

Oxydation des letzteren offenbar nicht vollständig war; der Gesamtgehalt von Eisenoxyd wurde titrimetrisch mit 1,57% bestimmt, doch läßt sich diese Zahl zur Bestimmung des Tonerdegehaltes aus der zu klein gefundenen Summe der beiden Sesquioxide natürlich nicht benützen.

Ich stelle hier die Ergebnisse meiner Untersuchung (I) neben jene der Oberkaunitzer Glaskugel (II):

	I	II.
SiO ₂	46,00%	45,67%
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	6,20 "	7,56 "
MnO	2,60 "	1,10 "
CaO	27,00 "	27,49 "
MgO	3,58 "	2,60 "
Alkalien (Differenz)	14,62 "	15,58 "
	100,00%	100,00%

Da größere Analysenfehler nach meiner Überzeugung ausgeschlossen sind, so muß man wohl zugeben, daß die Übereinstimmung der beiden Gläser eine sehr weitgehende ist. Es gibt also zweifellos künstliche Gläser, welche genau dieselbe Rindenbildung zeigen wie die Kuttenger Kugeln und fast genau dieselbe chemische Zusammensetzung besitzen wie die Kugel von Oberkaunitz. Die Skulptur dieser Kugeln ist nicht primär, sondern ohne Zweifel „rhegmaglyptisch“, so daß also tatsächlich nicht ein einziger Umstand zugunsten der kosmischen Herkunft der von WEINSCHENK beschriebenen Glaskörper geltend gemacht werden kann.

Die binären Systeme Cadmiumjodid—Kaliumjodid und Cadmiumjodid—Natriumjodid.

Von **H. Brand** in Berlin.

Mit 2 Textfiguren.

Im Anschluß an meine Bearbeitung des ternären Systems Cadmiumchlorid—Kaliumchlorid—Natriumchlorid¹ habe ich die Kristallisationsvorgänge in den Systemen der Jodide untersucht, die den binären Systemen Cadmiumchlorid—Kaliumchlorid und Cadmiumchlorid—Natriumchlorid entsprechen.

Die Schmelztemperaturen der Komponenten liegen nach verschiedenen Beobachtern² beim CdJ₂ zwischen 350° und 404°, beim KJ zwischen 614° und 722° und beim NaJ zwischen 628° und 695°. Nach den von mir aufgenommenen Abkühlungskurven wurden folgende Werte der Schmelztemperaturen erhalten:

¹ H. BRAND, Diss. Berlin 1911. N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. XXXII, p. 627. 1911.

² LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tab. 271. 1905.

Cadmiumjodid 385⁰¹
 Kaliumjodid 678⁰
 Natriumjodid 653⁰

Umwandlungserscheinungen traten bei diesen drei Salzen nicht auf.

1. Das System Cadmiumjodid—Kaliumjodid.

Die geschmolzenen Mischungen aus Cadmiumjodid und Kaliumjodid bilden homogene flüssige Phasen, deren Existenzgebiet a im Konzentrations-Temperatur-Diagramm Fig. 1 durch die Kristallisationskurve ADEFB von den Gebieten getrennt wird, die das Gleichgewicht einer Kristallart mit der flüssigen Phase angeben. Längs des Kurvenstückes AD wird die Temperatur der ersten Ausscheidung durch steigenden Gehalt der Schmelzen an Kaliumjodid erniedrigt, bis in D der eutektische Punkt bei einer Konzentration von 47,5 Mol.-%o KJ und der

Tabelle 1.

Konzentrations-Temperatur-Diagramm der Mischungen aus Cadmiumjodid und Kaliumjodid.

