich habe deshalb das System Zinn-Jod experimentell untersucht, gleichfalls in Zusammenhang mit einer in dem hiesigen Laboratorium geplanten Untersuchung der Jodide der Kohlenstoffgruppe, die sich bei früheren Untersuchungen dieser Art anschließen soll. Beim Niederschreiben der Resultate erhielt ich Kenntniss einer Arbeit von W. REINDERS und S. DE LANGE,¹ worin dasselbe Problem behandelt wird. Obwohl die Ergebnisse dieser Untersuchung sich sehr gut mit den hier veröffentlichten Beobachtungen decken, so erachte ich es indessen nicht für überflüssig, die erhaltenen Resultate kurz zusammenzufassen, um so mehr weil sie die Angaben der genannten Autoren in glücklicher Weise ergänzen, speziell in bezug auf die Darstellung und Charakterisierung des Dijodids.

Eine Besprechung und Kritik der früheren Untersuchungen kann hier unterbleiben, unter Verweisung auf die genannte Arbeit.

Als Ausgangsmaterialien wurden verwendet reines doppelt sublimiertes Jod (Schmp. 113.5°) und Zinn in Barren (Schmp. 232°), beide von C. A. F. Kahlbaum bezogen.

Das Zinn wurde, zwecks besserer Einführung in die Schmelzröhren von schwer schmelzbarem Duraxglas, vor dem Gebrauch in dünne Streifen geschnitten. Ferner fand ein reines, umkristallisiertes Präparat von SnJ_4 Verwendung. Ein als SnJ_2 bezeichnetes

¹ W. REINDERS u. S. DE LANGE, Versl. v. d. Kon. Ak. v. Wetensch. 1912, p. 333—341. Siehe auch die vorangehende Abhandlung.

Kahlbaumsches Produkt, das wahrscheinlich auf nassem Wege erhalten war, und den Korkverschluß unter Entwicklung saurer Dämpfe (Jodwasserstoff) stark angegriffen hatte, war für den beabsichtigten Zweck unbrauchbar. Die Mischungen, deren Zusammensetzung zwischen J und SnJ_4 liegt, wurden durch Zusammenschmelzen dieser beiden Bestandteile in offenen Röhren erhalten. Durch vorsichtige Erwärmung, ein wenig über den Schmelzpunkt, gelingt es den Verlust auf ein Minimum zu beschränken. Außerdem wurde der Verlust, der niemals mehr als 0.05 g betrug (auf 10 g Substanz), jedesmal in Rechnung gebracht. Die Mischungen, deren Gehalt an Jod zwischen 0 und 80 Atom-% liegt, wurden alle aus leicht ersichtlichen Gründen in geschlossenen Röhren hergestellt und thermisch untersucht. Zwecks Einführung des Thermoelements aus Silberkonstantan (geeicht mittels siedendem Wasser, schmelzendem Zinn und Cadmium) war ein enges Glasröhrchen eingeschmolzen, das bis nahe an den Boden des Gefäßes reichte, um dem Thermoelement eine zentrale Lage in der Mitte der Schmelzen zu sichern. Das Zusammenschmelzen geschah jedesmal in einem horizontalen eisernen Zylinder, der in einem Gasöfchen erhitzt wurde und der mittels eines Gasmotors fortwährend auf und nieder bewegt wurde. Die Abkühlung wurde in einem Nickelofen nach LORENZ ausgeführt.

Eine Zusammenfassung meiner thermischen Beobachtungen gibt die folgende Tabelle 1 und das Diagramm (Fig. 1). Zum Vergleich sind die von REINDERS und DE LANGE erhaltenen Werte gleichfalls eingetragen und die bezüglichen Punkte im Diagramm mit Kreisen verzeichnet.

Die mit einem Sternchen (*) bezeichneten Versuche beziehen sich auf unvollständige Gleichgewichtseinstellungen in der Schmelze. Ich komme darauf noch näher zurück.

