

eine Abschirmungszunahme von nur 0,65, beim Einbau des vierten *p*-Elektrons dagegen eine solche von 1,0 ergab.

Noch nicht sicher entschieden werden kann dagegen, ob die auffallend große Schwankung der Δs -Werte in der Reihe Cu-Ag-Au reell ist und auf der Sonderstellung des nur einwertig auftretenden Ag beruht, da eine Erniedrigung der Ionisierungsspannung des dem Ag vorhergehenden Pd von dem nicht sehr sicheren Wert von 8,3 auf 7,7 Volt den Δs -Wert des Pd dem des über ihm stehenden Ni, und den des Ag dem des Cu anpassen würde.

Da andererseits der Unterschied der Elektronenanordnungen des Grundzustandes von Ni und Pd einerseits³ und der im atomphysikalisch-chemischen Verhalten des Ag gegenüber Cu und Au andererseits reelle Δs -Unterschiede zwischen diesen übereinander stehenden Atomen durchaus wahrscheinlich macht, muß die Ag-Pd-Frage noch offen bleiben, bis der Zusammenhang der Δs -Werte mit der Elektronenanordnung theoretisch genauer geklärt ist.

³ Vergl. z. B. A. Sommerfeld, „Atombau und Spektrallinien“, 6. Aufl. Bd. I, S. 496.

Lichtabsorption und Molekularzustand des Jods in Dampf und Lösung

Von GUSTAV KORTÜM und GERD FRIEDHEIM

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. 2a, 20—27 [1947]; eingegangen am 21. Sept. 1946)

Frühere Messungen sowohl wie die zu ihrer Deutung herangezogenen Hypothesen über den Molekularzustand des Jods in seinen violetten und seinen braunen Lösungen erweisen sich als unzureichend und widerspruchsvoll. Quantitative spektrographische Aufnahmen des Absorptionsspektrums von dampfförmigem Jod bei verschiedenen Temperaturen und Drucken sowie von Jodlösungen in Cyclohexan und Äther ergeben eine vollkommene Analogie der Spektren, deren Banden den gleichen Elektronenübergängen zugeordnet werden müssen. Das B e e r sche Gesetz ist im Bereich aller Banden gültig, lediglich eine schwache, im nahen UV gelegene Bande, die auch im Gaszustand kontinuierlich ist, zeigt starke Druck- bzw. Konzentrationsabhängigkeit, die auf ein Assoziationsgleichgewicht des Jods sowohl in gasförmiger wie in flüssiger Phase hinweist. Kryoskopische Messungen in Cyclohexan und Dioxan bestätigen dieses Ergebnis. Der charakteristische Farbunterschied der braunen und der violetten Jodlösungen kann danach nicht auf einen verschiedenen Dispersitätsgrad des gelösten Jods zurückgeführt werden. Er beruht wahrscheinlich auf der Wirkung verschiedenartiger zwischenmolekularer Kräfte und verschiedener Raumerfüllung, ohne daß man die Entstehung stöchiometrischer Additionsverbindungen annehmen muß.

Der Molekularzustand des Jods in seinen Lösungen ist bis in die neueste Zeit hinein der Gegenstand ungewöhnlich zahlreicher Untersuchungen gewesen. Hervorgerufen wurde dieses Interesse durch den charakteristischen Farbunterschied der „violetten“ und der „braunen“ Jodlösungen, der als Kennzeichen eines verschiedenen Molekularzustandes des Jods in den beiden Gruppen von Lösungsmitteln aufgefaßt wurde. Zur Lösung dieses Problems wurden außer optischen Messungen auch zahlreiche andere Methoden herangezogen, u. a. Bestimmungen des Verteilungsgleichgewichts zwischen verschiedenen Lösungsmitteln, kryoskopische Messungen, Diffusionsmessungen, Dampfdruckmessungen, magnetische Mes-

sungen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen waren, ebenfalls bis in die neueste Zeit hinein, so widerspruchsvoll, daß das Problem noch immer als ungelöst betrachtet werden muß, wie schon daraus hervorgeht, daß immer neue Hypothesen zur Deutung der Versuche aufgestellt wurden. Wir haben deshalb im Lauf unserer Messungen über die Spektren der Halogene in Abhängigkeit vom Zusatz nicht absorbierender Fremdgase (sog. Fremdgaseffekt) auch die Lichtabsorption des Jods im Gaszustand und in seinen Lösungen untersucht. Die Messungen führen zu eindeutigen Schlüssen über den Molekularzustand des Jods in gasförmiger und kondensierter Phase, worüber im folgenden berichtet wird. Eine kurze Über-



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

sicht über die Absorptionsgebiete des Jods und die Ergebnisse früherer Messungen bzw. die daraus entwickelten Hypothesen sei vorausgeschickt.

Absorptionsgebiete

Das Absorptionsspektrum des *Jod-Dampfes* ist häufig untersucht worden¹, ohne daß bisher eine eindeutige und vollständige Zuordnung der beobachteten Bandensysteme bzw. Kontinua zu bestimmten Elektronenübergängen möglich war. Der Grundzustand der Jodmolekel ist ein $^1\Sigma^+$ -Zustand. Das längstwellige Bandensystem liegt im nahen Ultrarot und besitzt ein Intensitätsmaximum bei 7320 Å, es wird dem Übergang $^3\Pi \leftarrow ^1\Sigma^+$ zugeordnet. Die Konvergenzstelle und das anschließende Kontinuum entsprechen einem Zerfall der Molekel in zwei unangeregte Atome im $^2P_{3/2}$ -Zustand, wie sie auch die Dissoziation aus dem Grundzustand ergeben würde. Die gleiche Bande ist auch in Lösungen des Jods beobachtet worden²; sie ist sehr schwach, ihr Maximum liegt in Benzol, CS₂ oder CCl₄ (violette Lösungen) bei etwa 7100 Å.

