

Die integrale Lösungswärme von Jod in Schwefelkohlenstoff

Von

J. Mikler und E. Bauernfeind

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 2 Abbildungen

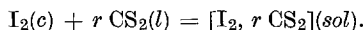
(Eingegangen am 12. April 1973)

The Integral Heat of Solution of Iodine in Carbon Disulfide

Values of the integral heat of solution of iodine in carbon disulfide were determined at different mole ratios $r = n(\text{CS}_2)/n(\text{I}_2)$ in the range $34 < r < 2650$ and 298,15 K by isoperibol calorimetry. The experimental data may be expressed by the empirical equation

$$\Delta H_m'/\text{cal Mol}^{-1} = 2973 + 1759 \frac{r}{r+1} - 0,0821 r,$$

where $\Delta H_m'$ is the molar enthalpy change for the process



Since the last term in the above equation can be explained by assuming the presence of a trace impurity in the solvent, the "true" heat of solution is given by

$$\Delta H_m/\text{cal Mol}^{-1} = 2973 + 1759 \frac{r}{r+1}.$$

Smoothed values of this quantity are given in table 3 for selected values of the mole ratio, r .

The results are discussed in terms of the regular solution theory.

Die gegenwärtig akzeptierten Werte für die integralen Lösungswärmen ($5,0^1$ bzw. $5,2^2$ kcal mol⁻¹) von festem Jod in Schwefelkohlenstoff stützen sich auf zwei relativ alte Bestimmungen^{3, 4}. Der aus³ abgeleitete Wert von 5021 cal mol⁻¹ bezieht sich auf 18 °C und ein Molverhältnis $n(\text{CS}_2) : n(\text{J}_2) = 780$. Aus den Angaben in⁴ erhält man 5230 cal mol⁻¹, doch fehlen Angaben über Referenztemperatur und Konzentration. Außerdem finden sich in keiner der beiden Arbeiten^{3, 4} Hinweise auf irgendwelche Maßnahmen zur Ausschaltung von Fehlern infolge der hohen Flüchtigkeit des CS₂.

Da die besagte Größe im Zusammenhang mit der von uns begonnenen Bestimmung der Bildungsenthalpie des Zinn(II)-jodids relativ zum Zinn(IV)-jodid⁵ von Interesse ist und auch in schon publizierten Werten der Bildungsenthalpien der Phosphorjodide⁶ enthalten ist, hielten wir eine Neubestimmung für wünschenswert.

Unabhängig davon besitzt das genannte System auch ein gewisses Interesse im Zusammenhang mit der Theorie der „regulären Lösungen“⁷, deren Anwendbarkeit auf die sogenannten „violetten Jodlösungen“ *Hildebrand* und Mitarb.⁸ gezeigt haben. Unter diesem Gesichtspunkt wurde daher auch versucht, die Konzentrationsabhängigkeit der integralen Lösungswärme über ein größeres Konzentrationsbereich zu bestimmen.

Experimenteller Teil

Reinigung und Handhabung der Ausgangsstoffe (Jod: Merck „zur Analyse“ $MG = 253,8088$, CS_2 : Merck „zur Analyse“ $MG = 76,139$) erfolgte auf die schon beschriebene Weise⁵.

Die Messungen erfolgten mit dem nach dem isoperibolen Prinzip arbeitenden LKB-„8700-1 Precision Calorimetry System“ unter Verwendung des serienmäßigen 100-ml-Reaktionsgefäßes in der für Arbeiten mit CS_2 geeigneten Adaptierung⁵.

