

## Transport von Jodpentoxid im Sauerstoffplasma

Von S. VEPŘEK und Z. HAUPTMAN

Mit 1 Abbildung

### Inhaltsübersicht

In einer Glimmentladung in Sauerstoff wird Jodpentoxid bei Temperaturen um 200 °C zu kälteren Stellen des Reaktionsraums transportiert. Dieser Transport wird wahrscheinlich durch höhere Jodoxide, am ehesten durch  $J_2O_7$ , vermittelt. Mit diesem Stoff ist das transportierte  $J_2O_5$  wahrscheinlich verunreinigt.

### Summary

In a oxygen glow discharge iodine pentoxide is transported at temperatures of about 200 °C towards the colder parts of the reaction chamber. This transport is supposed to be brought about by higher iodine oxides, most likely by  $J_2O_7$ . The transported  $J_2O_5$  is probably contaminated by the latter substance.

### Einleitung

Die bisherigen Kenntnisse über die Jodoxide mit einer Valenzstufe höher als 5 sind unvollkommen.

In der letzten Zeit gelang es, eine Verbindung mit der formalen Zusammensetzung  $JO_3$  darzustellen. Über ihre Struktur ist jedoch nichts Näheres bekannt, weil diese Verbindung nur mikrokristallin erhalten wurde<sup>1-3)</sup>. Sie entsteht als Rückstand bei der Zersetzung von Metaperjodsäure im Vakuum. Der flüchtige Anteil ist  $HJO_3$ . Es ist denkbar, aber nicht bewiesen, daß die Verflüchtigung als  $J_2O_7 + H_2O$  erfolgt. Einige Autoren versuchten Jodoxide mit einer Valenzstufe höher als 5 durch eine direkte Oxydation von Jod z. B. mit Ozon<sup>4, 5)</sup> darzustellen. Man erhielt verschiedene Oxide, namentlich  $J_4O_6$ , jedoch nicht  $J_2O_7$ .

Es ist denkbar, daß  $J_2O_7$  oder andere Jodoxide mit einer höheren Valenzstufe als  $J_2O_5$  existieren, die jedoch sehr unbeständig sind. Dies würde

<sup>1)</sup> M. ODEHNAL, Spisy vydávané přírodovědeckou fakultou Masarykovy university v Brně, Nr. 390 (1958).

<sup>2)</sup> L. PAČESOVÁ u. Z. HAUPTMAN, Z. anorg. allg. Chem. **325**, 325 (1963).

<sup>3)</sup> Z. HAUPTMAN, Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 2798 (1959).

<sup>4)</sup> R. OGIER, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **86**, 722 (1878).

<sup>5)</sup> R. FICHTER u. F. ROHNER, Ber. deutsch. chem. Ges. **42**, 4093 (1909).

<sup>6)</sup> T. KIKINDAL, C. R. hebdom. Acad. Sci. **240**, 1102; Ann. Chimie (Paris) **1**, 273 (1956).

bedeuten, daß es bei günstigen Bedingungen (zum Beispiel in einem Wärmegradienten) zu einem chemischen Transport von  $J_2O_5$  kommen kann. Die vorliegende Untersuchung zeigt, daß ein solcher Transport tatsächlich stattfindet, wenn Jodpentoxid im Sauerstoffplasma erwärmt wird. Ein ähnliches Prinzip wurde unlängst beim Transport von Se, As und Te<sup>7)</sup> im Wasserstoffplasma verwendet.

Auf Grund allgemeiner Überlegungen kann man einen chemischen Transport im Gasplasma einer Hochfrequenzglimmentladung, z. B. in  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $Cl_2$ , erwarten. Bei einer Versuchsanordnung nach Abb. 1 wird zwischen der aktiven und der geerdeten Elektrode ein Konzentrationsgradient der aktiven Teilchen erzeugt. Bringt man in die Nähe der aktiven Elektrode eine kondensierte Phase, die fähig ist, mit den aktiven Teilchen reversibel zu flüchtigen Produkten zu reagieren, so wird die kondensierte Phase in Richtung zur geerdeten Elektrode transportiert. Wird zusätzlich ein Temperaturgradient aufrechterhalten, so kann der Transporteffekt verstärkt werden.