Der am besten bekannte Teil des Jodspektrums ist das im Sichtbaren gelegene Bandensystem mit der Konvergenzstelle bei 4990 Å und anschließendem Kontinuum, das einem Zerfall der Molekel in ein normales J-Atom ($^2P_{3/2}$) und ein angeregtes J-Atom im ($^2P'_{1/2}$)-Zustand entspricht. Es wird dem Übergang $^3\Pi_0 \leftarrow ^1\Sigma^+$ zugeordnet. Neuere quantitative Messungen des Extinktionskoeffizienten im Bereich dieser Bande³ haben gezeigt, daß diese außer einem Hauptmaximum bei 5060 Å im langwelligen Bandengebiet bei etwa 5500 Å noch eine Schulter besitzt, die zunächst Übergängen vom ersten angeregten Schwingungszustand des Elektronengrundzustandes zugeschrieben wurde. Analoge Beobachtungen im Spektrum des Bromdampfes⁴ führten jedoch zu der Auffassung⁵, daß es sich bei dieser Vorbande um einen anderen Elektronenübergang handeln dürfte, dessen Zu-

¹ Vergl. z. B. die zusammenfass. Diskussion bei W. E. Curtis u. S. F. Evans, Proc. Roy. Soc. [London] (A) **141**, 603 [1933]. Vergl. auch D. T. Warren, Physic. Rev. (2) **47**, 1 [1935]; K. Butkowski u. Jr. Wojciechowska, Z. physik. Chem. Abt. B **49**, 131 [1941].

² F. Cannano, Nuovo Cimento N.S. **16**, 354 [1939].

³ E. Rabinowitsch u. W. C. Wood, Trans. Faraday Soc. **32**, 540 [1936].

⁴ A. P. Acton, R. G. Aickin u. N. S. Bayliss, J. chem. Physics **4**, 474 [1936].

⁵ R. S. Mulliken, J. chem. Physics **4**, 620 [1936].

ordnung noch nicht gesichert ist. Vermutlich handelt es sich um einen Singulett-Singulett-Übergang $^1\Pi \leftarrow ^1\Sigma^+$ mit ähnlicher Intensität, wie sie die ultrarote Bande besitzt. Auch in Lösungen des Jods, z. B. in CCl₄, ist diese Vorbande beobachtet worden⁶, was jedoch von anderer Seite bestritten wird⁶.

Im UV besitzt das Jod mehrere Absorptionsbanden, die sich von etwa 3400 Å bis 1670 Å erstrecken, sowie Kontinua bei 2670 Å und unterhalb 1600 Å. Eine sichere Zuordnung dieser Banden ist bisher ebenfalls nicht gelungen, insbesondere ist die Frage nicht geklärt, ob alle beobachteten Banden, deren Intensität zum Teil stark temperaturabhängig ist, zum gleichen Bandensystem gehören, oder ob mehrere angeregte Elektronenterme beteiligt sind. Quantitative Messungen der Extinktionskoeffizienten liegen bisher nicht vor, ebensowenig ist die Frage der Dissoziationsprodukte geklärt, die den beobachteten Kontinua entsprechen. Außer um angeregte Atome könnte es sich auch um die Entstehung von J⁺- und J⁻-Ionen handeln, die eine elektrische Leitfähigkeit des Dampfes hervorrufen sollten, was jedoch nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte.

Das Absorptionsspektrum des *gelösten Jods* ist wegen des charakteristischen Farbunterschieds der violetten und braunen Lösungen im sichtbaren Gebiet außerordentlich häufig untersucht worden⁷. Das Absorptionsmaximum der violetten Lösungen liegt, je nach dem Lösungsmittel, zwischen 5000 und 5400 Å, das der braunen Lösungen ist um rund 700 Å nach kurzen Wellen verschoben; ferner gibt es Übergangsfälle zwischen den beiden Gruppen von Lösungsmitteln (sog. „rote“ Lösungen). Die Angaben verschiedener Autoren stimmen im allgemeinen überein, gelegentliche Widersprüche dürften auf Verunreinigungen der Lösungsmittel oder auf Reaktionen mit dem gelösten Jod zurückzuführen sein (z. B. in alkoholischer Lösung).

Messungen im UV sind nur in einzelnen Fällen

⁶ H. A. Liebafsky, J. Amer. chem. Soc. **61**, 3513 [1939].

⁷ Ältere Literatur s. bei P. Waentig, Z. physik. Chem. **68**, 513 [1910]; ferner Gmelins Handb. d. anorg. Chem., 8. Aufl., Syst. Nr. 8 [1933]. Neuere Messungen z. B. von M. Chatelat, Ann. Chim. (11 ser.) **2**, 5 [1934]; E. Chirnagoa u. E. Chirnagoa, Z. anorg. allg. Chem. **218**, 273 [1934]; H. Liebafsky⁶; F. Cannano²; L. Hock u. W. Knauff, Z. anorg. allg. Chem. **228**, 209 [1936]; O. J. Walker, Trans. Faraday Soc. **31**, 1432 [1935]; W. Weyl, Z. angew. Chem. **48**, 573 [1936].

ausgeführt worden, und mit recht widersprechenden Ergebnissen. Gróh und Papp⁸ finden in Hexan und CCl_4 als Lösungsmitteln im Bereich zwischen 2600 und 4300 Å und bei geringer J_2 -Konzentration nur sehr geringe Absorption, bei höheren J_2 -Konzentrationen erhalten sie zwischen 2500 und 3000 Å die Andeutung einer neuen Bande. Cennano² findet in C_6H_6^- , CS_2 -und CCl_4 -Lösung (violett) ein Absorptionsmaximum bei 2970 Å, in CHCl_3^- , CH_3OH - und $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ -Lösung (braun) dasselbe Maximum, mehr oder weniger nach kurzen Wellen verschoben, und ein weiteres Maximum bei 3600 Å. Batley⁹ findet in alkoholischer Jodlösung im Bereich zwischen 2500 und 7200 Å nur ein einziges (sichtbares) Absorptionsmaximum bei 4470 Å, wenn er die Reaktion des Jods mit Alkohol (Bildung von J_3^- -Ionen, Acetaldehyd, Jodoform) durch Ozonzusatz verhindert. Er führt die von andern Autoren im UV beobachteten Banden auf Reaktionsprodukte des Jods mit den Lösungsmitteln zurück, deren Entstehung zum Teil durch die UV-Strahlung selbst begünstigt wird (photochem. Reaktionen).