Die Bestimmung des Energieäquivalents erfolgte durch elektrische Eichung jeweils vor und nach dem Auflösen der Proben. Die Mittelwerte der Differenzen dieser Größen dienten als Maß für das ΔC_p der Reaktion. Mit ihrer Hilfe erfolgte die Reduktion der Werte von der Meßtemperatur auf die Standardtemperatur (298,15 K). Die Bedingungen waren stets so gewählt, daß der Unterschied zwischen diesen Temperaturen sehr klein war, so daß die relativ große Unsicherheit in den so ermittelten ΔC_p -Werten einen mehr oder weniger vernachlässigbaren Einfluß auf das Endergebnis hatte. Der Wärmeeffekt des Ampullenbrechens im Zusammenhang mit der damit verbundenen Verdampfung von Lösungsmittel wurde experimentell bestimmt⁵ und betrug im Mittel $q_v = 0,26$ cal. Eine Konzentrationsabhängigkeit, wenn auch von der Theorie gefordert, konnte experimentell wegen der Kleinheit des Effektes nicht gefunden werden, jedoch ist der gemessene Effekt größer als der unter der Annahme eines idealen Verhaltens der Gasphase berechnete⁵. Der Wert der *Newtonschen* Abkühlungskonstante lag für alle Versuche bei $0,02 \text{ min}^{-1}$. Die Wärmeaustauschkorrektur erfolgte auf die übliche Weise⁵ nach *Regnault-Pfandler*.

Der Auflösung größerer Substanzmengen sind im Hinblick auf die auftretenden Temperaturänderungen Grenzen gesetzt. Sind sie nämlich zu groß, dann können Vor- und Nachperiode innerhalb des vorgegebenen Beobachtungszeitraumes nicht mehr als linear angesetzt werden, was eine erhebliche Vergrößerung des Rechenaufwandes zur Folge hätte. Ausgedrückt als Widerstandsänderung des Thermistors sind etwa Sprünge von 65Ω als Grenze anzusehen. Unter den gegebenen Bedingungen entspricht dies etwa der Auflösung von $1,5 \text{ g } J_2$ in 124 bis 126 g CS_2 . Genaue Daten können der Tab. 1 entnommen werden, die die kalorimetrischen Daten

Tabelle 1. Beispiel für eine kalorimetrische

Versuch Nr. <i>k</i>	25 1	26 2
$m_i(\text{J}_2)$; g	0,49085	1,38338
$10^3 \cdot n_i(\text{J}_2)$; mol	1,93393	5,45048
$m(\text{CS}_2)$; g	124,9	124,9
$n(\text{CS}_2)$; mol	1,6404	1,6404
$10^3 \cdot \sum_{i=1}^k n_i(\text{J}_2)$; mol	1,93393	7,38441
$r_i = n(\text{CS}_2) / \sum_{i=1}^k n_i(\text{J}_2)$	848,22	222,14
ϵ_i ; cal	— 875,71	— 878,40
ϵ_f ; cal	— 872,94	— 877,69
R_B ; Ω	2051,5977	2039,0419
$R_C(\text{korr})$; Ω	2073,6441	2100,1926
$\Delta R(\text{korr})$; Ω	22,0464	61,1507
$10^2 \cdot \Delta R/R_m$	1,06885	2,95468
$q_i(R_B)$; cal	— 9,3305	— 25,9328
q_v ; cal	0,26	0,26
$q_i(R_B)\text{korr}$; cal	— 9,0705	— 25,6728
$q_i(298,15)$; cal	— 9,0483	— 25,6715
$\sum_{i=1}^k q_i(298,15)$; cal	— 9,0483	— 34,7198
$\Delta H_m = - \sum_{i=1}^k q(298,15) / \sum_{i=1}^k n_i(\text{J}_2)$; cal mol ⁻¹	4678,71	4701,77

^a Vor diesem Versuch wurden 3,3597 g Lösung entnommen. Die Werte dieser Spalte

für eine typische Versuchsreihe, wie sie im folgenden beschrieben wird, enthält.

Die Bestimmung der integralen Lösungswärmen für höhere Endkonzentrationen ist daher unter Beachtung der genannten Bedingungen nur durch sukzessive Substanzzugabe möglich. Die Endlösung eines Versuches wird also weiter verwendet als Ausgangslösung für den nächsten. Zwischen den einzelnen Versuchen wird das verdampfte CS₂ auf Grund von Gewichtskontrollen wieder ergänzt. Die integrale Lösungsenthalpie bezüglich der im *k*-ten Versuch einer derartig zusammenhängenden Meßreihe erreichten Endkonzentration, ausgedrückt durch das Molverhältnis: $r = n(\text{CS}_2)/n(\text{J}_2)$, berechnet sich dann aus den Molzahlen der innerhalb der Meßreihe aufgelösten Stoffmengen und den zugehörigen experimentellen Wärmen, $q_i(298)$, gemäß der Beziehung

$$\Delta H'_m = - \sum_{i=1}^k q_i(298) / \sum_{i=1}^k n_i(\text{J}_2) \quad (1)$$

und bezieht sich auf den durch Gl. (2) wiedergegebenen Prozeß



Meßreihe (1 cal = 4,184 J)