### Experimenteller Teil

Versuchsanordnung. Die Experimente wurden in einem Quarzrohr mit einem Durchmesser von 40 mm durchgeführt, welches schematisch in Abb. 1 wiedergegeben ist. Die HF-Spannung (12 MHz) wurde an die äußere Elektrode 1 gebracht, die Elektroden 2 und 3 waren geerdet. In dieser Anordnung war die Entladung an der Elektrode 1 am intensivsten, wo auch die höchste Gastemperatur auftrat. Die Stelle, an der sich die  $J_2O_5$ -Probe befand, hatte 120–130 °C. Atomarer Sauerstoff, der aus  $O_2$  in der Entladung gebildet wurde, war bei einem Druck von 0,5 Torr im ganzen Rohr vorhanden. Der  $O_1$ -Nachweis erfolgte vor dem eigentlichen Versuch auf Grund der Intensität des ausgestrahlten grüngelben Nachleuchtens, welches bei der Oxydation von NO durch atomaren Sauerstoff entsteht<sup>8)</sup>).

Der Sauerstoffdruck wurde mittels eines (mit  $O_2$  geeichten) Alfatröns gemessen. Die Temperatur wurde mit einem Kupfer-Konstantan-Thermoelement bestimmt, welches im engen Kontakt mit der Rohrwand stand.

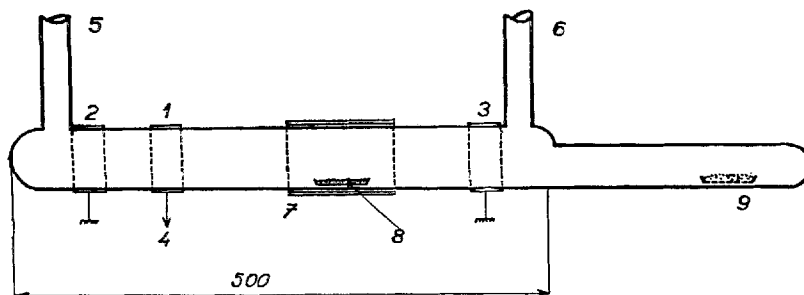


Abb. 1. Reaktionsraum. Rohrmaterial: Quarzglas; Rohrdurchmesser 40 mm. 1, 2, 3: Elektroden. 4: Anschluß an den HF-Generator, 5: Sauerstoffzuführung, 6: zum Ausfriergefäß, 7: Zusatzofen, 8: Jodpentoxidprobe, 9: Lage der Probe bei der Dehydratisierung

<sup>7)</sup> S. W. ING JR. u. Y. S. CHIANG, *J. electrochem. Soc.* **113**, 192 (1966).

<sup>8)</sup> G. PORTER, *Progress in Reaction Kinetics*, Vol. 1, Oxford 1961.

<sup>9)</sup> F. KAUFMAN, *Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A* **247**, 123 (1958).

**Material.** Jodpentoxid wurde durch Abdampfen einer Lösung von  $\text{HJO}_3$  in einem flachen Quarzschiffchen und nachfolgende Dehydratisierung bei  $180\text{--}200^\circ\text{C}$  während 20 Stunden bei etwa  $10^{-5}$  Torr dargestellt. Dabei war die Probe im rechten Rohrende (Abb. 1; bei <sup>9)</sup>) untergebracht. Die übrige Vakuumapparatur und auch das Entladungsrohr wurde während dieser Zeit auf etwa  $280^\circ\text{C}$  erwärmt und der Rohrteil, in den später die Entladung stattfand, wurde auf  $800^\circ\text{C}$  erhitzt.

**Analytische Methoden.** Für die chemische Analyse mußte das Präparat in wäßrige Lösung überführt werden. Um eine Zersetzung durch die eventuelle Hydrationswärme zu verhindern, wurde das Rohr zunächst auf eine Temperatur von  $-56^\circ\text{C}$  gekühlt und dann langsam mit feuchter Luft gefüllt. Nach 15 Minuten wurde bei einer Temperatur von  $0^\circ\text{C}$  das Produkt gesondert aus verschiedenen Rohrteilen durch destilliertes Wasser in vorbereitete Meßkolben gespült. Das stöchiometrische Verhältnis von Jod und Sauerstoff im Produkt wurde durch eine potentiometrische Titration mit  $0,1\text{ N AgNO}_3$  nach vorgehender Reduktion mit Sulfit und die Bestimmung aktiven Sauerstoffs durch eine jodometrische Titration durchgeführt. Die direkte  $\text{J}_2\text{O}_7$ -Bestimmung neben Jodat wurde durch eine potentiometrische Titration mit Hydrazinsulfat nach BERKA und ZÝKA<sup>10)</sup> durchgeführt.