Es ist aus der Tabelle ersichtlich, daß die Angaben von REINDERS und DE LANGE für das Teildiagramm von 100—80 Atom-% Jod ausführlicher sind als die meinigen, nur fehlen die Zahlen für die eutektische Mischung. Die Lage des Eutektikums wird angegeben bei 12.06 Atom-% Jod und 79.6° , während meine Zahlen 12% bzw. 76° ergeben. Der Schmelzpunkt des Tetraiodids ist praktisch derselbe (REINDERS und DE LANGE 143.5° , EMICH 143° , v. KL. 143°). Mischbarkeit in festem Zustand ist soweit ersichtlich nicht vorhanden; auch BECKMANN, der in jüngster Zeit¹ die Gefrier-

¹ Z. anorg. Chem. 77 (1912), 200.

Tabelle 1.

Nr. des Versuchs	Zusammensetzung der Schmelze in		Primärer Erstarrungseffekt nach v. Klooster	Unterkühlg. in °	Primärer Erstarrungseffekt nach Reinders u. de Lange	Sekund. Erstarrungseffekt v. Kl.	Unterkühlg. in °	Tertiärer Erstarrungseffekt v. Kl.	Unterkühlg. in °
	Atom-% Jod	Gew.-% Jod							
1	100	100	113.5	—	113.2		—		
2	98.6	98.7	111.5	—		72	0.5		
	98				109				
	96				104.7				
	93.95				99.7				
	91.9				94.7				
3	90.7	91.2	90	—		76	—		
	89.9				87.6				
	88.9				83				
4	88.65	89.3	79	—		76	1		
	87.9				79.6				
	86.95				83.5				
	85.95				89.8				
5	84.8	85.5	102.5	—		74.5	0.5		
	84				108.4				
	82				127				
6	81.4	82.4	133						
7	80	81	143	1	143.5				
8*	77.6	78.75	216	—		143	—		
9*	77.6	78.75	321	—		211	—	143.5	—
10	73.5	74.6	317	—		141	—		
11*	66.67	68.1	314	—		215	—	140	—
12*	66.67	68.1	321	—		222	3.5	144	—
13	66.67	68.1	321	3	319.5				
14	50	51.6	321	3		220	8		
15*	25	26.2	317.5	—		226	20	134	1
16	10	10.7	310	—		217	3		
17	3.95	4.15	?			230	11		
18	0	0	232						

punktserniedrigungen von Sn und SnJ_4 in Jod bis zu Konzentrationen von 1% bestimmt hat, findet normale Depressionen. In bezug auf den Erstarrungspunkt von SnJ_2 sind die Werte von REINDERS und DE LANGE (319—320°) gleichfalls identisch mit den meinigen (321°).

Ein wesentlicher Unterschied aber liegt in der Darstellung des Dijodids. Erwärmt man nämlich (Versuch 8) vorsichtig 2.125 g Jod mit 7.875 g Zinn in einer zugeschmolzenen Glasröhre, so tritt bei etwa 50° eine Reaktion ein, wobei die Temperatur bis etwa 250° steigt.

Das System Sn-J

Fig. 1.

Wird die Temperatur dann ungefähr während einer Stunde auf 230 bis 250° gehalten, so findet man bei der nachfolgenden Abkühlung zwei Effekte, und es hinterbleibt 0.280 g Zinn in freiem Zustande. Dies entspricht einer Bildung von SnJ_4 ohne merkliche Spuren von SnJ_2 . Dieses Resultat deckt sich somit vollkommen mit den Angaben PERSONNES.¹ Wird dagegen eine Mischung derselben Zusammensetzung bis auf etwa 400° erhitzt, so bleibt 0.2 g Zinn ungelöst zurück neben SnJ_2 und SnJ_4 . Die Abkühlungskurve zeigt drei Effekte, in Zusammenhang mit den Erstarrungspunkten des SnJ_2 (mittlere Schicht), Sn und SnJ_4 (obere Schicht). Auch diese Erscheinung ist von älteren Autoren wiederholt beobachtet worden. Es besteht aber auch hier kein Gleichgewicht, wie sich ergab bei den Versuchen zur Reindarstellung des SnJ_2 , frei von Sn und SnJ_4 .