27 3	28 4	29 5	30 6	31 ^a 7
1,33119	1,14418	1,20681	1,11622	1,11785
5,24485	4,50804	4,75479	4,39787	4,40429
124,9	124,9	124,9	124,9	121,7
1,6404	1,6404	1,6404	1,6406	1,5985
12,62927	17,13731	21,89210	26,28998	30,02295
129,89	95,72	74,93	62,39	53,24
— 881,95	— 883,71	— 885,32	— 889,71	— 888,93
— 880,98	— 882,19	— 884,85	— 887,79	— 887,09
2040,9958	2045,0136	2041,9973	2041,9797	2041,9809
2099,4008	2094,9542	2094,3802	2090,1459	2090,2296
58,4050	49,9406	52,3829	48,1783	48,2487
2,82122	2,41312	2,53279	2,33189	2,33525
— 24,8545	— 21,2883	— 22,4113	— 20,7024	— 20,7157
0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
— 24,5945	— 21,0283	— 22,1513	— 20,4424	— 20,4527
— 24,5917	— 21,0268	— 22,1497	— 20,4360	— 20,4538
— 59,3115	— 80,3383	— 102,4872	— 122,9232	— 140,2390
4696,35	4687,92	4681,47	4675,67	4671,06

enthalten daher diesbezügliche Korrekturen.

Ergebnisse

Die Ergebnisse von 9 Einzelmessungen bei hohen Verdünnungen ($r \approx 2000$) und von drei Meßreihen sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Neben den schon erklärten Größen enthält diese Tabelle auch noch die entsprechenden Molenbrüche, $x(J_2) = x_2$, und die auf 1 Mol Mischung ($n_1 + n_2 = 1$) bezogenen Enthalpiewerte $\Delta H_{x'} = x_2 \cdot \Delta H_{m'}$ („Bildungsenthalpie von 1 Mol Mischung“). Abb. 1, in welcher die experimentellen $\Delta H_{m'}$ -Werte in Abhängigkeit vom Mol-Verhältnis (r) dargestellt sind, zeigt das Vorliegen eines Maximums, welches durch den von der Theorie der regulären Lösungen gelieferten Ansatz (3)

$$\Delta H_m = A + B \frac{r}{r+1} \quad (3)$$

nicht erklärt werden kann. Die Meßergebnisse lassen sich jedoch durch Anfügen eines in r linearen Terms durch die Beziehung

$$\Delta H_{m'} = A + B \frac{r}{r+1} + C \cdot r \quad (4)$$

Tabelle 2. Integrale Lösungswärmen von Jod in CS₂ in Abhängigkeit von der Konzentration

(1 cal = 4,184 J; T = 298,15 K)

