

Über die Löslichkeit von Jod in Lösungsmittelgemischen

Von G. KORTÜM und M. KORTÜM-SEILER

Aus dem Physikal.-chem. Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. 5a, 544—555 [1950]; eingegangen am 19. September 1950)

Die in einer früheren kurzen Mitteilung¹ angegebenen Löslichkeits- und Absorptionsmessungen an Jod in Lösungsmittelgemischen wurden nach verschiedener Richtung hin ergänzt und ausgedehnt. Es wurden die Systeme Jod-Cyclohexan-Äthylenbromid, Jod-Cyclohexan-Methylbutyläther und Jod-Cyclohexan-Dioxan in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Lösungsmittels und von der Temperatur untersucht. Die Eigenschaften der sog. „regulären“ violetten Jodlösungen werden vom thermodynamischen Standpunkt aus diskutiert. In den Gemischen Cyclohexan-Äther und Cyclohexan-Dioxan lässt sich die Entstehung stöchiometrischer Verbindungen (J_2 -Äther bzw. (J_2 -Dioxan) mit Sicherheit nachweisen. Die Dissoziationskonstanten dieser Molekülverbindungen und ihre T -Abhängigkeit werden bestimmt. Damit lassen sich die Vorgänge bei der Lösung des Jods in solchen Gemischen thermodynamisch vollständig übersehen. Freie Lösungsenthalpie, differentielle Lösungswärme und Lösungsentropie werden als Funktion des Molenbruchs berechnet. Die Bindungsart der entstandenen stöchiometrischen Solvate wird im Zusammenhang mit der hohen Polarisierbarkeit des Jods diskutiert.

Über die in binären Flüssigkeitsgemischen aus je einer polaren und einer unpolaren Komponente auftretenden Ordnungszustände ist in den letzten Jahren viel gearbeitet worden. Man unterscheidet dabei gewöhnlich zwei Fälle: a) Die polare Komponente bildet stöchiometrisch definierte Assoziate der art-eigenen Molekülen, wobei es sich fast immer um Wasserstoffbrückenbindungen handelt. b) Die polaren Moleküle neigen auf Grund elektrostatischer Dipol-Wechselwirkung zur Bildung von Molekülschwärmen, in denen ebenfalls ein von der statistischen Lage- und Richtungsverteilung merklich unterschiedener Ordnungszustand herrscht, der weiterhin noch von den sterischen Eigenschaften der Moleküle bedingt sein wird.

Die erste Auffassung ist nicht neu. Schon vor 40 Jahren haben vor allem Dolezalek² und seine Schüler versucht, Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz bei binären Gemischen auf die Bildung stöchiometrischer Verbindungen zwischen den verschiedenen bzw. art-eigenen Molekülen der beiden Komponenten zurückzuführen. So ließen sich z. B. die zu kleinen Partialdrücke in Mischungen von Aceton und Chloroform quantitativ durch die Annahme deuten, daß sich eine Verbindung zwischen beiden Komponenten im Verhältnis 1:1 bildet, deren Gleichgewichtskonstante sich bei 35°C zu 1,25 errechnete. Umgekehrt konnte

man positive Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz, wie etwa beim System Äthanol-Hexan, darauf zurückführen, daß das Äthanol in reinem Zustand zu stöchiometrischen Mehrfachmolekülen assoziiert ist, die durch Verdünnung mit der zweiten Komponente aufgespalten werden. Auch in diesem Fall ließen sich aus den Partialdruck-Messungen Assoziationskonstanten mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes errechnen. In diesem letzten Fall ist diese Auffassung neuerdings unter Heranziehung moderner Meßmethoden (Konzentrationsabhängigkeit des mittleren Molgewichts³ oder der Dielektrizitätskonstanten⁴, Intensität der infraroten OH-Banden⁵) aufs beste bestätigt worden.

Die kritiklose Anwendung dieser Vorstellungen auf sämtliche beobachteten Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz führte seinerzeit zu zahllosen Widersprüchen, so daß diese Theorie wieder verlassen wurde. Man führte statt dessen in Analogie zu der gleichzeitig sich entwickelnden Theorie der starken Elektrolyte Abweichungen vom idealen Verhalten bei Flüssigkeitsgemischen auf zwischenmolekulare elektrostatische Feldwirkungen zurück und charakterisierte sie durch empirische Aktivitätskoeffizienten, wie dies noch heute fast ausschließlich geschieht. Wie die im folgenden wiedergegebenen Messungen zeigen, kann

³ K. L. Wolf, H. Dunken u. K. Merkel, Z. physik. Chem., Abt. B 46, 287 [1940].