Nachdem zweimal versucht war eine Mischung von 7.68 g Sn und 16.4 g J in geschlossener Röhre nach Behandlung im Schüttelapparat während etwa einer halben Stunde (t ca. 350°) homogen zu machen, zeigten doch jedesmal die Abkühlungskurven drei Effekte, trotzdem die Schmelze im Nickelofen das zweite Mal bis über 400° erhitzt wurde. Die wechselnden Mengen unverbundesenes Zinn, das eine Mal 2.5 g, im zweiten Fall 2.8 g veranlaßten mich, nochmals eine gleiche Menge derselben Zusammensetzung (Versuch 13) im Schüttelapparat 3 Stunden auf 420—440° zu exponieren. Die Abkühlungskurve zeigte dann nur einen Effekt bei 321° und beim Öffnen der Röhre war nur noch eine minimale Zinnmenge (etwa 0.01 g) vorhanden. Vergleicht man dieses Resultat mit dem Experiment von REINDERS und DE LANGE (l. c. S. 336), die aus 12.5 g SnJ_4 , 7.5 g SnJ_2 und 2.5 g Sn nach 14stündiger Erhitzung auf 360°, 9.6 g SnJ_4 , 10.5 g SnJ_2 und 1.6 g Sn erhielten, so wird hiermit in frappanter Weise der beschleunigende Einfluß erhöhter Temperatur auf das Zustandekommen der Reaktion $\text{SnJ}_4 + \text{Sn} = 2\text{SnJ}_2$ demonstriert. Auch wenn man Überschuß von Zinn anwendet, entsteht nur SnJ_2 falls man lange und hoch genug erhitzt. Charakteristisch in dieser Beziehung ist Versuch 14, wobei 11.9 g Sn und 12.7 g J 3 Stunden auf etwa 400° erhitzt wurden, wobei vollständige Gleichgewichtseinstellung eintrat; der primäre Effekt erschien ungeschwächt bei 321° und beim Öffnen der Röhre waren genau 5.95 g Sn unverbunden zurückgeblieben. Der Versuch lehrt gleichfalls, daß Sn

¹ *Compt. rend.* 54 (1862), 216.

und SnJ_2 sich bei Temperaturen von etwa 400° nicht merkbar mischen, was die Angaben von REINDERS und DE LANGE somit bestätigt.

Sodann wurde untersucht wie sich SnJ_2 und SnJ_4 in geschmolzenem Zustand nebeneinander erhalten.

Zu dem Zweck wurden 5.007 g SnJ_2 und 4.998 g SnJ_4 (Versuch 10) eine Stunde im Schüttelapparat auf etwa 360° exponiert, und darauf im Nickelofen abkühlen gelassen. Es wurde einerseits eine Erniedrigung von 4° , andererseits von 2° konstatiert. Eine Analyse der beiden erstarrten Schichten (versetzt mit H_2SO_4 s. g. 1.4, das Jod mittels KNO_3 ausgetrieben¹ und in der klaren Lösung das Zinn nach TREADWELL II, S. 193, bestimmt) lieferte für die SnJ_2 -Schicht 31.1 % Sn, für die SnJ_4 -Schicht 20.5 % Sn; SnJ_2 und SnJ_4 erfordern bez. 31.9 % und 19 % Sn. REINDERS und DE LANGE (l. c. S. 338) finden 31.1 % und 19 %. Hier liegt also eine kleine Differenz vor.

Schließlich wurden einige physische und kristallographische Konstanten an den SnJ_4 - und SnJ_2 -Präparaten ermittelt.