Hypothesen über den Molekularkontakt des gelösten Jods

Der älteste Deutungsversuch, der den Farbunterschied zwischen den beiden Gruppen von Jodlösungen auf einen verschiedenen Dispersitätsgrad des gelösten Jods zurückzuführen suchte, ließ sich nicht halten, weil sich das Jod nach kryoskopischen Messungen in allen Lösungsmitteln innerhalb der Fehlergrenze der Beckmannschen Methode als monomolekular erwies. Trotzdem ist auch in neuerer Zeit wieder die Ansicht vertreten worden¹⁰, daß das Jod in den braunen Lösungen in Form assoziierter Moleküle, zum Teil sogar kolloider Micellen vorliege. Diese Auffassung stützt sich zum Teil auf ultramikroskopische Messungen, zum Teil auf die Beobachtung, daß violette Lösungen bei Abkühlung auf tiefe Temperaturen braun werden, während umgekehrt braune Lösungen beim Erwärmen sich dem Farbton violetter Lösungen nähern. Gróh und Papp⁸ nehmen auf Grund von Abweichungen vom Beerschen Gesetz, die sie im UV beobachten, an, daß auch in den violetten Lösungen ein Assoziationsgleichgewicht $3 J_2 \rightleftharpoons J_6$ vorliege.

Die Angaben verschiedener Autoren über die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes im Bereich der sichtbaren Bande sind völlig unvereinbar. Nach älteren

Messungen¹¹ ist das Beersche Gesetz in den meisten Lösungsmitteln nicht erfüllt; selbst in verd. Lösungen (10^{-2} bis 10^{-4} Mol/l) treten deutliche Abweichungen auf. Zum Teil mag dies auf die schon erwähnte Reaktionsfähigkeit des Jods mit manchen Lösungsmitteln bzw. mit Verunreinigungen derselben zurückzuführen sein, denn nach neueren Untersuchungen ist das Beersche Gesetz sowohl in einer Reihe von Lösungsmitteln¹² wie auch im Dampfzustand¹³ bis zu Drucken von etwa 25 mm Hg im ganzen Bereich der sichtbaren Bande erfüllt. Andererseits sind auch in neuerer Zeit sowohl in den violetten wie in den braunen Lösungen Abweichungen vom Beerschen Gesetz gefunden worden¹⁴, so daß aus den bisherigen Messungen keine Schlüsse über einen verschiedenen Molekularkontakt des Jods in den beiden Lösungsmittelgruppen gezogen werden können.

Da die Assoziationshypothese durch die erwähnten kryoskopischen Messungen Beckmanns und anderer Autoren ausgeschlossen erschien, wurden zahlreiche andere Deutungen zur Klärung des charakteristischen Farbunterschiedes herangezogen, unter denen die Auffassung, braune und violette Lösungen unterschieden sich im wesentlichen durch ihren Solvatationszustand im weitesten Sinne, die vorherrschende war, ohne daß diese Unterschiede exakt definiert werden konnten. Tatsächlich muß ja in jedem Fall, sofern eine merkliche Löslichkeit des Jods vorhanden ist, eine mehr oder minder starke Wechselwirkung zwischen J_2 und den Lösungsmittelmolekülen angenommen werden, die alle Grade zwischen einer definierten stöchiometrischen Molekельverbindung und einer lockeren Solvation durchlaufen kann, so daß es schwer zu verstehen ist, weswegen die Lösungsmittel in zwei getrennte Gruppen zerfallen, die sich bezügl. der Farbe ihrer Jodlösungen so charakteristisch unterscheiden.

Auch alle Versuche, einen Zusammenhang zwischen der Zugehörigkeit des Lösungsmittels zu der einen oder der anderen Gruppe und seiner chemischen Konstitution bzw. seinen physikalischen Eigenschaften aufzufinden, sind fehlgeschlagen. So glaubte man eine Zeitlang, daß alle Lösungsmittel mit „ungesättigtem Charakter“, die also Doppelbindungen oder Atome mit freien Elektronenpaaren enthalten (O bzw. N), braune Lösungen, alle „gesättigten“ Lösungsmittel wie die Paraffine oder ihre Chlorierungsprodukte dagegen violette Lösungen ergeben. Die spätere Ausdehnung der Messungen auf neue Lösungsmittel ergab zahlreiche Ausnahmen von dieser Regel (so lösen z. B. H_2SO_4 , C_6H_6 , COCl_2 , $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$, $\text{CCl}_4 \cdot \text{COOH}$, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$ u. a. das Jod mit violetter Farbe). Auch der später diskutierte Zusammenhang zwischen Farbe der Lösung und Dipolmoment des Lösungsmittels erwies sich keineswegs als eindeutig¹⁵.

⁸ J. Gróh u. Sz. Papp, Z. physik. Chem. **149**, 153 [1930].

⁹ A. Batley, Trans. Faraday Soc. **24**, 438 [1928].

¹⁰ E. Chirnoaguá⁷.