Gehalt an KJ		Beginn der Kristallisation	Eutektische Kristallisation	Dauer der eutekt. Kristallisation	Temperatur d. Um- setzung zu α-Cd J ₂ · 2 KJ	Dauer der Um- setzung	Umwandlung von Cd J ₂ · 2KJ
Molekülprozent	Gewichtsprozent						
0	0	385 ⁰	—	—	—	—	—
10	4,63	370	185 ⁰	100 (sec)	—	—	—
20	9,85	351	186	220	—	—	—
30	15,67	323	186	370	—	—	—
40	22,56	286	187	450	—	—	—
45	26,34	247	185	470	—	—	—
47	27,92	197	185	500	—	—	—
49	29,57	195	185	450	—	—	—
50	30,41	203	186	420	—	—	—
53	33,01	231	185	360	—	—	215 ⁰
55	34,83	242	188	330	—	—	215
60	38,61	302	182	210	264 ⁰	40 (sec)	214
65	44,80	383	183	160	270	100	216
66 ² / ₃	46,63	395	178	120	269	170	215
70	50,48	440	176	70	272	120	215
80	63,61	560	175	60	270	110	214
90	79,73	634	—	—	270	80	214
100	100	678	—	—	—	—	—

¹ R. NACKEN, Dies. Centralbl. 1907. p. 302 gibt die gleiche Temperatur an.

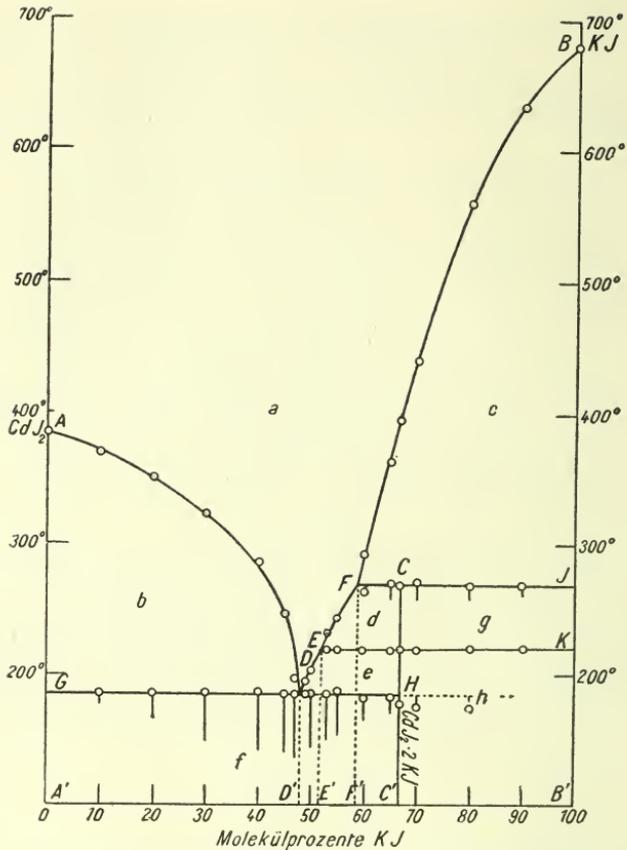


Fig. 1. Konzentrations-Temperatur-Diagramm der Mischungen aus Cadmiumjodid und Kaliumjodid.

- a Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
- b Gleichgewichtsgebiet von CdJ_2 und Schmelzen a.
- c Gleichgewichtsgebiet von KJ und Schmelzen a.
- d Gleichgewichtsgebiet von α -Doppelsalz $\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{KJ}$ und Schmelzen a.
- e Gleichgewichtsgebiet von β -Doppelsalz $\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{KJ}$ und Schmelzen a.
- f Existenzgebiet von eutektischen Gemengen aus CdJ_2 und β -Doppelsalz $\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{KJ}$.
- g Existenzgebiet von Gemengen aus KJ und α -Doppelsalz $\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{KJ}$.
- h Existenzgebiet von Gemengen aus KJ und β -Doppelsalz $\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{KJ}$.

Temperatur 185° erreicht ist. Das Kurvenstück, das im Punkte B, der die Schmelztemperatur des reinen Kaliumjodids darstellt, beginnt, verläuft nicht kontinuierlich bis zum eutektischen Punkte D, sondern weist zwei Knicke in E und F auf. Demnach tritt sowohl bei E wie auch bei F eine von den Komponenten des Systems verschiedene Kristallart auf.