Nr.	$r = n(\text{CS}_2)/n(\text{J}_2)$	$10^4 \cdot x(\text{J}_2)$	$\frac{\Delta H_m'}{\text{cal mol}(\text{J}_2)^{-1}}$	$\frac{\Delta H_x'}{\text{cal mol}(\text{J}_2 + \text{CS}_2)^{-1}}$
Einzelmessungen				
1	2643,25	3,7817	4519	1,7090
2	2165,41	4,6159	4559	2,1044
3	2092,35	4,7770	4497	2,1482
4	2088,47	4,7859	4550	2,1776
5	2071,29	4,8255	4593	2,2163
6	2211,93	4,5188	4597	2,0773
7	2054,28	4,8655	4549	2,2133
8	2092,59	4,7764	4518	2,1580
9	1397,18	7,1521	4651	3,3264
Meßreihe I				
10	340,27	29,2851	4725,9	13,839
11	173,78	57,2147	4719,5	27,002
12	118,76	83,5003	4713,6	39,359
13	88,17	112,145	4710,9	52,831
14	67,92	145,096	4706,6	68,291
15	54,18	181,225	4701,3	85,199
16	45,36	215,703	4704,7	101,48
17	39,29	248,201	4705,9	116,80
18	34,36	282,805	4702,6	132,99
Meßreihe II				
19	323,27	30,8384	4708,5	14,520
20	165,11	60,2010	4704,6	28,322
21	110,41	89,7585	4700,7	42,193
22	81,89	120,641	4698,0	56,678
23	64,86	151,837	4689,2	71,199
24	52,80	185,874	4679,9	86,987
Meßreihe III				
25	848,22	11,7755	4678,7	5,5094
26	222,14	44,8149	4701,8	21,071
27	129,89	76,4000	4696,4	35,881
28	95,72	103,391	4687,9	48,469
29	74,93	131,700	4681,5	61,655
30	62,39	157,754	4675,7	73,761
31	53,24	184,366	4671,1	86,119

darstellen. Eine Ausgleichsrechnung nach der Methode der Fehlerquadrate ergab:

$$\begin{aligned}
 A &= 2972,95 \text{ cal mol}^{-1} & S_A &= 693 \text{ cal mol}^{-1} \\
 B &= 1759,07 \text{ cal mol}^{-1} & S_B &= 85 \text{ cal mol}^{-1} \\
 C &= -8,213 \cdot 10^{-2} \text{ cal mol}^{-1} & S_C &= 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ cal mol}^{-1} \\
 & & S &= 21,75 \text{ cal mol}^{-1}.
 \end{aligned}$$

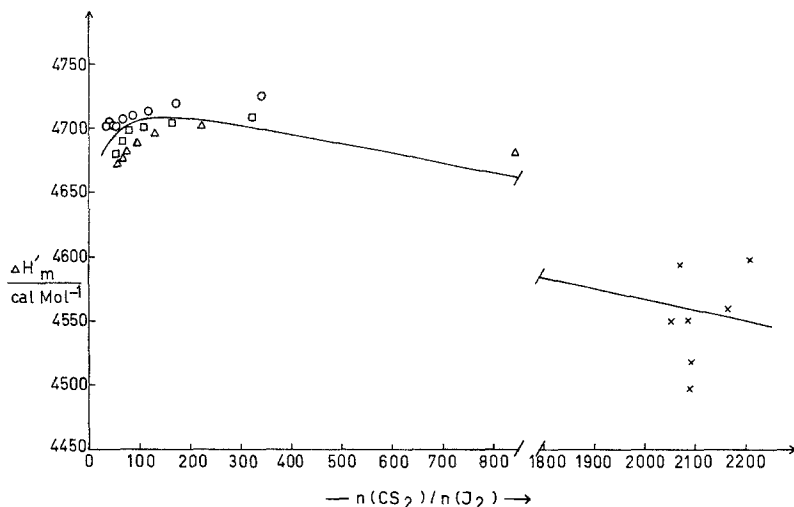


Abb. 1. Integrale Lösungswärme für die Auflösung von Jod in CS₂ bei 298,15 K in Abhängigkeit vom Molverhältnis der Komponenten

Die Größen S_A , S_B und S_C bedeuten die mittleren Fehler der Konstanten und wurden mit Hilfe der Beziehungen⁹

$$S_A = S\sqrt{Q_{11}}; \quad S_B = S\sqrt{Q_{22}}; \quad S_C = S\sqrt{Q_{33}} \quad (5)$$

berechnet. Darin bedeuten die Q_{ii} die normierten Unterdeterminanten der Koeffizientenmatrix der Normalgleichungen und S die durch

