

JOCHEN JANDER und GÜNTER TÜRK

Untersuchungen an Schwefel-Jod-Verbindungen, V¹⁾

Optische Untersuchungen am System Jod-Schwefelwasserstoff-n-Hexan bei tiefen Temperaturen

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br. und
dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 16. September 1964)

Eine Lösung von Jod und Schwefelwasserstoff in n-Hexan zeigt bei -80° ein typisches Ladungsübergangsspektrum für einen Ladungsübergang zwischen Jod als Akzeptor und Schwefelwasserstoff als Donator. Die Anwendung der MULLIKENSCHEN Charge Transfer-Theorie auf den Komplex gestattet die vollständige Berechnung seines Termschemas. — Ordnet man alle bisher bekannten CT-Komplexe mit einer Schwefel-Jod-Bindung nach steigendem Ionisationspotential der schwefelhaltigen Molekülkomponente an, so fallen die Beständigkeitskonstanten dieser Komplexe zunächst ab, durchlaufen ein Minimum und steigen langsam wieder an. Das Beständigkeitsminimum fällt mit der Umkehr der Donator-Akzeptor-Funktion der Molekülkomponenten im CT-Komplex zusammen. — Eine für die besprochenen optischen Untersuchungen geeignete Tieftemperaturküvette nebst Abfüllvorrichtung für luft- und feuchtigkeitsempfindliche Lösungen wird beschrieben.

DAS ABSORPTIONSSPEKTRUM VON JOD-SCHWEFELWASSERSTOFF-n-HEXAN-LÖSUNGEN ZWISCHEN RAUMTEMPERATUR UND -80°

Nachdem wir durch Löslichkeitsmessungen in Dichlormethan das Vorliegen eines 1:1-Komplexes zwischen Jod und Schwefelwasserstoff bewiesen ($K_Y^{25^\circ} = 12.8$)²⁾ und durch tensimetrischen Abbau bei -84.5° den festen Komplex 1-Dijod-1-Schwefelwasserstoff dargestellt hatten³⁾, sollte die von uns vertretene Auffassung, daß die neue Verbindung ein Charge Transfer-Komplex im Sinne MULLIKENS sei^{4,5)}, durch den Nachweis der Charge Transfer-Bande bewiesen werden.

Das Bandenmaximum einer Jod-n-Hexan-Lösung ($\gamma_{J_2} = 1.7 \cdot 10^{-4}$) liegt bei 516 m μ . Das Spektrum dieser verdünnten Jodlösung zeigt keine Absorption im Gebiet zwischen 380 und 260 m μ . Erst zwischen 255 und 250 m μ erfolgt eine starke Absorptionzunahme. — Das Spektrum einer bei Raumtemperatur gesättigten Schwefelwasserstoff-n-Hexan-Lösung ($\gamma_{H_2S} = 3.4 \cdot 10^{-2}$) ist durch einen steilen Absorptionsanstieg zwischen 260 und 250 m μ gekennzeichnet, der zum Auslauf einer intensiven Absorptionsbande (λ_{max} 189 m μ) des Schwefelwasserstoffs gehört. — Das Spektrum einer Jod-Schwefelwasserstoff-n-Hexan-Lösung, die die gleichen Konzentrationen an Jod und Schwefelwasserstoff enthält, zeigt im sichtbaren Bereich keine, im UV-Gebiet jedoch

¹⁾ IV. Mitteil.: J. JANDER und G. TÜRK, Chem. Ber. **97**, 25 [1964].

²⁾ J. JANDER und G. TÜRK, Chem. Ber. **95**, 881 [1962].

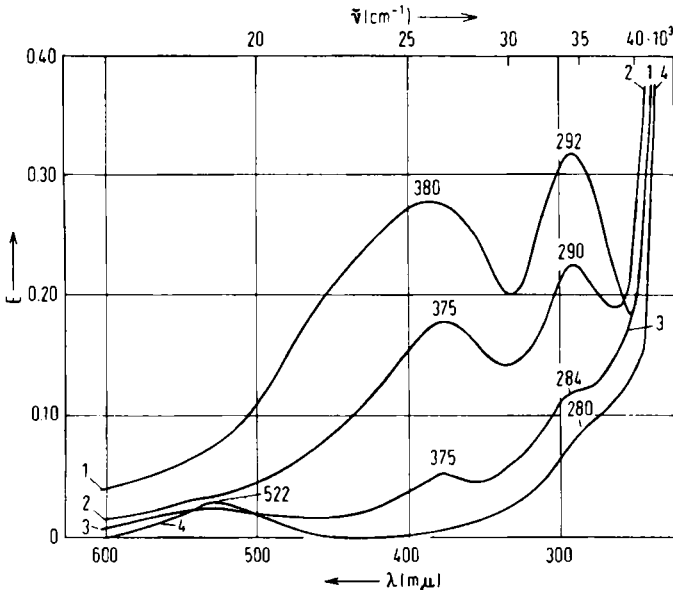
³⁾ J. JANDER und G. TÜRK, Chem. Ber. **95**, 2314 [1962].

⁴⁾ R. S. MULLIKEN, J. chem. Physics **19**, 514 [1951].

⁵⁾ R. S. MULLIKEN, J. Amer. chem. Soc. **74**, 811 [1952].

eine deutliche Veränderung gegenüber den Komponentenspektren: Bereits bei 360 $m\mu$ findet sich eine Absorptionszunahme, die zwischen 280 und 260 $m\mu$ stark zunimmt. Senkt man die Jodkonzentration auf $\gamma_{J_2} = 6.1 \cdot 10^{-6}$ und die Schwefelwasserstoffkonzentration auf $\gamma_{H_2S} = 4.4 \cdot 10^{-3}$, so läßt sich (neben einer unbedeutenden Verschiebung der Jodbande von 516 auf 522 $m\mu$) bei 280 $m\mu$ eine schwache Absorptionsschulter beobachten, die auf die Existenz einer verdeckten Charge Transfer-(CT)-Bande hinweist.