¹¹ Z. B.: P. Waentig⁷; O. Ruft, Z. physik. Chem. **76**, 55 [1911]; A. W. Stewart u. R. Wright, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 2819 [1911].

¹² M. Chatelet⁷; J. Gróh u. Sz. Papp⁸.

¹³ J. Harding, Philos. Mag. J. Sci. [7] **21**, 773 [1936].

¹⁴ M. Chatelet⁷; A. V. Pamfilow u. R. V. Teis, Bull. Soc. chim. France [5] **3**, 389 [1936].

¹⁵ Vergl. z. B. O. J. Walker, Trans. Faraday Soc. **31**, 1432 [1935].

Auch andere Untersuchungsmethoden brachten keine Entscheidung, da ihre Ergebnisse sich ebenfalls widersprechen. So wurden z. B. die *Verteilungskoeffizienten* des Jods zwischen zwei Lösungsmitteln aus den beiden Gruppen teils konstant, teils stark konzentrations- und temperaturabhängig gefunden. Die *Diffusionskonstanten* des Jods in sämtlichen Lösungsmitteln sind innerhalb der Meßgenauigkeit der Methode gleich¹⁶, was ebenso wie die kryoskopischen Messungen auf gleichen Molekularzustand hinweist. Zusammenfassend ist deshalb zu sagen, daß alle zur Deutung herangezogenen Hypothesen über das Vorhandensein bzw.

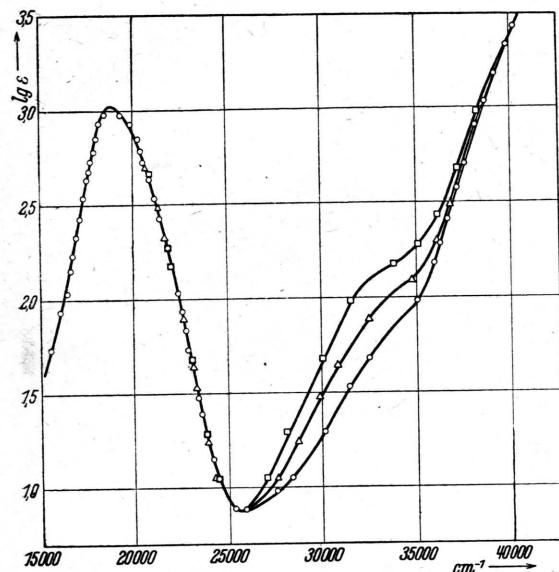


Abb. 1. Absorptionsspektrum des „violetten“ Jods in Cyclohexanlösung.

$$\begin{aligned} \odot: c &= 3,97 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l;} \\ \Delta: c &= 2,02 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l;} \\ \square: c &= 3,97 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l.} \end{aligned}$$

Fehlen von Additions-, Solvatations- oder Assoziationsverbindungen des Jods in den verschiedenfarbigen Jodlösungen als unbewiesen gelten müssen.

Eigene Untersuchungen

Methodisches. Die spektrographischen Aufnahmen wurden im sichtbaren Gebiet mit dem Zeißschen Gitterspektrographen für Chemiker und einer Wolframpunktlichtlampe als Lichtquelle, im UV mit dem Quarzspektrographen 110c von Fueß und einer quasipunktförmigen Wasserstofflampe¹⁷ nach der Pölschen Sektormethode¹⁸ gemacht. Zur Aufnahme der *Gasspektren* dienten Quarzrohre mit aufgeschmolzenen Fenstern von 30, 12,5 und 2,5 cm Länge, die sich in einem elektrischen Ofen befanden. Reinstes sublimiertes Jod wurde durch ein seitliches Ansatz-

¹⁶ Vergl. die Zusammenstellung bei H. Ulich, Hand- u. Jahrbuch d. chem. Physik 6, II, 159 [1933].

¹⁷ F. Almásy u. G. Kortüm, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42, 607 [1936].

rohr in einer Wägekapillare in die Küvette eingebracht und letztere unter Kühlung mit Kohlensäureschnee an der Ölspülung evakuiert. Dann wurde das Ansatzrohr an der Pumpe abgeschmolzen. Die Jodmenge war so berechnet, daß sie bei der gewählten Temperatur vollständig verdampfte, so daß die Konzentration in Mol/l aus Einwaage und Volumen des Rohres berechnet werden konnte. Der Druck lag also stets unterhalb der Sättigungsdampfdrucke, die den Angaben von L. J. Gillespie und L. H. D. Fraser¹⁹ entnommen waren. Das Ansatzrohr der Küvetten war rechtwinklig umgebogen und ragte aus dem

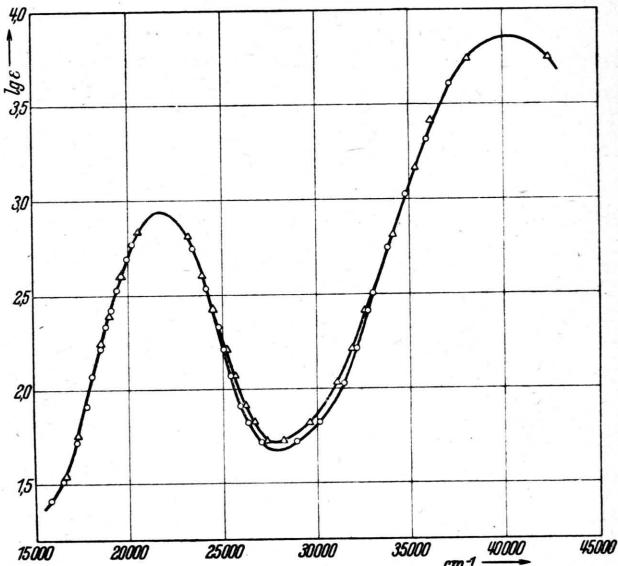


Abb. 2. Absorptionsspektrum des „braunen“ Jods in Ätherlösung.