Aus den Abkühlungskurven ergaben sich ausgeprägte Haltepunkte bei der Temperatur 269° , die in Fig. 1 die Horizontale FJ bestimmen. Ihre Dauer war unter sonst gleichen Versuchsbedingungen bei der Schmelze C' ($33\frac{1}{3}$ Mol.-% CdJ_2 + $66\frac{2}{3}$ Mol.-% KJ) am größten. Es wurde hieraus geschlossen, daß sich das auf der Kurve BF kristallisierte Kaliumjodid bei 269° mit der Schmelze F umsetzt unter Bildung der Verbindung¹ $\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{KJ}$. Allerdings zeigten die Abkühlungskurven der Schmelzen C' bis B' noch Haltepunkte bei ca. 185° der Horizontalen GH entsprechend, die auf eine eutektische Kristallisation in diesen Schmelzen hinweisen. Dieses anomale Verhalten ist dadurch bedingt, daß sich das primär kristallisierte und spezifisch leichtere Kaliumjodid bei der Umsetzungstemperatur im oberen Teile der Schmelze angesammelt hat und nicht mit dem gesamten flüssigen Teil in Berührung kommen kann. Auch ist es möglich, daß die entstehende Verbindung die Kaliumjodidkristalle derart umhüllt, daß sie von der Schmelze abgeschlossen werden².

Die Abkühlungskurven der Schmelzen E' bis B' zeigten außerdem schwach hervortretende Haltepunkte bei ca. 215° , die auf eine Umwandlung des vorher gebildeten Doppelsalzes hindeuten. Wegen der geringen Wärmetönung ließ sich die Bestimmung der Umwandlungstemperatur nicht scharf ausführen. Daher versuchte ich sie optisch festzustellen. Eine kleine Menge Substanz wurde zwischen zwei Deckgläschen geschmolzen und konnte dann in einen Erhitzungsapparat³ gebracht und mit einem auf das Präparat eingestellten Mikroskop betrachtet werden.

Bei der Erwärmung eines Präparates, das aus der Mischung $33\frac{1}{3}$ Mol.-% CdJ_2 + $66\frac{2}{3}$ Mol.-% KJ hergestellt war, zeigte sich, daß bei 215° die doppeltbrechende Kristallform in die reguläre übergeht. Bei der Abkühlung auf 215° verläuft die Umwandlung in umgekehrter Richtung. Es war zu erreichen, daß bei dieser Temperatur die eine Hälfte des Präparates regulär, die andere doppeltbrechend war. Das Doppelsalz $\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{KJ}$ ist also enantiotrop-dimorph:

doppeltbrechend $\xrightleftharpoons{215^{\circ}}$ regulär.

Wegen der Umsetzung waren ausgebildete Kristalle nicht zu erhalten, daher ließ sich für das β -Doppelsalz außer Doppelbrechung nur Zweiachsigkeit bestimmen.

¹ Ein Hydrat $\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{KJ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wird angegeben von: EDER, Photogr. Corresp. 13. p. 87. 1876. — H. L. WELLS u. P. T. WALDEN, Zeitschr. f. anorg. Chem. 5. p. 266. 1894.

² In analoger Weise verhält sich das Doppelsalz $\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{KCl}$. Vergl. H. BRAND, Diss. a. a. O. p. 631.

³ R. FUESS, N. Jahrb. f. Min. etc. 1890. I. p. 161. TH. LIEBISCH, Grundr. d. phys. Krist. Leipzig 1896. p. 193.

Bei weiterem Erhitzen verschwinden bei ca. 269° die regulären Formen; es bleiben kleine Oktaeder in der flüssigen Schmelze. Demnach spaltet sich bei 269° das reguläre α -Doppelsalz in Schmelze und Kaliumjodid, das bei 400° ebenfalls schmilzt. In diesem Präparat konnte auch die Verschleppung des Eutektikums beobachtet werden. Beim Erwärmen wurde bei 180° ein Teil aufgeschmolzen und beim Abkühlen kristallisierte bei dieser Temperatur der letzte Rest der flüssigen Phase. Nicht umgesetztes Kaliumjodid ist bei Zimmertemperatur im Präparat verstreut zu erkennen.