Diese Beobachtungen bei Raumtemperatur legen es nahe, die Untersuchungen auf tiefe Temperaturen auszudehnen. Das Spektrum einer Jod-Schwefelwasserstoff-n-Hexan-Lösung ($\gamma_{J_2} = 1.7 \cdot 10^{-4}$; $\gamma_{H_2S} = 3.4 \cdot 10^{-2}$) zeigt bei -57.8° gegenüber $+24^\circ$ eine Blauverschiebung der Jodbande von 516 nach 495 $m\mu$. Gleichzeitig tritt zwischen 400 und 300 $m\mu$ eine zusätzliche Absorption auf, die ab 300 $m\mu$ in einen steilen Anstieg übergeht. Bei -80.2° ist das Maximum der Jodbande bis nach 485 $m\mu$ verschoben; gleichzeitig beginnt sich bei 400–390 $m\mu$ eine Absorptionsschulter abzuzeichnen. Die bei -80.2° aufgenommenen Spektren von gleich konzentrierten Lösungen der Einzelkomponenten Jod und Schwefelwasserstoff zeigen die obengenannten Veränderungen nicht. Senkt man die Jod- und Schwefelwasserstoffkonzentration ($\gamma_{J_2} = 3.5 \cdot 10^{-6}$; $\gamma_{H_2S} = 2.1 \cdot 10^{-3}$), so beobachtet man an einem bei -80.2° aufgenommenen Spektrum (siehe Abbild. 1, Kurve 1) dreierlei: 1) die Bande des freien Jods bei 522 $m\mu$ ist praktisch völlig verschwunden, 2) bei 375–380 $m\mu$ bildet sich die blauverschobene Jodbande aus, 3) im UV-Gebiet tritt eine Bande mit einem Maximum bei 292 $m\mu$ auf, die Charge Transfer-Bande. Abbild. 1 zeigt die kontinuierliche Veränderung des Spektrums einer Jod-Schwefelwasserstoff-Lösung mit fallender Tempe-



Abbild. 1. Absorptionsspektren einer Jod-Schwefelwasserstoff-Lösung in n-Hexan ($\gamma_{J_2} = 3.5 \cdot 10^{-6}$; $\gamma_{H_2S} = 2.1 \cdot 10^{-3}$) bei verschiedenen Temperaturen. Kurve 1: -80.2° ; Kurve 2: -60° ; Kurve 3: -40° und Kurve 4: $+24^\circ$. Vergleichsflüssigkeit: Reines n-Hexan

ratur. Man erkennt, wie die Absorptionsbande des freien Jods bei 522 m μ (Kurven 3 und 4) verschwindet und die blauverschobene Jodbande bei 375–380 m μ verstärkt auftritt (Kurven 1, 2 und 3). Gleichzeitig entsteht aus der bei Raumtemperatur bei 280 m μ beobachtbaren Schulter (Kurve 4) bei -80.2° eine scharfe Absorptionsbande bei 292 m μ (Kurve 1). Die UV-Absorptionsbande wird also mit fallender Temperatur nach Rot verschoben.

DIE PHYSIKALISCH-CHEMISCHEN EIGENSCHAFTEN DES 1-DIJOD-1-SCHWEFELWASSERSTOFFES IM RAHMEN DER CT-THEORIE

Die experimentellen Ergebnisse physikalisch-chemischer Untersuchungen am System Jod-Schwefelwasserstoff lassen sich somit sämtlich im Rahmen der MULLIKENSCHEN CT-Theorie^{4,5)} deuten und entsprechen den Ergebnissen bei anderen CT-Komplexen mit S–J-Bindung.

1. *Gleichgewichtskonstante* in Dichlormethan: Auf die Einordnung der Beständigkeitskonstanten $K_V^{25^\circ} = 12.8$ l/Mol des 1-Dijod-1-Schwefelwasserstoffes in die Reihe anderer CT-Komplexe des Jods wurde bereits hingewiesen²⁾. Näheres darüber findet man auch in der Tab. Die Stabilität des Komplexes ist mit der von Disulfid-Jod-Komplexen vergleichbar ($K_C^{20^\circ} \sim 5$ l/Mol)^{6,7)}.

2. *Bindungsenthalpie*: Der aus Dampfdruckmessungen gewonnene relativ kleine Wert der Dissoziationsenthalpie des festen 1-Dijod-1-Schwefelwasserstoffes ($\Delta H_{-100 \text{ bis } -85^\circ} = -7.6$; $\Delta H_{-75 \text{ bis } -53^\circ} = -6.3$ kcal/Mol³⁾) liegt in der von der CT-Theorie geforderten Größenordnung⁸⁾. Er fällt auch in die Grenzen der für die Sulfid-Jod- und Disulfid-Jod-Komplexe angegebenen Werte (ΔH für Sulfid-Jod-Komplexe -4.6 bis -8.9 kcal/Mol^{6,7,9–12)}, ΔH für Disulfid-Jod-Komplexe -4.6 bis -7.1 kcal/Mol^{6,7)}).