$$\begin{aligned} \odot: c &= 7,245 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l;} \\ \Delta: c &= 7,338 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l.} \end{aligned}$$

Ofen heraus. Es wurde durch einen zweiten kleineren Ofen auf gleiche Temperatur gebracht, zur Aufnahme der Vergleichsspektren mit Kohlensäureschnee gekühlt, so daß sich die gesamte Jodmenge in seinem Ende kondensierte. Auf diese Weise brauchte die Küvette während der Aufnahmen überhaupt nicht aus dem Strahlengang entfernt zu werden. Die Extinktion wurde mit Hilfe von Sektoren verschiedener Öffnung variiert. Die Stellen gleicher Schwärzung wurden mit Hilfe eines lichtelektrischen Plattenmeßapparates auf etwa 50 cm⁻¹ genau bestimmt.

Zur Aufnahme der Lösungsspektren dienten normale Baly-Rohre aus Quarz sowie Zeißsche Mikrobalyrohre, so daß die Schichtdicken von $1/10$ mm bis 300 mm variiert werden konnten. Auf diese Weise ließ sich auch die Jodkonzentration zur Prüfung des

¹⁸ H. v. Halban, G. Kortüm u. B. Szegedi, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42, 628 [1936].

¹⁹ L. J. Gillespie u. L. H. D. Fraser, J. Amer. chem. Soc. 58, 2260 [1936].

Beerschen Gesetzes im Bereich des gesamten Spektrums um eine Zehnerpotenz variieren. Als Lösungsmittel dienten *Cyclohexan* (violette Lösung) und *Äther* (braune Lösung). Ersteres wurde durch Schütteln mit Nitriersäure, Waschen mit Wasser und Natronlauge, Trocknen über Natrium und fraktionierte Destillation über eine Kolonne mit 6-m-Spirale gereinigt. Es war danach bis 2300 Å völlig durchlässig. Der Äther wurde lediglich über Natrium getrocknet und in gleicher Weise fraktioniert, er erwies sich dann ebenfalls im gesamten Quarz-UV als durchlässig. Die Temperatur bei den Aufnahmen betrug $\sim 20^\circ\text{C}$ und wurde innerhalb $\pm 1^\circ$ konstant gehalten.

Meßergebnisse. Das Absorptionsspektrum der violetten Cyclohexanolösung ist in Abb. 1, das der braunen Ätherlösung in Abb. 2 wiedergegeben. Die Maxima der sichtbaren Bande liegen in Übereinstimmung mit früheren Messungen bei $19\,000\text{ cm}^{-1}$ (5270 Å) bzw. $21\,500\text{ cm}^{-1}$ (4650 Å). Die eingangs erwähnte, im Dampfspektrum auftretende Vorbande konnte in Lösung nicht beobachtet werden. Die Ätherlösung besitzt ein weiteres Absorptionsmaximum bei $40\,250\text{ cm}^{-1}$ (2480 Å), das entsprechende Maximum der violetten Cyclohexanolösung ist bei $43\,000\text{ cm}^{-1}$ noch nicht erreicht. Die Absorption der braunen Lösung ist also im Sichtbaren nach kurzen, im UV nach langen Wellen hin verschoben. Zwischen beiden Banden ist in beiden Lösungsmitteln eine weitere Bande ange deutet, die sich den anderen Banden zum Teil überlagert und besonders in Cyclohexan deutlich erkennbar ist. Sie unterscheidet sich dadurch grundsätzlich von den übrigen Banden, daß sie stark konzentrationsabhängig ist und mit zunehmender Konzentration des Jods immer deutlicher hervortritt. Das bedeutet, daß das Beersche Gesetz, das sowohl im Bereich der sichtbaren wie im Bereich der starken ultravioletten Bande innerhalb der Genauigkeit der photographischen Methode ($\pm 2\%$) und dem untersuchten Konzentrationsbereich ($4 \cdot 10^{-2} > c > 4 \cdot 10^{-3}\text{ Mol/l}$ für die violette, $7 \cdot 10^{-3} > c > 7 \cdot 10^{-4}\text{ Mol/l}$ für die braune Lösung) streng gültig ist, innerhalb dieser Bande nicht gilt. Das Maximum dieser konzentrationsabhängigen Bande konnte wegen zu geringer Löslichkeit des Jods bzw. aus Mangel an genügend kleinen Schichtdicken nicht bestimmt werden, es ist bei etwa $32\,000\text{ cm}^{-1}$ (3100 Å) zu erwarten. Die oben diskutierten Angaben früherer Autoren über das UV-Spektrum des gelösten Jods können nicht bestätigt werden. Insgesamt (einschließlich der von uns nicht untersuchten Bande im Ultrarot) besitzt das gelöste Jod im Bereich zwischen 8000

und 2000 Å sowohl in seinen violetten wie in seinen braunen Lösungen 4 Absorptionsbanden, von denen eine sich durch ihre Konzentrationsabhängigkeit charakteristisch von den übrigen unterscheidet.