Analog verhält sich ein Präparat, das aus 30 Mol.-% CdJ_2 + 70 Mol.-% KJ besteht. Indessen ist nach der auch hier noch auftretenden eutektischen Kristallisation eine weit größere Menge punktförmig verteilten Kaliumjodids zu beobachten.

Ohne Umsetzung bildet sich das α -Doppelsalz in einem Präparat aus 45 Mol.-% CdJ_2 + 55 Mol.-% KJ. Bei 215° setzt die Umwandlung ein. Gleichzeitig bilden sich auch neue Kristalle, die schon doppeltbrechend sind. Das bei 185° kristallisierende Eutektikum ordnet sich strahlig an.

In einem Präparat aus 50 Mol.-% CdJ_2 + 50 Mol.-% KJ zeigen sich beim Abkühlen auf 200° Sphärolithe, die aus β -Doppelsalz bestehen. Bei 183° werden diese von dem sich bildenden Eutektikum umschlossen.

Ein Präparat aus 60 Mol.-% CdJ_2 + 40 Mol.-% KJ läßt die Kristallisation von Cadmiumjodid bei 285° erkennen, das in stark doppeltbrechenden Fasern das Gesichtsfeld aufhellt. Das Eutektikum kristallisiert bei 184° .

Die beiden Systeme Cadmiumchlorid — Kaliumchlorid und Cadmiumjodid — Kaliumjodid stimmen nicht in bezug auf die aus dem Schmelzfluß sich bildenden Verbindungen überein. Während dort die beiden Doppelsalze¹ $\text{CdCl}_2 \cdot \text{KCl}$ und $\text{CdCl}_2 \cdot 4 \text{KCl}$ auftraten, wurde hier nur das Doppelsalz $\text{CdJ}_2 \cdot 2 \text{KJ}$ beobachtet.

2. Das System Cadmiumjodid — Natriumjodid.

Die Mischungen aus Cadmiumjodid und Natriumjodid bilden eine homogene flüssige Phase, die im Konzentrations-Temperatur-Diagramm (Fig. 2) durch das Gebiet a dargestellt wird. Die Kristallisationskurve besteht aus den beiden Ästen AC und BC, die sich im eutektischen Punkte C bei einer Konzentration von 47 Mol.-% NaJ und der Temperatur 287° schneiden. Demnach treten als kristallisierte Phasen nur die beiden Komponenten auf. Aus der Dauer der eutektischen Haltezeiten wurde ermittelt, daß die eutektische Gerade DE bis an die

¹ H. BRAND, Diss. a. a. O. p. 628.

Tabelle 2.

Konzentrations-Temperatur-Diagramm der Mischungen aus Cadmiumjodid und Natriumjodid.

Gehalt an NaJ		Beginn der Kristallisation	Eutektische Kristallisation	Dauer der eutekt. Kristallisation
Molekülprocente	Gewichtsprocente			
0	0	385°	—	—
10	4,35	374	285°	80 (sec)
20	9,28	356	285	140
30	14,92	334	287	240
40	21,44	305	287	360
50	29,05	308	287	400
60	38,04	410	287	320
70	48,85	504	287	230
80	62,08	569	285	170
90	78,65	619	285	110
100	100	653	—	—

Vertikalen AA' und BB' heranreicht. Hieraus folgt, daß Mischbarkeit im festen Zustande nicht vorhanden ist.

Auch hier wurden Präparate aus den kristallisierten Schmelzen hergestellt, um den Kristallisationsvorgang u. d. M. zu verfolgen. Indessen mußte zur Erreichung von Temperaturen bis 600° ein optischer Ofen verwendet werden, wie er von R. NACKEN¹ angegeben ist.