3. *Spektrum in n-Hexan-Lösung*: An Molekülkomplexen des Jods wurde die Veränderung der Absorption des Akzeptors systematisch untersucht. Als Folge von Komplexbildung tritt eine Blauverschiebung der langwelligen Jod-Absorptionsbande bei 522 m μ bis in das Gebiet von 380 m μ ein, wodurch die braune Farbe von Jodlösungen verursacht wird. Bei den CT-Komplexen des Jods mit n-Donatoren ist die Blauverschiebung besonders stark, z. B. beim Jod-Pyridin-Komplex (389 m μ ¹³⁾) und beim Jod-Diäthylamin-Komplex (410 m μ ¹⁴⁾). Somit ist die starke Blauverschiebung der Jodbande beim 1-Dijod-1-Schwefelwasserstoff von 522 nach 375–380 m μ ein erster optischer Hinweis auf eine CT-Komplexbildung. Eine Deutung der Blauverschiebung wurde von R. S. MULLIKEN¹⁵⁾ gegeben. — Die von der Theorie geforderte Ladungsübergangsbande wurde bei 292 m μ (-80.2°) nachgewiesen, sie paßt sich gut der Lage der CT-Banden von Mercaptan-Jod-Komplexen an (282–300 m μ ⁷⁾). Auch die Rotverschiebung der CT-Bande bei Temperaturerniedrigung von 280 m μ ($+24^\circ$) nach 292 m μ (-80.2°) wird von der Theorie gefordert: Mit fallender Temperatur nimmt die

6) H. TSUBOMURA und R. P. LANG, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2085 [1961].

7) M. GOOD, A. MAJOR, J. NAG-CHAUDHURI und S. P. MCGLYNN, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4329 [1961].

8) G. BRIEGLEB, Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1961.

9) S. P. MCGLYNN, Radiation Research, Suppl. **2**, 300 [1960].

10) J. D. MCCULLOUGH und J. C. ZIMMERMANN, J. physic. Chem. **65**, 888 [1961].

11) J. D. MCCULLOUGH und J. C. ZIMMERMANN, J. physic. Chem. **66**, 1198 [1962].

12) M. TAMRES und S. SEARLES, J. physic. Chem. **66**, 1099 [1962].

13) C. REID und R. S. MULLIKEN, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3869 [1954].

14) H. JADA, J. TANAKA und S. NAGAKURA, Bull. chem. Soc. Japan **33**, 1660 [1960].

15) Recueil Trav. chim. Pays-Bas **75**, 845 [1956].

Dielektrizitätskonstante eines Lösungsmittels zu. Diese DK -Änderung wirkt sich auf die Stabilisierung der Energie W_N des Grundzustandes und der des angeregten Zustandes W_E eines CT-Komplexes verschieden aus; der ionisierte, angeregte Zustand wird relativ zum nicht-ionischen Grundzustand stärker stabilisiert, d. h., im Termschema des CT-Komplexes (siehe Abbild. 2) wird W_E stärker gesenkt als W_N . Damit wird aber die Differenz $W_E - W_N = h \cdot \nu_{CT}$ kleiner und die CT-Bande nach Rot verschoben. Eine starke Rotverschiebung der CT-Banden von Jodkomplexen wurde bei -196° auch an dem des Benzols (von 288 nach 324 $m\mu$) und dem des Toluols (von 299 nach 322 $m\mu$) nachgewiesen¹⁶⁾.

4. *Leitfähigkeiten*: Ein weiterer wichtiger Hinweis auf die Charge Transfer-Natur des 1-Dijod-1-Schwefelwasserstoff ergibt sich aus der am System Jod/flüss. Schwefelwasserstoff ermittelten elektrischen Leitfähigkeit^{2, 17-23)}.

BERECHNUNG DES TERMSCHEMAS VON 1-DIJOD-1-SCHWEFELWASSERSTOFF

Nachdem somit experimentell bewiesen ist, daß es sich beim 1-Dijod-1-Schwefelwasserstoff um einen CT-Komplex handelt, läßt sich durch Anwendung der CT-Theorie aus den experimentellen Daten sein vollständiges Termschema errechnen^{8, 24)}.

Aus der Bindungsenergie ΔH , der Ladungsübergangsenergie $h\nu_{CT}$ und dem Überlappungsintegral S kann man die Koeffizienten der Wellenfunktionen des Grundzustandes ψ_N und des angeregten Zustandes ψ_E des Komplexes errechnen, wobei ψ_0 die nicht-ionare, ψ_1 die ionare Grenzform der Wellenfunktionen bedeuten (Gl. 1 und 2).

$$\psi_N = a \cdot \psi_0 + b \cdot \psi_1 \quad (1)$$

$$\psi_E = a^* \cdot \psi_1 - b^* \cdot \psi_0 \quad (2)$$

Für ΔH wurde der aus Dampfdruckmessungen³⁾ ermittelte Wert -7.59 kcal/Mol = -0.33 eV verwendet. $h\nu_{CT}$ wurde aus dem in dieser Arbeit ermittelten Absorptionsmaximum der CT-Bande (~ 295 $m\mu$ bei -80.2°) zu 96.7 kcal = 4.21 eV bestimmt. Für das Überlappungsintegral S von CT-Komplexen wird bei einem intermolekularen Abstand von 3.2 Å im allgemeinen der Wert von $S = 0.1$ verwendet. Zwar ist der Schwefel-Jod-Abstand im festen 1-Dijod-1-Schwefelwasserstoff noch unbekannt, doch ist anzunehmen, daß er in der Größenordnung von $3.0 - 3.2$ Å liegt, da einige näher untersuchte CT-Komplexe Schwefel-Jod-Abstände aufweisen, die zwischen 2.77 und 3.44 Å liegen, also durchschnittlich 3.1 Å betragen²⁵⁻³²⁾. Die Wahl von $S = 0.1$ erscheint somit berechtigt. Man erhält für den Komplex

16) J. HAM, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3875 [1954].

17) U. ANTONY und G. MAGRI, Gazz. chim. ital. **35**, 206 [1905].

18) G. MAGRI, Atti Reale Accad. naz. Lincei, Rend. **16**, 518 [1907].

19) G. N. QUAM und J. A. WILKINSON, J. Amer. chem. Soc. **47**, 990 [1925].

20) G. JANDER und H. SCHMIDT, Wiener Chemiker-Ztg. **46**, 49 [1943].

21) E. E. LINEKEN, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1966 [1946].

22) G. JANDER, Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1949.