### Versuchsergebnisse

Bei Variation der Versuchsbedingungen untersuchten wir das Aufwachsen von Schichten auf den Rohrwänden, die Sauerstoffabnahme im abgeschlossener Teil der Apparatur (Volumen  $\sim 3$  Liter) und schließlich die Jodmenge, die im Ausfriergefäß festgehalten wurde; schon sehr kleine Jodmengen waren gut als Streifen an der Rohrwand erkennbar.

**Ohne Glimmentladung.** Beim Erwärmen in Sauerstoff ( $0,5$  Torr) war  $\text{J}_2\text{O}_5$  bis zu einer Temperatur von  $315^\circ\text{C}$  beständig. Bei  $320\text{--}330^\circ\text{C}$  fing die Zersetzung an. Der Sauerstoffdruck wuchs, und das freigesetzte Jod setzte sich im Ausfriergefäß fest. In keinem Fall konnten wir einen Transport an andere kältere Stellen des Rohrs beobachten.

**Mit Glimmentladung.** Befand sich die Probe außerhalb des aktiven Bereichs der Entladung, so beobachteten wir nur einen kleinen Abfall des Sauerstoffdrucks ( $\leq 0,01$  Torr in 45 min), der vermutlich der Sorption an den Rohrwänden entspricht. Ein ähnlicher Druckabfall wurde beobachtet, wenn sich die  $\text{J}_2\text{O}_5$ -Probe bei  $120\text{--}130^\circ\text{C}$  im aktiven Bereich der Entladung befand.

In weiteren Experimenten erhitzen wir die Probe innerhalb der Entladung mittels eines zusätzlichen Ofens. Transport zu kühleren Stellen hin fing bei einer Probetemperatur um  $200^\circ\text{C}$  an und wurde mit steigender Temperatur immer schneller. Bei  $250^\circ\text{C}$  sank der Druck ungefähr um  $0,1$  Torr in 45 min. Das überführte Oxid war weiß und sublimierte über  $\sim 300^\circ\text{C}$  unter teilweiser Zersetzung. Wir verfolgten den Sauerstoffverbrauch (Torr/min) im Laufe von 30 min bei  $\sim 250^\circ\text{C}$ . Er wird mit zu-

<sup>10)</sup> A. BERKA u. J. ZÝKA, Českoslov. Farmac. 8, 136 (1959).

nehmender Zeit kleiner, was wohl mit der fortschreitenden Verkleinerung der Probenoberfläche zusammenhängt.

Während des Experiments schlug sich im Ausfriergefäß kein Jod nieder, was zeigt, daß keine Zersetzung der Probe stattfand. Die durch Transport gebildeten Schichten waren nach dem Ausschalten des Ofens und der Entladung in der Sauerstoffatmosphäre beständig. Die Analysen ergaben, daß das überführte Produkt Jodpentoxid mit geringem Sauerstoffüberschuß ist. Wenn man die Zusammensetzung mit  $\text{JO}_{2,5+x}$  ausdrückt, so liegt  $x$  zwischen 0,1 und 0,2.

Um etwas über den Einfluß des Wassers auf den Verlauf der Reaktion zu erfahren, wurden dem Sauerstoff 5–8% Wasserdampf beigemischt. Unter sonst gleichen Bedingungen kam es in diesem Falle auch zu einer Kondensation an kühleren Stellen des Rohrs. Jedoch geschah dies schon bei einer Temperatur der Probe um 150 °C und viel schneller als bei Abwesenheit von Wasser. Das Kondensat war gelb und verflüchtigte sich bei 100 °C, bei etwas höherer Temperatur (unterhalb 200 °C) fing seine Zersetzung an. Nach dem Öffnen des Rohres bei Zimmertemperatur waren keine Spuren von Jod zu finden, aber bei einer direkten Berührung des Niederschlags mit Wasser wurde seine Farbe braun und Jod wurde freigesetzt. Die wäßrige Lösung enthielt freies Jod, und nach dessen Beseitigung wurde analytisch  $\text{J}_2\text{O}_5$  nachgewiesen. Peroxidischer Sauerstoff wurde nicht gefunden. Wahrscheinlich kommt es ähnlich wie bei der Oxydation von gasförmigem Jod durch Ozon zur Bildung von  $\text{J}_4\text{O}_9$  (bzw.  $\text{J}(\text{JO}_3)_3^{26}$ ).

## Diskussion

Zum Transport von  $\text{J}_2\text{O}_5$  ist das Zusammenwirken einer Entladung und eines Wärmegradienten notwendig, wobei die Temperatur der Probe höher sein muß als 200 °C. Das Verhalten von  $\text{J}_2\text{O}_5$  schließt einen Transport durch einfache Sublimation aus.