⁴ R. Mecke u. R. Schupp, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52, 54 [1948].

⁵ H. Kempter u. R. Mecke, Z. physik. Chem., Abt. B 46, 229 [1940].

¹ M. Kortüm-Seiler u. G. Kortüm, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 54, 70 [1950].

² Vgl. F. Dolezalek, Z. physik. Chem. 64, 727 [1908] u. zahlr. spätere Arbeiten.



jedoch eine stöchiometrische Verbindungsbildung für die Struktur von Flüssigkeitsgemischen auch in solchen Fällen eine maßgebliche Rolle spielen, in denen es sich nicht um Wasserstoffbrückenbildung handeln kann, so daß es notwendig erscheint, diese Möglichkeit in jedem einzelnen Fall zur Beurteilung des Ordnungszustandes in solchen Gemischen mit heranzuziehen und gegebenenfalls durch geeignete Messungen zu verifizieren. Bei den vorliegenden Messungen handelt es sich um Bestimmungen der Löslichkeit von Jod in Lösungsmittelgemischen.

Man unterscheidet bekanntlich zwei charakteristische Gruppen von Jodlösungen, die man als *violette* und *braune* Lösungen bezeichnet⁶. Man nimmt gewöhnlich an, daß das Jod in ersten unsolvatisiert, in letzteren solvatisiert vorliegt. Diese Formulierung ist unexakt, denn zur Kompensation der beträchtlichen Sublimationsenergie des Jods (15 kcal/Mol) ist in jedem Fall eine (exotherme) Solvatationswärme der Jodmoleküle notwendig, damit sie überhaupt in Lösung gehen. Die Frage ist demnach, ob der Solvatationszustand der Jodmoleküle in den verschiedenfarbigen Lösungen sich grundsätzlich unterscheidet, da die früher häufig diskutierte Annahme, daß der charakteristische Farbunterschied auf einem verschiedenen Dispersitätsgrad des Jods beruhe, ausgeschlossen werden konnte⁶. Im Sinne der oben erwähnten Auffassung wurde früher ganz allgemein die braune Farbe von gelöstem Jod auf die Entstehung stöchiometrischer Molekülverbindungen zurückgeführt⁷, und man hat auch versucht, das Dissoziationsgleichgewicht dieser Verbindungen auf Grund von spektralphotometrischen Messungen⁸ oder von Löslichkeitsbestimmungen⁹ zu berechnen. Eine *sichere* Entscheidung der gestellten Frage läßt sich jedoch auf Grund dieser Messungen nicht treffen. Wir haben deshalb eine Reihe von Löslichkeits- und Absorptionsmessungen des Jods in *Lösungsmittelgemischen* in Abhängigkeit von ihrer *Zusammensetzung* und von der *Temperatur* vorgenommen, um die zwischenmolekularen Wechselwirkungen in solchen ternären Systemen und den dadurch bedingten Ordnungszustand dieser Gemische auf breiterer experimenteller Grundlage diskutieren zu können.

Reguläre Lösungen

In Lösungsmitteln, die violette Jodlösungen ergeben, zeigt das Jod eine sehr ähnliche Temperatur-

⁶ Vgl. dazu G. Kortüm u. G. Friedheim, Z. Naturforschg. **2a**, 20 [1946].

⁷ Vgl. z. B. E. Beckmann u. P. Waentig, Z. anorg. allg. Chem. **67**, 17 [1910].

abhängigkeit der Löslichkeit. Trägt man den Sättigungsmolenbruch γ_s gegen $1/T$ auf, so erhält man angenäherte Geraden mit nur wenig verschiedenen Neigungen. Aus diesem Befund leitete Hildebrand¹⁰ den vielgebrauchten Begriff der *regulären Lösungen* ab. Diese sind dadurch definiert, daß beim Übergang des gelösten Jods aus einer idealen in eine reguläre Lösung gleicher Konzentration keine Entropieänderungen auftreten sollen, was bedeutet, daß in regulären wie in idealen Lösungen eine rein statistische Verteilung der Moleküle vorliegt, daß also weder Orientierungs- noch Assoziations- noch Verbindungsgebungs-Effekte vorhanden sind.