Das Absorptionsspektrum des *Joddampfes* wurde bei 340°C (im Sichtbaren auch bei 80°C) und Drucken von weniger als 30 bzw. 15 mm Hg aufgenommen (vergl. Abb. 3). Die Dispersion der benutzten Spektrographen war so gering, daß die Bandenstruktur im ultravioletten Teil des Spek-

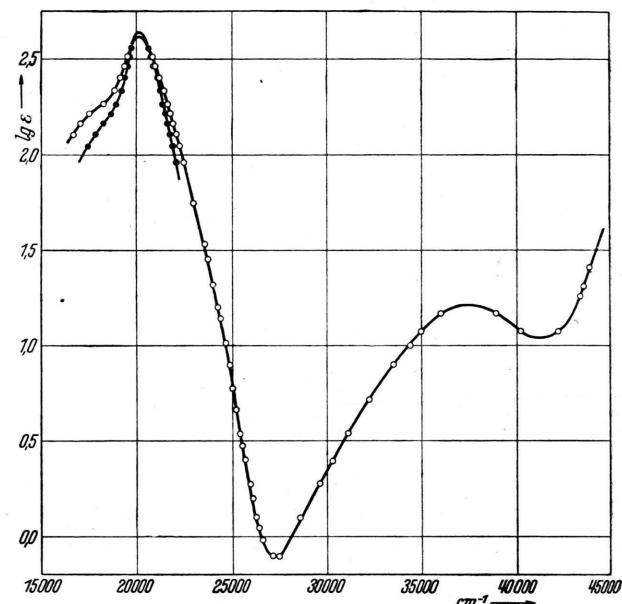


Abb. 3. Absorptionsspektrum des Joddampfes
(●: 80°C ; ○: 340°C).

trums nicht hervortrat; auch im sichtbaren Teil war die Rotations- und Schwingungsstruktur nur unvollkommen aufgelöst, jedoch traten die Kanten der verschiedenen Schwingungsserien deutlich hervor, so daß ihre Intensität im Photometer einzeln ausgemessen werden konnte (vergl. Abb. 4). Die Mittelwerte der beobachteten Intensitätsmaxima und -minima wurden als Meßwerte in die Kurve der Abb. 3 eingetragen. Wie in einer früheren Arbeit dargelegt wurde²⁰, sind die Absolutwerte der Extinktion im Gebiet der Bandenstruktur mit Hilfe photographischer Methoden nicht sehr genau bestimmbar, so daß man mit Fehlern von 20% und mehr rechnen muß. Deshalb ist auch eine exakte Prüfung des Beerschen Gesetzes in

²⁰ G. Kortüm u. D. Müller, Z. Naturforschg. 1, 439 [1946].

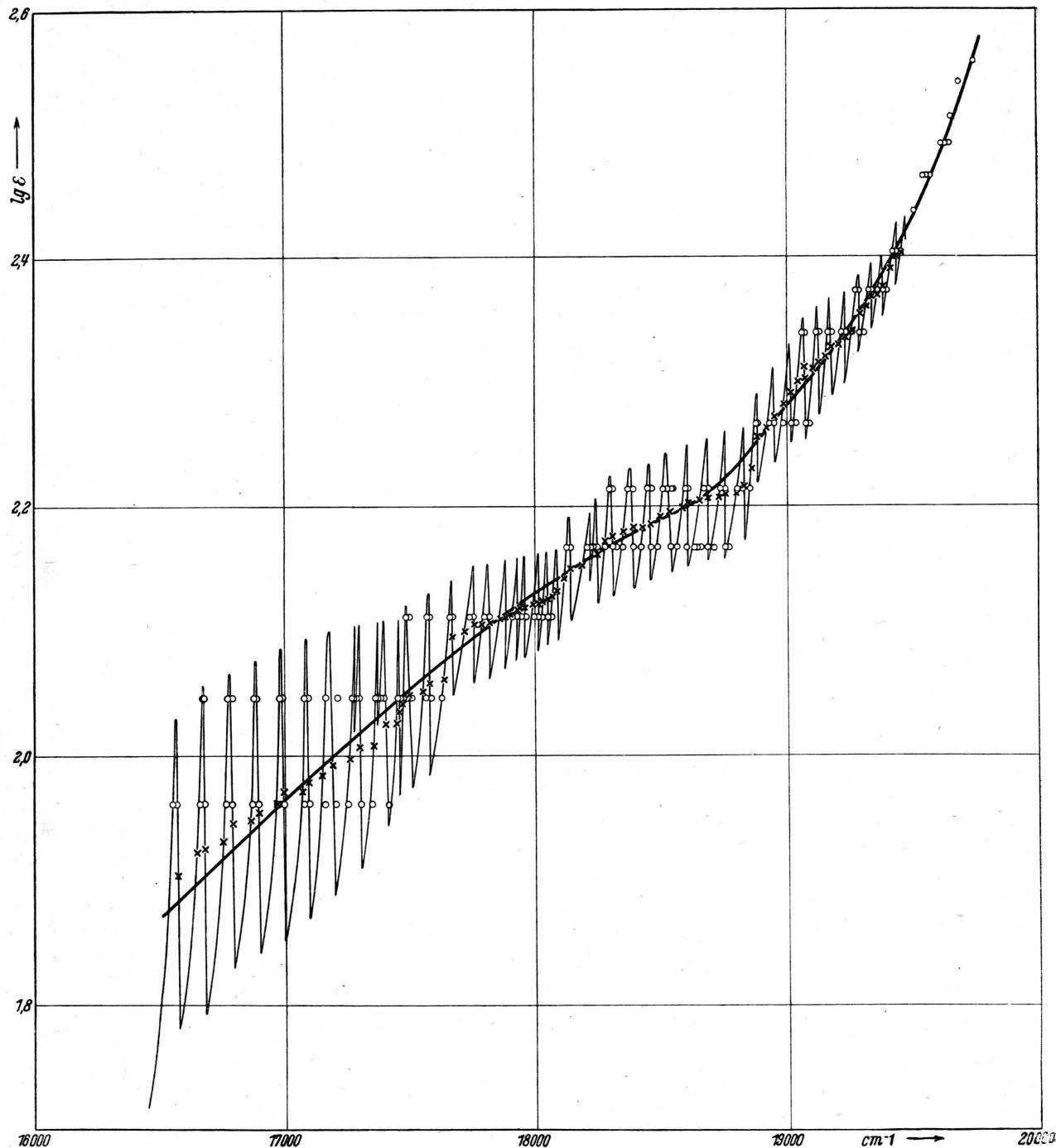


Abb. 4. Intensitätsmessungen im Bandengebiet des Jods.

diesem Gebiet nicht möglich. Für den Gesamtverlauf der logarithmischen Absorptionskurve fallen jedoch diese Fehler nur wenig ins Gewicht.