$$S = \sqrt{\frac{\delta_i^2}{N - q}} \quad (6)$$

gegebene Standardabweichung der Lösungsenthalpie. Es bedeuten δ_i die Differenz $\Delta H'_m(\text{exp}) - \Delta H'_m(\text{ber})$, N die Anzahl der Beobachtungen und $q = 3$ die Zahl der Konstanten in Gl. (4). Die aus Gl. (4) für die gegebenen Werte von A , B und C berechnete Kurve ist in Abb. 1 voll ausgezogen. Man sieht, daß die Übereinstimmung mit den Meßwerten zufriedenstellend ist. Wie noch in der Diskussion ausführlicher dargelegt werden soll, stellt der Term $C \cdot r$ in Gl. (4) ein Korrekturglied für einen auf einer Verunreinigung des Lösungsmittels beruhenden exothermen Wärmeeffekt dar. Die durch Gl. (4) wiedergegebenen Werte der Lösungsenthalpie stellen also scheinbare Werte dar, während die wahren bzw. korrigierten Größen aus

Gl. (3) unter Verwendung der hier bestimmten Konstanten A und B berechnet werden können. In Tab. 3 sind die ausgeglichenen Werte beider Größen für einige ausgewählte Werte des Mol-Verhältnisses wiedergegeben. Man sieht, wie die Unterschiede mit zunehmender Verdünnung größer werden.

Tabelle 3. Einige ausgeglichene Werte der integralen Lösungswärmen für die Auflösung von Jod in CS_2
(1 cal = 4,184 J; $T = 298,15$ K)

$r = n(\text{CS}_2)/n(\text{J}_2)$	integrale Lösungswärme / cal mol ⁻¹	
	scheinbar ($\Delta H_m'$)	korrigiert (ΔH_m)
16,92 ^a	4632	4634
25	4662	4664
50	4693	4697
75	4703	4709
100	4706	4714
200	4707	4723
500	4687	4728
1000	4648	4730
2000	4566	4731
4000		4732
∞		4732

^a Sättigungspunkt.

Diskussion

1. Gültigkeit der Theorie der „regulären“ Lösungen

Die Theorie der regulären Lösung liefert für die integrale Lösungswärme

$$\Delta H_x = x_2 \cdot L(T) + x_1 x_2 \left(w - T \frac{\partial w}{\partial T} \right) \quad (7a)$$

bzw.

$$\Delta H_m = \Delta H_x/x_2 = L(T) + \frac{r}{r+1} \left(w - T \frac{\partial w}{\partial T} \right). \quad (7b)$$

wenn man die Wechselwirkungsenergie w in Einklang mit der Erfahrung als temperaturabhängig ansieht¹⁰. Es bedeutet weiters $L(T)$ die Schmelzwärme bei der Referenztemperatur (= 298,15 K). Da $r/(r+1)$ identisch mit $x_1 = x(\text{CS}_2)$ ist, sollte eine Auftragung der integralen Lösungswärme ΔH_m gegen x_1 eine Gerade mit dem Achsenabschnitt $L(T)$ und der Steigung $\left(w - T \frac{\partial w}{\partial T} \right)$ ergeben. Dies ist für die Daten der Tab. 2 nicht der Fall und kann auch unmittelbar aus Gl. (4) gefolgert

werden. Der Wert der Konstanten A ($2973 \text{ cal mol}^{-1}$) stimmt jedoch innerhalb des mittleren Fehlers mit dem von *Hildebrand*¹¹ aus den Daten von *Frederick* und *Hildebrand*¹² abgeleiteten Wert ($3195 \text{ cal mol}^{-1}$)* für die Schmelzwärme des Jods bei 298 K überein. Dementsprechend kann man die Konstante B ($1759 \text{ cal mol}^{-1}$) mit der Größe $\left(w - T \frac{\partial w}{\partial T}\right)$ identifizieren. Dies steht auch im Einklang mit dem Befund von *Walkley* und *Hildebrand*¹³, welche für dieses System an Hand von Messungen der Jod-Partialdrücke die Folgerungen der Theorie verifiziert haben. Aus ihrer Arbeit berechnet man für die Wechselwirkungsenergie $w = 816 \text{ cal mol}^{-1}$. Mit dem hier gefundenen B -Wert ergibt dies $-2,5 \pm 0,3 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ für $\frac{\partial w}{\partial T}$.