23) H. R. CHIPMANN und D. MCINTOSH, Proc. Trans. Nova Scotian Inst. Sci. **16**, 189 [1922 bis 1926].

24) G. TÜRK, Dissertat. Univ. Freiburg i. Br. 1963.

25) T. BJORVATTEN, O. HASSEL und CH. RØMMING, Nature [London] **189**, 137 [1961].

26) O. HASSEL und CH. RØMMING, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **16**, 1 [1962].

27) T. BJORVATTEN, Acta chem. scand. **16**, 749 [1962].

28) O. HASSEL, Proc. chem. Soc. [London] **1957**, 250.

29) J. D. McCULLOUGH, G. Y. CHAO und D. E. ZUCCARO, Acta crystallogr. [Kopenhagen] **12**, 815 [1959].

30) G. Y. CHAO und J. D. McCULLOUGH, Acta crystallogr. [Kopenhagen] **13**, 727 [1960].

31) CH. RØMMING, Acta chem. scand. **14**, 2145 [1960].

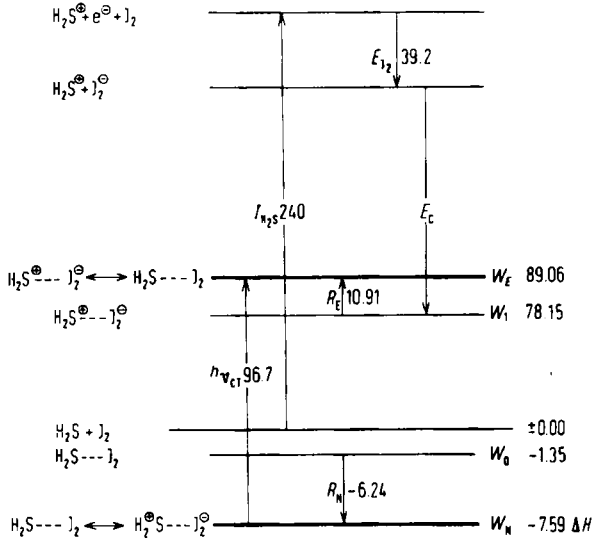
32) T. BJORVATTEN und O. HASSEL, Acta chem. scand. **15**, 1429 [1961].

1-Dijod-1-Schwefelwasserstoff die Gleichungen (3) und (4). Der relative Anteil der ionaren Grenzstruktur am Grundzustand W_N beträgt 7.3%, am angeregten Zustand W_E 88%. — Mit

$$\psi_N = 0.938 \cdot \psi_0 + 0.264 \cdot \psi_1 \tag{3}$$

$$\psi_E = 0.970 \cdot \psi_1 - 0.359 \cdot \psi_0 \tag{4}$$

Hilfe der so bestimmten Koeffizienten der Wellenfunktionen und bei Kenntnis der Bindungsenthalpie ΔH ist die Berechnung des Termschemas möglich. Das Ergebnis ist in Abbild. 2 zusammengefaßt.



Abbild. 2. Termschema des 1-Dijod-1-Schwefelwasserstoffes bei -80° . Energieangaben in kcal/Mol. W_N Grundzustand; ΔH Bindungsenthalpie; R_N Resonanzenergie des Grundzustandes; W_0 Energieanteil der v. d. Waalschen Bindungskräfte; W_E Energie des angeregten Zustandes; W_1 Energieanteil der Ionenbindung im angeregten Zustand; R_E Resonanzenergie des angeregten Zustandes; $h\nu_{CT}$ Ladungsübergangsenergie; I_{H_2S} Ionisationspotential des Schwefelwasserstoffes³³⁾; E_{I_2} Elektronenaffinität der Jodmolekel³⁴⁾; E_C Coulomb-Energie der Ionenanziehung

VERGLEICHENDE BETRACHTUNG DER CT-KOMPLEXE MIT SCHWEFEL-JOD-BINDUNG

In der Tabelle sind die eingehender untersuchten CT-Komplexe mit einer Schwefel-Jod-Bindung aufgeführt. Ordnet man sie nach steigendem Ionisationspotential ihrer schwefelhaltigen Molekülkomponente, so fallen die Stabilitätskonstanten der gelösten Komplexe bei Raumtemperatur zunächst ab, gehen dann durch ein Minimum und steigen schließlich wieder schwach an. Das Stabilitätsminimum stimmt offenbar mit der Umkehr der Donator-Akzeptor-Funktion der Komponenten in den CT-Komplexen überein: Während in der oberen Hälfte der Tabelle die Schwefelverbindung ausschließlich als Donator, das Jod oder Trijodmethan als Akzeptor fungieren, kehren sich im unteren Teil der Tabelle die Verhältnisse um. Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid stellen bereits Akzeptormoleküle dar, denen das Jodid-Ion und die Jodmolekel als Donator gegenübertreten können. Am Kopf- und Fußende der Tabelle stehen

³³⁾ W. C. PRICE, J. chem. Physics 4, 147 [1936].