Nach der Helmholz-Gibbschen Gleichung gilt für gesättigte *reguläre* Lösungen

$$RT \ln a_{sJ_2} = {}^dW_{J_2} - T \Delta S_{J_2} = {}^dW_{J_2} + RT \ln \gamma_{sJ_2} - L. \quad (1)$$

Darin bedeuten: $RT \ln a_{sJ_2}$ die Änderung der freien Enthalpie, wenn man 1 Mol Jod bei konstantem p und T in einer unendlich großen Menge gesättigter Lösung löst; ${}^dW_{J_2}$ die differentielle (letzte) Lösungswärme; ΔS_{J_2} die differentielle Lösungsentropie, die sich nach der Definition der regulären Lösung aus der idealen Mischungsentropie $-R \ln \gamma_{sJ_2}$ und der Schmelzentropie L/T zusammensetzt; L die Schmelzwärme, a_s die Sättigungsaktivität, bezogen auf die reine flüssige Jodphase, und γ_s den Sättigungsmolenbruch. Analog gilt für eine (hypothetische) *ideale* gesättigte Lösung

$$RT \ln \gamma_{sJ_2}^i = L - T \Delta S_{J_2}^i = L + RT \ln \gamma_{sJ_2}^i - L, \quad (2)$$

da in diesem Fall die Lösungswärme gleich der Schmelzwärme und somit die Änderung der freien Enthalpie gleich der mit T multiplizierten idealen Mischungsentropie wird. Da beide Lösungen mit der festen Jodphase im Gleichgewicht sind, müssen die linken Seiten der beiden Gleichungen bei gegebenem p und T identisch sein, so daß man durch Subtraktion erhält

$${}^dW_{J_2}^{\text{reg.}} - L = RT \ln (\gamma_{sJ_2}^i / \gamma_{sJ_2}^{\text{reg.}}). \quad (3)$$

Die ideale Löslichkeit des Jods ergibt sich mittels der Reaktionsisobare aus

$$\log \gamma_{sJ_2}^i = - \frac{(T_s - T) L}{4,574 T_s T}, \quad (4)$$

⁸ Vgl. J. H. Hildebrand, J. Amer. chem. Soc. **31**, 26 [1909].

⁹ J. Gróh, Z. anorg. allg. Chem. **162**, 267 [1927].

¹⁰ Vgl. J. H. Hildebrand, J. Amer. chem. Soc. **51**, 66 [1929]; H. A. Benesi u. J. H. Hildebrand, ibid. **70**, 3978 [1948], und die dort angegebene Literatur.

Lösungsmittel	$\gamma_s^{25^\circ} \cdot 10^2$	dW kcal	$dW - L$ kcal	$RT \ln \frac{\gamma_s^i}{\gamma_s}$ kcal	Δ kcal	$RT \ln \frac{\gamma_s^{iD}}{\gamma_s}$ kcal	$dW - dW^{iD}$ kcal	Δ' kcal
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Chloroform	0,228	5,78	2,04	2,75	- 0,71	1,07	- 0,84	- 1,91
Siliciumtetrachlorid	0,499	7,02	3,28	2,29	+ 0,99	0,61	+ 0,40	- 0,21
Schwefelkohlenstoff	0,576	5,83	2,09	2,20	- 0,11	0,52	- 0,79	- 1,31
<i>n</i> -Heptan	0,679	6,39	2,65	2,10	+ 0,55	0,42	- 0,23	- 0,65
Cyclohexan	0,892	6,54	2,80	1,94	+ 0,86	0,26	- 0,08	- 0,34
Tetrachlorkohlenstoff	1,100	6,20	2,46	1,82	+ 0,64	0,14	- 0,42	- 0,56
<i>trans</i> -Dichloräthylen	1,417	6,62	2,88	1,68	+ 1,20	0	0	0
<i>cis</i> -Dichloräthylen	1,441	6,35	2,61	1,66	+ 0,95	- 0,02	- 0,27	- 0,25
Äthylidenchlorid	1,531	5,87	2,13	1,62	+ 0,51	- 0,06	- 0,75	- 0,69
Titantrachlorid	2,150	6,02	2,28	1,42	+ 0,86	- 0,26	- 0,60	- 0,34
Äthylenchlorid	2,20	5,78	2,04	1,41	+ 0,63	- 0,27	- 0,84	- 0,57
Äthylenbromid	7,815	4,36	0,62	0,66	- 0,04	- 1,02	- 2,26	- 1,24
Methyl-butyl-äther	11,14	2,64	- 1,10	0,44	- 1,54	- 1,24	- 3,98	- 2,74