In diesem Zusammenhang sei vermerkt, daß *Moelwyn-Hughes*¹⁴ unter Verwendung der Löslichkeitsdaten von *Arctowsky*¹⁵ ebenfalls eine Berechnung von w (dort mit ΔU° bezeichnet) gibt und für den fraglichen Temperaturbereich Werte um $2000 \text{ cal mol}^{-1}$ findet. Der Grund für diese Diskrepanz ist, daß bei Berechnung der Schmelzwärme in der verwendeten Beziehung $[L(T) = 1613 + 5,5 T]$ ¹⁶ die Konstante 1613 unberücksichtigt blieb. Die Neuberechnung und eine Interpolation für $298,15 \text{ K}$ ergeben $w = 970 \text{ cal mol}^{-1}$, in wesentlich besserer Übereinstimmung mit¹³.

2. Systematischer Fehler

Der Term $C \cdot r$ in Gl. (4), der zur korrekten Wiedergabe der Meßergebnisse unbedingt notwendig ist, läßt sich unter Berücksichtigung des Befundes von *Walkley* und *Hildebrand*¹³ am einfachsten durch eine Verunreinigung des Lösungsmittels, die mit Jod exotherm reagiert, erklären. Ist X die Verunreinigung und das entsprechende Molverhältnis $n(X)/n(\text{CS}_2) = k$, dann enthalten r Mole CS_2 , die gemäß Gl. (2) 1 mol J_2 lösen, $n(X) = r \cdot k$ Mole X . Sie bewirken, wenn sie mit Jod im Überschuß reagieren, einen thermischen Effekt der Größe $\Delta H(X) = k \cdot r \cdot \Delta H_m(X)$. $\Delta H_m(X)$ bedeutet die auf den Umsatz von $1 \text{ mol } X$ mit Jod bezogene Reaktionsenthalpie. Der Vergleich mit (4) zeigt, daß $k \cdot \Delta H_m(X) = C \approx -0,08$ sein muß. Trifft man die plausible Annahme, daß $\Delta H_m(X)$ zwischen -50 und $-10 \text{ kcal mol}^{-1}$ liegt, so folgt für k die Ungleichung

$$1 \cdot 10^{-6} < 1,6 \cdot 10^{-6} \leq k \leq 8 \cdot 10^{-6} < 1 \cdot 10^{-5}.$$

Dieses Beispiel zeigt, daß bereits Verunreinigungen zwischen 1 und

* Eigene Berechnungen ergeben $3244 \text{ cal mol}^{-1}$.

10 ppm (auf Molbasis) kalorimetrische Messungen merklich beeinflussen können, wenn sie: (i) das Lösungsmittel betreffen, (ii) mit dem gelösten Stoff reagieren, (iii) die entsprechende Reaktionsenthalpie von anderer Größenordnung ist als die zu messende, und (iv) bei hohen Verdünnungen ($r > 1000$) gearbeitet wird.

Bei der Untersuchung von *Walkley* und *Hildebrand*¹³ wurde der Schwefelkohlenstoff in gleicher Weise gereinigt wie in der vorliegenden Arbeit. Es ist jedoch leicht einzusehen, daß bei dieser Art von Mes-

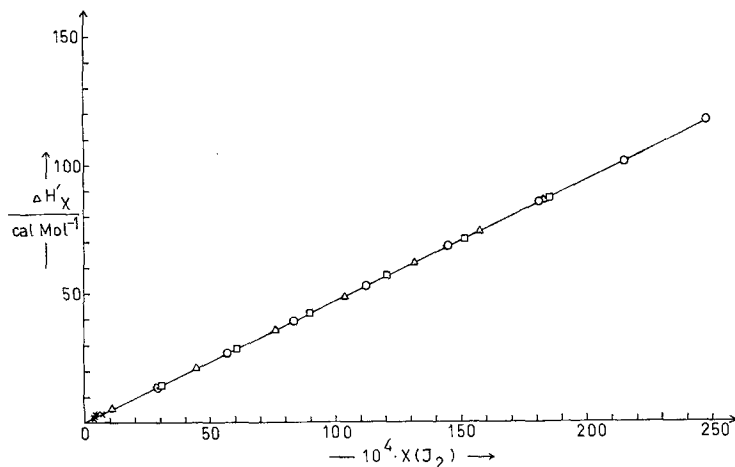


Abb. 2. Auf ein Mol Mischung bezogene Lösungswärme ($T = 298,15 \text{ K}$), $\Delta H'_x$, in Abhängigkeit vom Molenbruch des Jods, $x(\text{J}_2)$