Wie Abb. 3 zeigt, besitzt das Dampfspektrum ein Maximum bei 20000 cm^{-1} (5000 Å) und eine Vor-

bande bei etwa 17500 cm^{-1} (5700 Å), was mit den Angaben von Rabinowitsch und Wood³ annähernd übereinstimmt. Das Maximum fällt also noch in das Bandengebiet, dicht neben die Konvergenzstelle, entgegen den Feststellungen einiger

Autoren²¹, nach denen sich das Intensitätsmaximum etwa 400 Å von der Konvergenzstelle entfernt im Kontinuum befinden soll. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Intensität des Maximums unter gleichzeitiger Ausdehnung des Absorptionsgebietes nach beiden Seiten ab. Auf höhere Temperaturen wurde verzichtet, da bei kleinen Drucken oberhalb von 400°C bereits merkliche thermische Dissoziation eintritt. Im UV wird eine schwache Bande bei 37500 cm⁻¹ (2670 Å) und der Anstieg zu einer starken Bande beobachtet, deren Maximum wie bei den violetten Lösungen nicht mehr erfaßt wurde. Einschließlich der hier nicht

mitteleinfluß verschobenen Banden müssen offenbar den gleichen Elektronenanregungen zugeordnet werden.

Die Entstehung einer neuen Bande mit zunehmender Konzentration bzw. zunehmendem Druck des Jods kann nur auf eine *Molekelassoziation* zurückgeführt werden; unsere Messungen führen deshalb zu dem Ergebnis, daß sowohl im Dampf wie in den Lösungen Assoziationsgleichgewichte vorliegen, die schon bei relativ kleinen Drucken bzw. Konzentrationen zur Bildung merklicher Mengen von J₄- und evtl. auch höher polymeren Molekülen führen. Die Gleichgewichtskonstanten lassen sich aus den bisherigen Messungen noch nicht abschätzen. Mit dieser Deutung steht im Einklang, daß die schon von Butkow aufgefundenen Bande keine Feinstruktur besitzt; das Kontinuum entspricht also offenbar einem Zerfall der assoziierten Molekel bei der Elektronenanregung.

Wir konnten diese Deutung ferner durch *kryoskopische Messungen* erhärten, die im gleichen Konzentrationsbereich ausgeführt wurden wie die Prüfung des Beerschen Gesetzes. An Stelle des Äthyläthers wurde Dioxan verwendet, das ebenfalls braune Jodlösungen liefert. Seine kryoskopische Konstante wurde mit reinstem Naphthalin zu 5,5 ermittelt. Die mehrmals wiederholten und sorgfältigen Messungen ergaben die folgenden Mittelwerte für das Molgewicht des gelösten Jods:

	\overline{M}
In Cyclohexan	$c \sim 4 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ $275 \pm 3\%$
	$c \sim 9 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ $301 \pm 3\%$
	$c \sim 4 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$ $307 \pm 3\%$
In Dioxan	$c \sim 7 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ $245 \pm 3\%$
	$c \sim 4 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$ $290 \pm 3\%$
	$c \sim 7 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$ $300 \pm 3\%$

Es tritt sowohl in den violetten wie in den braunen Lösungen ein deutliches, außerhalb der Fehlergrenze liegendes Anwachsen des mittleren Molgewichts auf, das wieder nur durch eine Molekelassoziation gedeutet werden kann, die in beiden Lösungen etwa gleich stark ist.

Aus der Tatsache, daß das Jod in seinen violetten und seinen braunen Lösungen in ähnlich starkem Maße assoziiert ist, muß man zwangsläufig den Schluß ziehen, daß der charakteristische Farbunterschied nicht auf einem verschiedenen Dispersitätsgrad des gelösten Jods beruhen kann. Da die verschiedenen Absorptionsbanden des dampfförmigen Jods durch den Lösungsmitteleinfluß teils

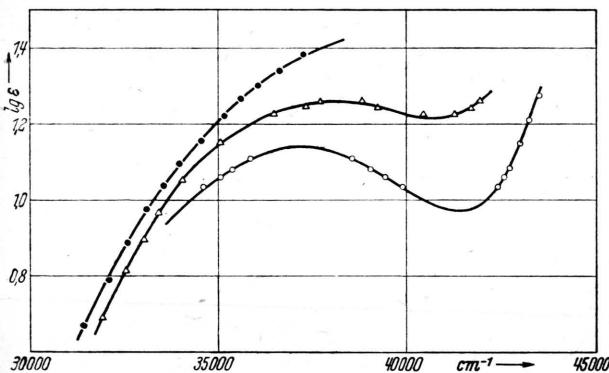


Abb. 5. Konzentrationsabhängigkeit der ultravioletten Jodbande im Dampf.

T ~ 340°C; ● : $c = 2,564 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$, $d = 2,5 \text{ cm}$;
 △ : $c = 5,613 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$, $d = 12,5 \text{ cm}$;
 ○ : $c = 9,238 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$, $d = 30,0 \text{ cm}$.

untersuchten ultraroten Bande und der erwähnten Vorbande bei 17500 cm⁻¹ besitzt demnach das Dampfspektrum im Bereich zwischen 8000 und 2000 Å insgesamt 5 Absorptionsbanden.