³⁴⁾ W. B. PERSON, J. chem. Physics 38, 109 [1963].

jeweils die Komponentenpaare, die den stabilsten Komplex der einen oder anderen Gruppe liefern sollten. Infolge irreversibler Redoxreaktionen lassen sich hier jedoch keine reversiblen Komplexbildungsreaktionen durchführen. Der Molekülkomplex $J_2 \cdot H_2S$ sowie auch die anderen von uns untersuchten Komplexe^{1,2,3,24,35)} ordnen sich nach Stabilität und Richtung des Ladungsüberganges in das Schema der Tabelle ein. Während Schwefelwasserstoff mit Jod bei tiefen Temperaturen noch einen festen 1:1-Komplex bildet^{2,3)}, bildet er nach den bisherigen Untersuchungen mit Trijodmethan auch bei tiefen Temperaturen keinen festen Komplex mehr²⁴⁾. Auch wasserfreie Thiocyanssäure und selbst organische Thiocyanate vermögen bei Raumtemperatur wegen ihrer schlechten Donatoreigenschaften mit Jod keine Komplexe mehr zu bilden. Erst das Thiocyanat-Ion als besserer Elektronendonator bildet mit Jod einen stabilen Komplex³⁶⁾, cyclo-Octaschwefel, der mit Jod in Methylchlorid-Lösung einen 1:1-Komplex bildet^{1,24,37)}, ist in seiner Donatorstärke dem Schwefelwasserstoff und organischen Disulfiden vergleichbar: Die Jodkomplexe dieser drei Donatoren sind erheblich schwächer als die organischer Sulfide. Schwefeldioxid bildet als schwacher

Charge Transfer-Komplexe mit Schwefel-Jod-Bindung

Schwefel- verbindung	Ionisationspot. d. S-Verb. (eV)	Jod- Verb. b)	CT-Komplex	$K_c^{25^\circ}$ (l/Mol)	Lösungs- mittel
S_2^\ominus	4.4	J_2	irrev. Reaktion		
$CS(NH_2)_2$		J_2	$(NH_2)_2CS \rightarrow J_2$	14000 ^{h)}	CH_2Cl_2
$CS(NH_2)CH_3$		J_2	$(NH_2)CH_3CS \rightarrow J_2$	12000 ⁱ⁾	CH_2Cl_2
NCS^\ominus		J_2	$NCS^\ominus \rightarrow J_2$	85	H_2O
R_2S	9.3	J_2	$R_2S \rightarrow J_2$	35 – 250	CCl_4, C_7H_{16}
R_2S	9.3	CJ_3H	$R_2S \rightarrow J_3CH$		
RSH	9.7	J_2	$RHS \rightarrow J_2$		
R_2S_2		J_2	$R_2S_2 \rightarrow J_2$	5 ^{d)}	CCl_4, C_7H_{16}
S_8	10.3 ^{a)}	J_2	$S_8 \rightarrow J_2$	2 ^{e)}	CH_2Cl_2
S_8	10.3 ^{a)}	CJ_3H	$3 S_8 \rightarrow J_3CH$		
H_2S	10.4	J_2	$H_2S \rightarrow J_2$	1.3 ^{e)}	CH_2Cl_2
H_2S	10.4	CJ_3H	} bisher keine Komplexe nachweisbar	} Null oder sehr klein	
$RSCN$		J_2			
$HSCN$		J_2			
SO_2	12.3 ^{f)}	J_2	$OS_2 \leftarrow J_2^g)$		
SO_2	12.3 ^{f)}	$J^\ominus c)$	$O_2S \leftarrow J^\ominus$	0.8 – 1.0 ^{d)}	H_2O
SO_3		J_2	$O_3S \leftarrow J_2^g)$		
SO_3		$J^\ominus c)$	irrev. Reaktion		

a) Ionisierungsenergie für den Vorgang $S \rightarrow S^\oplus + e^\ominus$. b) Elektronenaffinität der J_2 -Molekel 1.7 eV³⁴⁾; Ionisierungsenergie der J_2 -Molekel 8.8 eV³¹⁾. c) Ionisierungsenergie des Jodidions 5.8 eV²⁴⁾. d) Bei +20°^{6,7)}. e) Unter der Voraussetzung, daß $K_c = K_f/10^g)$. f) Elektronenaffinität der SO_2 -Molekel 0.3 eV⁸⁾. g) Stöchiometrie ist noch unbekannt. h) Bei +12°³⁹⁾. i) Bei +14°³⁹⁾.

35) J. JANDER und G. TÜRK, *Angew. Chem.* **75**, 792 [1963]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 548 [1963].

36) C. LEWIS und D. A. SKOOG, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 1101 [1962].

37) Kürzlich hat K. H. LINKE, *Z. Naturforsch.* **19b**, 534 [1964], unseren Befund¹⁾ bestätigt, daß durch Kristallisation aus Kohlenstoffdisulfidlösung kein fester Komplex Dijod-cyclo-Octaschwefel darstellbar ist. Daß er im Gegensatz zu unserem Löslichkeitsbefund in Dichlormethan durch optische Untersuchungen in Cyclohexan und Kohlenstoffdisulfid keinen gelösten Komplex Dijod-cyclo-Octaschwefel nachweisen konnte, mag an der verglichen mit Dichlormethan kleineren Dielektrizitätskonstanten ϵ dieser beiden Lösungsmittel liegen ($\epsilon(CH_2Cl_2) = 9.1$; $\epsilon(Cyclohexan) = 2.0$; $\epsilon(CS_2) = 2.6$, bei 20°).

38) R. E. HONIG, *J. chem. Physics* **16**, 105 [1948].

39) R. P. LANG, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 1185 [1962].

Elektronenakzeptor mit dem schwachen Elektronendonator Jod einen instabilen CT-Komplex^{24,35}. Mit dem besseren Elektronendonator Jodid-Ion wird ein stabilerer CT-Komplex gebildet^{24,35}.

Wir danken Herrn Professor Dr. R. MECKE, Freiburg/Br., für die Überlassung eines Spektralphotometers (Zeiss M 4 Q). Der Fa. HELLMA, Müllheim, sind wir für die leihweise Überlassung von Quarzküvetten (Typ QS 110) zu Dank verpflichtet. Ferner danken wir der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für finanzielle Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Tiefemperaturküvette: Für die optische Untersuchung der stark temperaturabhängigen Komplexgleichgewichte waren gute Temperaturkonstanz und absoluter Feuchtigkeitsschluß notwendig. Wir benutzten die wertvollen Erfahrungen von LIPPERT⁴⁰, allerdings mit einigen Änderungen: so wurden z. B. entsprechend den bei uns auftretenden speziellen Anforderungen rechteckige, evakuierbare Küvetten verwendet.