Das SnJ_2 , dessen spezifisches Gewicht von BÖDEKER² auf 4.696 ermittelt wurde, und später von RETGERS³ ($d = 4.7$), kristallisiert, wie schon von GROTH,⁴ NORDENSKIÖLD⁵ und RETGERS (l. c.) konstatiert wurde, aus Lösungsmitteln in braunroten regulären Kristallen von vorwiegend oktaedrischem, bisweilen dodekaedrischen Habitus. Das geschmolzene Produkt zeigt eine etwas dunklere (kirschrote) Farbe, doch sind die optischen Eigenschaften dieselben, auch der Strich ist derselbe, nämlich rein kadmiumgelb.

Das SnJ_2 kristallisiert in prächtig rubinroten Nadeln. In organischen Lösungsmitteln ist es, wenn nicht unter Jodabscheidung zersetzt, nur wenig löslich. Das spez. Gew., bestimmt in Paraffinöl, das zuvor mit SnJ_2 gesättigt wurde, betrug: $d_{15}^{15} = 5.21^3$. Das Pulver, sowie der Strich ist ziegelrot. Die Verbindung schmilzt, im offenen Rohr erhitzt, unzersetzt; für eine etwaige Umwandlung, die COHEN⁶ auf Grund älterer Untersuchungen vermutete, konnte weder thermisch,

¹ Eine Analyse des Jods durch Auffangen in Na_2SO_3 -Lösung und nach folgendem Zusatz von Na_2SO_3 , AgNO_3 und starker HNO_3 , wie Herr MENKE (*Z. anorg. Chem.* 77) angab für Jod-Bestimmung in Te-J-Mischungen, ist nicht zulässig. Es wird dabei immer, wie man sich leicht an einem blinden Versuch überzeugen kann, mehr oder weniger Ag_2SO_4 mit ausgefüllt.

² Die Beziehung zwischen Dichte und Zusammensetzung, Leipzig 1860.

³ *Z. anorg. Chem.* 3 (1893), 343; *Zeitschr. f. Kryst.* 22 (1894), 270.

⁴ *Chem. Krystallographie* I, S. 231.

⁵ Bihang. K. Sv. Vet. Akad. Handl. 2 (1874), No. 2. 12.

⁶ ABEGGS Handbuch III², S. 572.

noch optisch eine Andeutung gefunden werden. Dagegen bestätigte sich die von GROTH (l. c. S. 208) geäußerte Vermutung, daß die von NORDENSKIÖLD (l. c.) gemessenen rhombischen Kristalle (dargestellt durch Erhitzen von Sn in HJ und nachfolgender Erhitzung im geschlossenen Rohre) nicht der Formel SnJ_2 entsprechen. Die kleinen nadelförmigen Kristalle von SnJ_2 , welche beim Erhitzen in vacuo durch Sublimierung erhalten wurden, konnten in der Prismenzone durchgemessen werden.

Die Messung (von Prof. JAEGER) ergab folgende Resultate:

Tabelle 2.
 SnJ_2 : monoklin — prismatisch.

	Gemessen	Berechnet
(001) : (101)	$28^\circ 40'$	—
(101) : (301)	$26^\circ 36'$	$26^\circ 42'$
(301) : (100)	$27^\circ 39'$	$27^\circ 33'$
(100) : (10\bar{1})	ca. 65°	$64^\circ 11'$
(10\bar{1}) : (00\bar{1})	ca. 32°	$32^\circ 54'$
(100) : (00\bar{1})	$97^\circ 5'$	
	$\beta = 82^\circ 55''$	
	$c : a = 0.5911 : 1$	

Optisch zeigten die Kristalle sich schwach pleochroitisch, nämlich orange- und rotbraun, und zwar rotbraun für Strahlen parallel der Orthodiagonale. Die optische Achsenebene ist {010}.

Fig. 2.

Groningen, Anorg.-chem. Laboratorium der Reichsuniversität.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. November 1912.