Von Interesse ist nun vor allem die Beobachtung, daß die schwache Bande bei 37500 cm⁻¹, die offenbar mit dem von Butkow¹ in gesättigtem Dampf aufgefundenen Kontinuum bei 2670 Å identisch ist, im Gegensatz zu allen übrigen Banden, in deren Bereich das Beersche Gesetz innerhalb der Genauigkeit der photographischen Methode gültig ist, die gleiche starke Konzentrationsabhängigkeit zeigt, wie die entsprechenden Banden der Lösungsspektren bei etwa 32000 cm⁻¹ (vergl. Abb. 5). Dampf- und Lösungsspektren verhalten sich also völlig analog, und die einander entsprechenden, lediglich mehr oder weniger durch den Lösungs-

²¹ H. Cordes u. H. Sponer, Z. Physik **63**, 334 [1930]; H. Kuhn, Z. Physik **39**, 87 [1926].

nach langen, teils nach kurzen Wellen verschoben werden, liegt der weitere Schluß nahe, daß der scheinbar auf tiefgreifende Unterschiede im Molekularzustand zurückgehende und deshalb so häufig untersuchte Farbunterschied lediglich eine Folge verschiedener Wechselwirkungskräfte zwischen Jod und Lösungsmittelmolekülen ist, ohne daß es sich notwendig um die Entstehung stöchiometrischer Additionsverbindungen handeln muß. Daß diese Auffassung berechtigt ist, geht auch daraus hervor, daß man durch Zusatz geringer Mengen eines anderen Lösungsmittels häufig starke Verschiebungen des Farbtöns erreichen

kann. So genügt z. B. bei der violetten CHCl_3 -Lösung schon ein Zusatz von 0,4% Alkohol, um die Farbe in Rot umschlagen zu lassen; bei 3,5% Alkoholgehalt ist die Lösung bereits braun. Offenbar handelt es sich hier um die Wirkung einer auswählenden Solvatation, die teils durch spezifische zwischenmolekulare Kräfte, teils durch sterische Gründe bedingt sein kann. Diese Auffassung wird auch durch die Absorption des Jods in Lösungsmittelgemischen verschiedener Zusammensetzung gestützt, in denen die sichtbaren Banden kontinuierlich vom „violetten“ in den „braunen“ Typ übergehen.

Statistische Ableitung der Grenzgesetze für verdünnte Lösungen bei Verschiedenheit der Molvolumina

(Zur statistischen Theorie makromolekularer Lösungen I)

Von G. V. SCHULZ

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz

(Z. Naturforsch., 2 a, 27—38 [1947]; eingegangen am 7. Juni 1946)

Die Mischungsentropie einer binären Lösung, deren Komponenten verschiedene Molvolumina haben, wird unter der Voraussetzung, daß die Moleküle kugelförmig sind, molekularstatistisch abgeleitet. Es zeigt sich, daß in diesem Fall die Verdünnungsentropie höher ist als bei Gleichheit der Molvolumina. Bei kleinen Konzentrationen der höhernmolekularen Komponente erhält man ein Korrekturglied, das ungefähr der van der Waalschen Volumkorrektur entspricht. Bei verschwindender Konzentration geht die Gleichung für den osmotischen Druck in die van'tHoff'sche über.

Es wird untersucht, inwieweit man ein gitterartiges Modell für die molekularstatistische Ableitung der Eigenschaften von Lösungen verwenden kann, und hierbei gefunden, daß die Gültigkeit der Lösungsgesetze nicht an ein solches Modell gebunden ist.

Die osmotischen Koeffizienten und Aktivitätskoeffizienten, die sich aus der neu abgeleiteten Entropiegleichung ergeben, werden ausgerechnet und durch Vergleich mit in der Literatur vorliegenden Versuchsergebnissen an Proteinlösungen nachgeprüft. Hierbei ergibt sich gute Übereinstimmung.

Das Raoult'sche Gesetz über die Dampfdruckerniedrigung und die van'tHoff'schen Gesetze über den osmotischen Druck, die Gefrierpunktserniedrigung und die Siedepunktserhöhung stellen diese Erscheinungen als Funktionen des in einer Lösung vorliegenden molaren Mischungsverhältnisses dar. Ihre Verwendbarkeit für die Bestimmung von Molekulargewichten röhrt daher, daß sie nur vom Molekulargewicht, dagegen nicht vom Molvolumen der Lösungskomponenten abhängen. Bekanntlich fußt man hierauf, wenn man diese zunächst an niedrigmolekularen Systemen aufgefundenen Gesetze ohne wesentliche Einschränkung bei der Molekulargewichtsbestimmung makromolekularer Stoffe benutzt, deren Molekulargewicht und damit auch Molvolumen um viele Größenordnungen über dem des Lösungsmittels liegt (Proteine, Cellulose, Kunststoffe).

Über die Zulässigkeit dieses Verfahrens kommt in der Literatur immer wieder eine gewisse Unsicherheit zum Ausdruck. Zwar geht die Kritik K. Friedenhangen¹ sicher zu weit, der statt des Molekulargewichts bestimmt, ob die Mischungsentropie negativ ist oder nicht. Eine solche Aussage ist aber nicht möglich, da die Mischungsentropie von der Größe des Molvolumens abhängt, was durch die oben abgeleitete Gleichung bestätigt wird. Über die Zulässigkeit dieses Verfahrens kommt in der Literatur immer wieder eine gewisse Unsicherheit zum Ausdruck. Zwar geht die Kritik K. Friedenhangen¹ sicher zu weit, der statt des Molekulargewichts bestimmt, ob die Mischungsentropie negativ ist oder nicht. Eine solche Aussage ist aber nicht möglich, da die Mischungsentropie von der Größe des Molvolumens abhängt, was durch die oben abgeleitete Gleichung bestätigt wird.

¹ K. Friedenhangen, Physik. Z. 36, 195, 321, 566 [1935]; Z. physik. Chem. 46, 313 [1940]; 47, 291 [1941] und andere Arbeiten.