Ein Präparat, das aus 70 Mol.-% CdJ₂ + 30 Mol.-% NaJ besteht, beginnt bei 284° zu schmelzen und ist bei 350° vollständig flüssig. Beim Abkühlen erfolgt die erste Ausscheidung bei 330°; das Eutektikum kristallisiert bei 287°. Die bei 330° gebildeten Kristalle bestehen aus Cadmiumjodid, das doppeltbrechend und an seinem einachsigen Interferenzbild zu erkennen ist.

Im Präparat aus 20 Mol.-% CdJ₂ + 80 Mol.-% NaJ sind Natriumjodidkristalle bis 580° in der flüssigen Schmelze zu beobachten. Beim Abkühlen bilden sich reguläre Wachstumsformen aus Natriumjodid. Diese werden bei 285° von einem strahlig sich anordnenden Eutektikum umgeben. Hiernach kristallisiert aus dem Schmelzfluß Natriumjodid analog dem Kaliumjodid regulär. Bei Zimmertemperatur entsteht aus wässriger Lösung ein Hydrat². Hingegen lieferte ein von mir bei 90° angestellter Kristallisationsversuch das wasserfreie Salz in Hexaëdern.

¹ R. NACKEN, Diss. Göttinger. 1907. N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. XXIV. p. 6.

² P. GROTH, Chem. Krist. I. Teil. Leipzig 1906. p. 178.

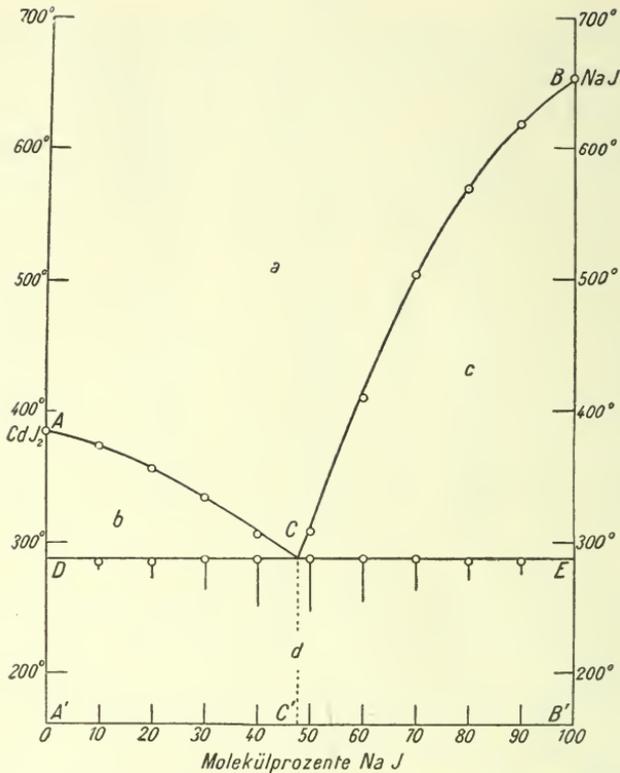


Fig. 2. Konzentrations-Temperatur-Diagramm der Mischungen aus Cadmiumjodid und Natriumjodid.

- a Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
- b Gleichgewichtsgebiet von CdJ₂ und Schmelzen a.
- c Gleichgewichtsgebiet von NaJ und Schmelzen a.
- d Existenzgebiet von eutektischen Gemengen aus CdJ₂ und NaJ.

Beim Vergleich der Systeme Cadmiumchlorid—Natriumchlorid und Cadmiumjodid—Natriumjodid stellt sich wieder eine Verschiedenheit heraus. Während im ersten Systeme eine Verbindung¹ CdCl₂ · 2 NaCl auftritt, weist das zweite System den einfachsten Fall eines binären Systems auf, in dem die Kristallisationskurven der Komponenten sich im eutektischen Punkte schneiden.

Berlin, Min.-petr. Institut der Universität, Sept. 1911.

¹ H. BRAND, Diss. a. a. O. p. 634.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1912

Band/Volume: [1912](#)

Autor(en)/Author(s): Brand H.

Artikel/Article: [Die binären Systeme Cadmiumjodid—Kaliumjodid und Cadmiumjodid—Natriumjodid. 26-32](#)