Abbild. 3 zeigt den Aufriß 1, Grundriß 2 sowie Querschnitt 3 des *Cu-Blockes* der verwendeten Tiefkühlküvette.

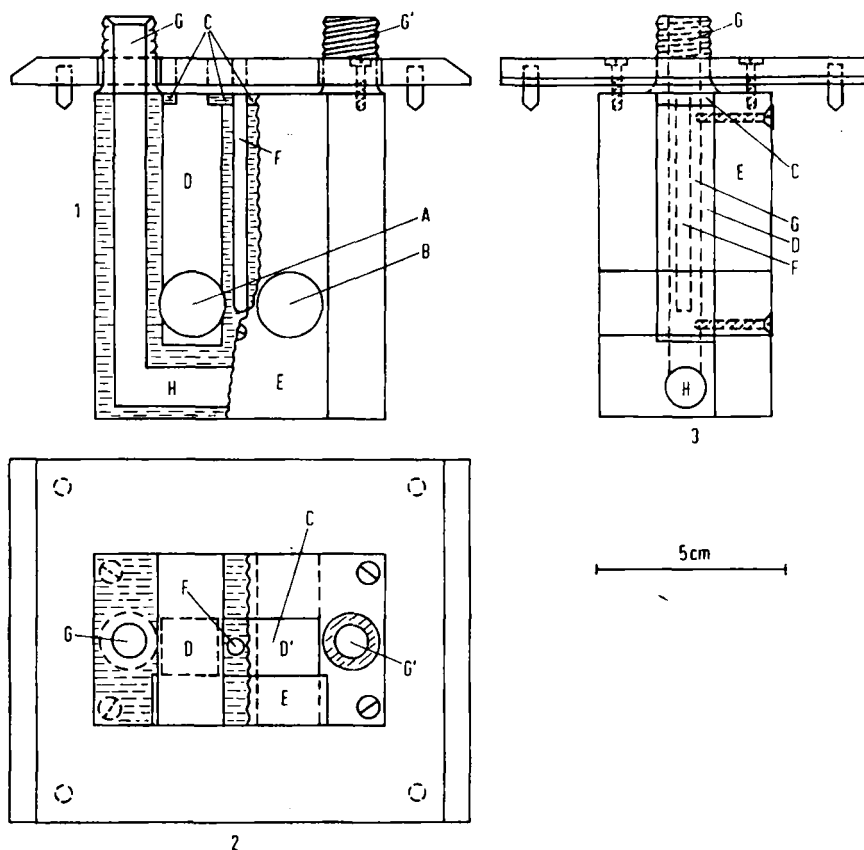
Der Cu-Block ist an den Deckel eines *Isolierkastens* aus Plexiglas angeschraubt. Er ist in diesem Kasten frei aufgehängt und durch vier Führungsstifte am Deckel in seiner Lage zum Kasten festgelegt. Gegenüber den runden Fenstern der Küvettenkammern sind zwei große, rechteckige Öffnungen in den Isolierkasten geschnitten. Diese sind mit zwei planparallelen Quarzglasplatten aus Ultrasil (Hellma, Müllheim) verschlossen. Diese Platten werden durch Plexiglasrahmen an den Kasten gedrückt. Jeder Fensterrahmen besitzt zwei Bohrungen, die parallel zu den Fensterflächen verlaufen und durch die trockenes, staubfreies N₂ außen über die Quarzplatten geblasen werden kann, um deren Beschlagen mit Luftfeuchtigkeit beim Abkühlen zu vermeiden. Man vermeidet ein Beschlagen der Innenseiten der Quarzfenster, indem man den abgeschlossenen Raum des Probenwechslers, der den Isolierkasten beherbergt, 1/2–1 Stde. vor der Messung — also vor dem Einsetzen des Cu-Blockes — mit trockenem N₂ spült. Die eventuell noch verbleibende Feuchtigkeit schlägt sich dann beim Kühlen des eingesetzten Cu-Blockes nicht auf den Küvetten oder auf den Innenseiten der Quarzfenster nieder, sondern auf dem Kupfer als dem anfangs kälteren Material.

Für *Temperaturen* zwischen -50 und -150° dient kalter, eben verdampfter Stickstoff als Kühlmittel. Mit Hilfe des in F eingeführten Eisen-Konstantan-Thermoelementes sowie einer die Verdampfungsgeschwindigkeit des Stickstoffs bestimmenden Regelanlage, die einer an anderer Stelle beschriebenen Regelanlage ähnelt⁴¹, gelingt es, eine Regelgenauigkeit von $\pm 0.3^{\circ}$ bei -85° zu erreichen (das Thermoelement wird zuvor mit einem Platinwiderstandsthermometer geeicht). — Für den Temperaturbereich zwischen $+35$ und -50° verwendeten wir einen Ultrakryostaten des Typs UK 60 (Meßgerätewerk Lauda, Dr. R. WOBSE). Die Regelgenauigkeit des UK 60 beträgt bei $-50^{\circ} \pm 0.03^{\circ}$ und bei $+20^{\circ} \pm 0.02^{\circ}$.

Der normale *Probenwechsler* des für die Messungen benutzten Zeiss-Spektralphotometers M 4 Q eignet sich nicht zur Aufnahme der beschriebenen Tiefkühlküvette. Hierfür dient ein aus Aluminiumguß angefertigter Probenwechsler, der größer ist als derjenige von Zeiss, einen Spezialdeckel besitzt, welcher die Zuführung des Kühlmittels ermöglicht, und an seiner Hinterwand einen Verteiler für die Schläuche enthält, die den Quarzfenstern des Isoliergehäuses trockenen Stickstoff zuführen.

40) E. LIPPERT, W. LÜDER und F. MOLL, Spectrochim. Acta [London] 15, 378 [1959].