Da beim Transport keine bemerkbaren Mengen von Jod freigesetzt wurden, können exotherme Vorgänge auf der Probenoberfläche ausgeschlossen werden, die zu einer erheblichen lokalen Überhitzung führen könnten. Dies gilt namentlich für die Rekombination geladener Teilchen.

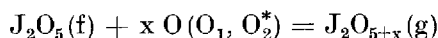
Auf Grund dieser Ergebnisse können wir eine Vorstellung über den möglichen Transportmechanismus vorlegen: Auf der Oberfläche der Probe kommt es zu einer Reaktion von  $\text{J}_2\text{O}_5$  mit Teilchen, die durch die Entladung aktiviert sind. Die entstehende Verbindung verflüchtigt sich bei einer Temperatur oberhalb 200 °C und vermittelt so den Transport an die kälteren Stellen. Dort zersetzt sich die transportierende Verbindung zum größten Teil unter Abscheidung von  $\text{J}_2\text{O}_5$ .

Es erhebt sich die Frage, welche Teilchen zur Reaktion führen und welche Verbindungen den Transport vermitteln. Als aktives Teilchen können wir atomaren Sauerstoff in Erwägung ziehen, dessen Konzentration in der Entladung hoch sein kann<sup>8)9)</sup>. Ferner kommen metastabile Zustände der Säure-

stoffmolekeln  $O_2(^1\Delta_g)$  und  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  mit Anregungsenergien von 1,0 eV und 1,8 eV in Betracht. Der Zustand  $^1\Delta_g$  hat eine sehr lange Lebensdauer (EINSTEIN-Koeffizient  $A = 2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) und kann in der Entladung ebenfalls in bedeutender Menge auftreten<sup>11)</sup>. Die Anwesenheit von  $J_2$  in der Entladung kann jedoch seine Konzentration verringern<sup>12)</sup>. Der Einfluß von Ozon ist höchstwahrscheinlich nicht wesentlich, weil bei diesen Temperaturen seine auf Grund der Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung und Zersetzung abgeschätzte Konzentration maximal 0,002% beträgt<sup>11)13)</sup>. Bei unseren Versuchsbedingungen war außerdem die Entladung sehr ähnlich der H-Form einer Gleichstromentladung in Sauerstoff, in der keine wesentlichen Ozonmengen gefunden wurden<sup>14)</sup>.

Wir nehmen ferner an, daß der Einfluß der geladenen Teilchen vernachlässigt werden kann. Ihre Konzentration ist relativ klein; der Ionisationsgrad liegt unter diesen Bedingungen gewöhnlich zwischen  $10^{-5}$  und  $10^{-4}$ .

Aus diesen Erwägungen geht hervor, daß an der Oberfläche der Probe höchstwahrscheinlich eine Oxydation von  $J_2O_5$  nach der Gleichung



stattfindet (wo  $0 < x \leq 2$ ). Man kann vermuten, daß gasförmiges Jodheptoxid  $J_2O_7$  gebildet wird. Dieses wird sich leichter verflüchtigen als  $J_2O_5$ .

Die analytisch gefundenen Mengen von aktivem Sauerstoff, um die das transportierte  $J_2O_5$  angereichert war, wurden mit dem Sauerstoffverbrauch während der Transportreaktion verglichen.

Die gute Übereinstimmung zeigt, daß Sauerstoff hauptsächlich zur Oxydation von  $J_2O_5$  verbraucht wurde. Die Entscheidung, ob der Niederschlag ein Gemenge von  $J_2O_5$  und  $J_2O_7$  oder eine unstöchiometrische Verbindung ist, muß durch weitere Versuche erbracht werden.

Die Verfasser sind dem Rezensenten, Herrn Professor H. SCHÄFER, zu großem Dank für wertvolle Hinweise verpflichtet, die alle im endgültigen Text berücksichtigt wurden.

<sup>11)</sup> L. W. BRADER u. E. A. OGYZLO, Discussion Faraday Soc. **37**, 46 (1964).

<sup>12)</sup> S. J. ARNOLD, N. FINLAYSON u. E. A. OGYZLO, J. chem. Physics **44**, 2529 (1966).

<sup>13)</sup> M. A. A. CLYNE, B. A. TEBUSH u. R. P. WAYNE, Nature [London] **199**, 1057 (1963).

<sup>14)</sup> R. SEELIGER u. A. WICHMANN, Ann. Physik **9**, 233 (1951).

Prag, Physikalisches Institut der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juni 1967.