sungen Verunreinigungen der genannten Größenordnung nicht in Erscheinung treten. Überdies wurde eine derartige Fehlerquelle durch die Arbeitsweise (direkte Analyse von Gasphase und Lösung) von vornherein ausgeschaltet.

3. Vereinfachungen

Wenn man die auf $n_1 + n_2 = 1$ bezogenen Meßwerte ($\Delta H'_x$) der Tab. 2 gegen den Molenbruch des Jods (x_2) aufträgt, so erhält man eine Gerade, die überdies durch den Nullpunkt zu gehen scheint (Abb. 2). Gleicht man diese Gerade aus und verwendet das Ergebnis, um rückwirkend geglättete Werte der integralen Lösungswärme ($\Delta H'_m$) zu erhalten, so geht bei diesem Verfahren das beobachtete Maximum verloren. Die Ursache erkennt man, wenn man die beiden Größen

$$\Delta H'_x = -q_{\text{exp}}/(n_1 + n_2) \quad \text{und} \quad \Delta H'_m = -q_{\text{exp}}/n_2$$

vergleicht. Im Falle von $\Delta H_x'$ wird die experimentelle Wärme durch eine wesentlich größere Zahl dividiert als im Falle von $\Delta H_m'$. Gleiches gilt natürlich auch für den mit q_{exp} verknüpften Fehler, der im Falle von $\Delta H_x'$ bei vorgegebenem Maßstab innerhalb der Zeichengenauigkeit liegt. Dieser Befund läßt sich auch aus Gl. (4) herleiten. Setzt man nämlich $r/(r+1)$ näherungsweise gleich Eins, dann folgt nach Multiplikation mit x_2 und Berücksichtigung, daß $r \cdot x_2 = x_1 = (1 - x_2)$, die beobachtete lineare Abhängigkeit

$$\Delta H_x' \approx C + (A + B - C) \cdot x_2. \quad (8)$$

Wegen der Kleinheit von C stellt sich die Neigung der Geraden praktisch als Summe von Schmelzwärme und Wechselwirkungsterm dar. Graphisch ermittelt man dafür einen Wert von $4700 \text{ cal mol}^{-1}$ gegenüber $4732 \text{ cal mol}^{-1}$ aus Gleichung (3).

4. Vergleich mit anderen Untersuchungen

Neben den schon eingangs erwähnten direkten Bestimmungen^{3, 4}, die sich aber wegen des Fehlens experimenteller Angaben nur schwer beurteilen lassen, können aus den existierenden Löslichkeitsmessungen Werte für die Standard-Lösungsenthalpie aus der Beziehung

$$\Delta H_m^\ominus \approx RT^2 \left(\frac{d \ln s}{dT} \right)_P \quad (9)$$

gewonnen werden. Diese Gleichung ist allerdings nicht ganz korrekt, da die Sättigungsaktivität durch den Molenbruch im Sättigungspunkt (s) ersetzt wurde. Die Standardlösungsenthalpie ΔH_m^\ominus bezieht sich auf den Übergang des Feststoffes in den hypothetischen Standardzustand des gelösten Stoffes, der im Falle der Enthalpie dem Zustand unendlicher Verdünnung äquivalent ist:

$$\Delta H_m^\ominus = \lim_{r \rightarrow \infty} \Delta H_m = \lim_{r \rightarrow \infty} \Delta \bar{H}_2.$$