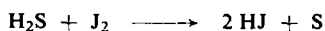
41) U. ENGELHARDT, J. FISCHER und J. JANDER, Chemie-Ing.-Techn., im Druck.



Abbild. 3. Aufriß 1, Grundriß 2 und Querschnitt 3 des Cu-Blockes der verwendeten Tiefkühlküvette. A, B: Bohrungen für den Durchtritt des monochromatischen Lichts. D, D': Küvettenkammern, von oben mit zweifach durchbohrter Cu-Platte C verschlossen. E: seitlicher Cu-Deckel zum Verschließen der Küvettenkammern. F: Bohrung für das Eisen-Konstantan-Thermoelement. G, G': Bohrungen für Eintritt und Austritt des Kühlmittels. H: Hohlraum für den Durchtritt des Kühlmittels

Wir benutzen *Quarzglasküvetten* aus Suprasil vom Typ QS 110 mit einer NS-Hülse (7.5 mm) und 10 mm Schichtdicke (Hellma, Müllheim). Die Verschlußstopfen bestehen aus Teflon.

Apparatur zum Evakuieren von Quarzküvetten und zum Abfüllen luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Lösungen: Bei der Herstellung der Lösungen von J_2 und H_2S in n-Hexan ist peinlichst darauf zu achten, daß Spuren von Wasserdampf und Sauerstoff ausgeschlossen werden, da sonst eine irreversible chemische Reaktion abläuft:



Das teilweise gebildete Jodid bildet mit überschüssigem Jod J_3^{\ominus} , dessen Absorptionsbanden bei $+20^\circ$ in CCl_4 bei 365 und 295 $m\mu$ ⁴²⁾, in $CHCl_3$ bei 363 und 295 $m\mu$ ⁴²⁾ liegen. Um diese Störungen sicher auszuschließen, benutzen wir die in Abbild. 4 schematisch dargestellte

⁴²⁾ E. M. KOSOWER und J. A. SCORCZ, J. Amer. chem. Soc. **82**, 2195 [1960].

Apparatur. Diese besteht aus einem auswechselbaren Kölbchen V1 mit Hahn H6, einem Hg-Überdruckventil V mit Hahn H7 und der Vorrichtung zur Herstellung und zum Abfüllen der Lösungen (V2 und V3). Über den Haupthahn H4 ist die Apparatur mit einer Reinstickstoffleitung (über H3), mit einer Hochvakuumpumpe (über H2) und einem Belüftungshahn H1 verbunden. Ein acht- bis zehnstündiges Auspumpen der Quarzküvette QK bei 10^{-4} bis 10^{-5} Torr ist vonnöten, um den adsorbierten Feuchtigkeitsfilm von den Wänden der Küvette weitgehend zu entfernen. Eine Beschädigung der Küvette beim Auspumpen wird durch den in Abbild. 5 vergrößert dargestellten Küvettenhalter vermieden. Die Quarzküvette

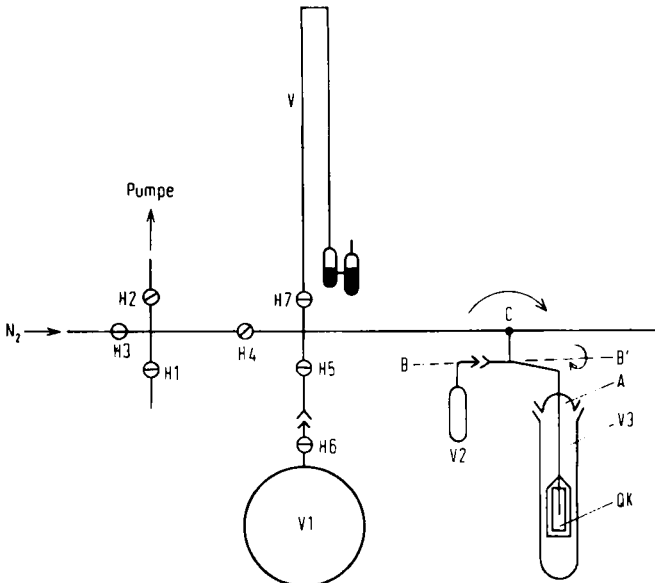


Abb. 4

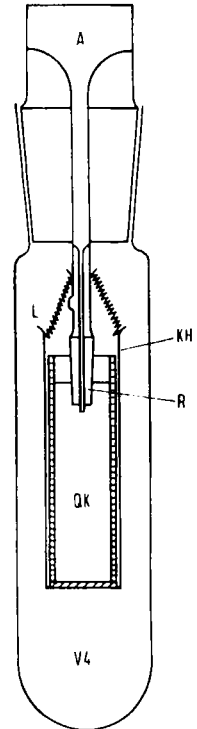


Abb. 5

Abbild. 4. Schema einer Apparatur zum Evakuieren von Quarzküvetten und Abfüllen luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Lösungen

Abbild. 5. Küvettenhalter zum Evakuieren von Quarzküvetten

QK wird mittels des Halters KH durch zwei kleine Federchen an einen dünnen, vorstoßähnlichen Schliffkern (7,5 mm) gehängt. Eine 2 mm starke Röhre stellt die Verbindung des Küvetteninneren mit der Abfüllvorrichtung A her. Über die Öffnung L und über den Küvetteninnenraum ist der die Küvette umgebende Außenraum V4, der mit einem NS-Schliff (29 mm) mit A verbunden ist, evakuierbar. Somit herrscht zwischen der Küvetteninnen- und -außenwand kein Druckunterschied.

Ausgangsverbindungen: Jod und Schwefelwasserstoff siehe l. c.³⁾. Optisch reines *n*-Hexan: Käufliches *n*-Hexan wurde zunächst über Na-Draht getrocknet und an einer Raschig-Kolonnen fraktioniert. Die bei 68° übergehende Fraktion (Sdp.₇₆₀ 68.74°) enthielt eine absorbierende

⁴³⁾ A. CASTILLE und V. HENRI, Bull. Soc. Chim. biol. 6, 299 [1924], C. A. 1924, 3165.

Komponente, zu deren Entfernung teilweise nach einer älteren Vorschrift gearbeitet⁴³⁾ wurde: 400 ccm der Fraktion, 60 ccm konz. Schwefelsäure ($d = 1.84$) und 10 ccm Wasser wurden 6 Stdn. maschinell geschüttelt. Nach Abtrennen der dunkelgefärbten Säure schüttelten wir erneut mit 60 ccm konz. Schwefelsäure und 5 ccm Wasser 14 Stdn. und wiederholten diese Operation noch 3 mal je 6 Stdn. mit 60, 100 und 150 ccm konz. Schwefelsäure. Die optische Reinheit des n-Hexans verfolgten wir bei 255 μ . Nachdem die Durchlässigkeit 100% betrug, wuschen wir es so lange mit Wasser, bis dieses neutral reagierte, trockneten 2 Tage mit P_2O_5 und destillierten.

Ausführung der Versuche: Nach 8–10stdg. Evakuieren wurde die gesamte Apparatur mit der Quarzküvette (siehe Abbild. 4) über die Hähne H3 und H4 mit Reinstickstoff (Cu-Turm, SiO_2 -Gel und $Mg(ClO_4)_2$) gefüllt. Unter ausströmendem Stickstoff entfernten wir das 15 ccm fassende Kölbchen V2 und verschlossen dieses und die Apparatur mit einem Schliffstopfen. Anschließend wurden in V2 genaue Mengen Jod (1–2 mg) und n-Hexan (7–10 ccm) eingewogen. Für sehr kleine Jodkonzentrationen ($\gamma_{J_2} \sim 10^{-6}$) wurde eine bereits verdünnte Lösung in V2 eingewogen und dann weiter verdünnt. Nach Herstellen der Jodlösungen setzten wir das Kölbchen V2 unter ausströmendem Stickstoff an die Apparatur an. Die Lösung in V2 wurde mit flüssigem Stickstoff eingefroren, der N_2 -Strom mit H3 gesperrt und die Gesamtapparatur über H2 und H4 hoch evakuiert. Beim Auspumpen blieb H7 verschlossen, um die Diffusion von Hg-Dampf aus V nach V2 zu verhindern. Zur Herstellung nichtgesättigter H_2S -n-Hexan-Lösungen wurde folgender Weg eingeschlagen: An einem Pumpstand, der mit einer H_2S -Quelle verbunden war, wurde das Kölbchen V1 (94.3 ccm) mit einer bekannten Menge H_2S -Gas gefüllt. Zur Herstellung einer an H_2S gesättigten Jod-n-Hexan-Lösung wurden jedoch einige ccm flüssiger Schwefelwasserstoff in V1 kondensiert und mit flüssigem Stickstoff ausgefroren. H6 wurde geschlossen, V1 von der Gasabfüllapparatur entfernt und unter Kühlung bei H5 an die Apparatur angesetzt. Nach Evakuieren der Gasschleuse zwischen H5 und H6 schlossen wir H4 und destillierten nach Öffnen von H6 das H_2S nach V2. Danach wurde H5 geschlossen, die Apparatur über H3 und H4 mit trockenem N_2 gefüllt und H4 erneut geschlossen. Das mit flüssigem Stickstoff gefüllte Dewargefäß unter V2 tauschte man gegen ein -80° kaltes Methanolbad aus. Die in V2 enthaltene Lösung taute auf, und das feste H_2S löste sich in der Jod-n-Hexan-Lösung. Danach entfernte man das Methanolbad und erwärmte den Inhalt von V2 auf Raumtemperatur. Überschüssiges, aus der Lösung entweichendes H_2S konnte über H7 und das angeschlossene Überdruckventil V aus der Apparatur entweichen. Somit resultierte in den Fällen, in denen einige ccm flüssiger Schwefelwasserstoff eingesetzt wurden, eine an H_2S gesättigte Lösung mit einem Sättigungsmolenbruch von $\sim 3.4 \cdot 10^{-2}$ bei $+20^\circ$ ⁴⁴⁾. Sodann führten wir einen Teil der Lösung in die Quarzküvette QK über, was unter leichtem Drehen der Teile V2 und V3 um die Achse C im Uhrzeigersinn und gleichzeitigem Drehen von V2 um die Achse BB' geschah. Auf diese Weise wurde so viel Lösung in die Quarzküvette QK gebracht, bis diese zu $\frac{2}{3}$ gefüllt war. Nach Öffnen von H3 und H4 wurde ein sehr schwacher N_2 -Strom angestellt. Nach Entfernen der Schliffhülse V3 trat aus der Öffnung L N_2 aus. Man entfernte nun den Küvettenhalter KH und nahm die Küvette vom Vorstoß ab, um sie sofort mit einem gut dichtenden Teflonstopfen zu verschließen und das Lösungsspektrum aufzunehmen. Als Konzentrationseinheit wurde stets der temperaturunabhängige Molenbruch verwendet. γ_{J_2} wurde aus der bekannten Jod- und n-Hexaneinwaage bestimmt und stets durch Extinktionsmessung der Lösung bei 250 μ bei $+25^\circ$ mittels einer Eichkurve kontrolliert. Sofern die Lösung nicht an H_2S gesättigt war, wurde γ_{H_2S} aus der bekannten H_2S - und n-Hexanmenge bestimmt.

Weitere Einzelheiten, insbesondere den Aufbau und Betrieb der Tieftemperaturküvette betreffend, entnehme man l. c.²⁴⁾.

⁴⁴⁾ R. P. BELL, J. chem. Soc. [London] 1931, 1371.