Wegen $\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{r}{r+1} = 1$ folgt aus unseren Daten

$$\Delta H_m^\ominus = 2973 + 1759 = 4732 \text{ cal mol}^{-1}.$$

Eine Interpolation der von *Moelwyn-Hughes*¹⁷ unter Berufung auf die Löslichkeiten von *Arctowski*¹⁵ gegebenen Werte führt auf $\Delta H_m^\ominus(298,15) = 4870 \text{ cal mol}^{-1}$. Tatsächlich handelt es sich bei den von *Moelwyn-Hughes*¹⁷ verwendeten Werten aber nicht um die Daten von *Arctowski*¹⁵. Die authentischen Werte¹⁵ ergeben vielmehr $5506 \text{ cal mol}^{-1}$. Schließlich erhält man noch aus den Löslichkeitsmessungen

von *Hildebrand* et al.¹⁸ 4883 cal mol⁻¹. Die Übereinstimmung kann angesichts des Näherungscharakters von (9) als zufriedenstellend bezeichnet werden.

Aus Gl. (9) erhält man in bekannter Weise¹⁹

$$\Delta \bar{H}_2 = 2972,95 + 1759,07 \left(\frac{r}{r+1} - \frac{1}{(r+1)^2} \right) \quad (10)$$

für die relative partielle molare Enthalpie des Jods. Die Extrapolation auf den Sättigungspunkt ($r = 16,92$; $T = 298,15$ K)¹⁸ liefert $\Delta \bar{H}_{2,s} = 4628$ cal mol⁻¹ und wegen $\Delta \bar{G}_{2,s} = 0$ folgt $\Delta \bar{S}_{2,s} = 15,5$ cal mol⁻¹ K⁻¹. *Hildebrand* und *Shinoda*⁸ finden für diese Größe auf völlig anderem Weg 16,0 cal mol⁻¹ K⁻¹.

Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. *K. Komarek*, danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- ¹ *F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine* und *E. Jaffe*, NBS Circular 500, Washington (D. C.) 1952.
- ² *D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, I. Halow, S. M. Bailey* und *R. H. Schumm*, NBS Technical Note 270-3, Washington (D. C.) 1968.
- ³ *S. U. Pickering*, J. Chem. Soc. [London] **53**, 865 (1888).
- ⁴ *P. Waentig*, Z. phys. Chem. **68**, 513 (1909).
- ⁵ *J. Mikler*, Mh. Chem. **104**, 376 (1973).
- ⁶ *A. Finch, P. J. Gardner* und *K. K. Sengupta*, J. Chem. Soc. A **1969**, 2958.
- ⁷ *J. H. Hildebrand*, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 66 (1929).
- ⁸ *K. Shinoda* und *J. H. Hildebrand*, J. Phys. Chem. **61**, 790 (1957).
- ⁹ *E. Hardtwig*, Fehler- und Ausgleichsrechnung, S. 124ff. und 140ff. B. I. Hochschultaschenbuch 262/262a. Mannheim-Wien-Zürich: 1968.
- ¹⁰ *G. N. Lewis* und *M. Randall*, Thermodynamics (rev. by *K. S. Pitzer* und *L. Brewer*), 2. Aufl. (Stud. ed.), S. 285. New York, Mexico: 1965.
- ¹¹ *J. H. Hildebrand*, J. Chem. Phys. **20**, 190 (1952).
- ¹² *K. J. Frederick* und *J. H. Hildebrand*, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 1436 (1938).
- ¹³ *J. Walkley* und *J. H. Hildebrand*, J. Phys. Chem. **63**, 1174 (1959).
- ¹⁴ *E. A. Moelwyn-Hughes*, Physical Chemistry, 2nd rev. ed., New York: 1964, p. 790, Table 13.
- ¹⁵ *H. Arctowski*, Z. anorg. Chem. **6**, 404 (1894).
- ¹⁶ *E. A. Moelwyn-Hughes*, l. c., p. 764.
- ¹⁷ *E. A. Moelwyn-Hughes*, l. c., p. 763, Table 2.
- ¹⁸ *J. H. Hildebrand, H. A. Benesi* und *L. M. Mower*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1017 (1950).
- ¹⁹ *G. Kortüm*, Einführung in die chemische Thermodynamik, 5. Aufl., S. 138. Göttingen-Weinheim: 1966.