Tab. 1. Thermodynamische Lösungseffekte bei gesättigten „regulären“ Jodlösungen.

worin T_s die Schmelztemperatur des reinen Jods ($386,8^\circ\text{K}$) bedeutet, wenn man die Schmelzwärme L in erster Näherung als temperaturunabhängig ansieht. Letztere beträgt nach neueren Messungen¹¹ $3,74 \pm 0,02 \text{ kcal/Mol}$, daraus ergibt sich für die ideale Löslichkeit bei 25°C

$$\gamma_{s \text{ J}_2, 25^\circ}^i = 0,235. \quad (5)$$

Die differentielle letzte Lösungswärme $dW_{\text{J}_2}^{\text{reg.}}$ ergibt sich nach den Stabilitätsbedingungen koexistenter Phasen aus der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit:

$$\left(\frac{d\gamma_s}{dT} \right)_p = \frac{dW}{R T^2 (\partial \ln a / \partial \gamma)_T}. \quad (6)$$

Für genügend verdünnte Lösungen, d. h. geringe Löslichkeiten, kann man die Aktivität a näherungsweise durch den Molenbruch γ ersetzen und erhält so

$$\frac{d \ln \gamma_s}{dT} = \frac{dW}{R T^2}, \quad (6a)$$

woraus sich dW durch Integration ermitteln läßt.

In Tab. 1 sind die zur Prüfung der Gl. (3) notwendigen Daten für eine Reihe von violetten Jodlösungen bei 25°C zusammengestellt, wobei die erforderlichen experimentellen Löslichkeiten und ihre T -Abhängigkeit teils aus eigenen, teils aus den von Hildebrand und seinen Mitarb.¹⁰ mitgeteilten Messungen entnommen sind. Der Ausdruck $RT \ln (\gamma_s^i / \gamma_s^{\text{reg.}})$ in Gl. (3) bedeutet die mit T multiplizierte Differenz der partiellen molaren Entropie des Jods in einer ge-

sättigten regulären Lösung gegenüber der gesättigten idealen Lösung. Sind die Lösungen tatsächlich „regulär“, so muß diese Differenz gleich $dW - L$, d. h. gleich der differentiellen molaren *Mischungswärme* des reinen flüssigen Jods sein.

Wie Tab. 1 zeigt, ist Gl. (3) nur in zwei Fällen praktisch innerhalb der Fehlergrenzen erfüllt. Diese Fehlergrenze ist durch die Genauigkeit der Löslichkeitsmessungen und die Größe des Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit, d. h. im wesentlichen durch die Unsicherheit von dW begrenzt. Bei unseren Messungen in Cyclohexan und Äthylenbromid betrug der relative Fehler in γ_s maximal 0,2%, in dW etwa 1%, so daß auch die auftretenden Differenzen Δ auf etwa 0,06 Einheiten sicher sein sollten. Wenn dies auch nicht bei allen berechneten Zahlenwerten der Fall ist, so zeigt doch Tab. 1, daß a) die berechnete Entropiedifferenz der fünften Spalte in den meisten Fällen zu klein ist, und daß b) die Differenz Δ gegenüber der differentiellen molaren Mischungswärme von Lösungsmittel zu Lösungsmittel beträchtlich schwankt.

a) Aus der ersten Tatsache muß man schließen, daß Jod in reiner flüssiger Phase nicht aus statistisch ungeordneten J_2 -Molekülen bestehen kann, sondern daß Assoziate (z. B. J_4 - oder J_6 -Molekülen) vorliegen, deren Aufspaltung beim Lösungsvorgang eine zusätzliche Entropiezunahme bedingt. Das bedeutet ferner, daß die nach (4) aus der Schmelzwärme berechnete ideale Löslichkeit nicht richtig sein kann und daß deshalb die Absolutwerte von $RT \ln (\gamma_s^i / \gamma_s^{\text{reg.}})$ (nicht dagegen ihr Gang in verschiedenen Lösungsmitteln) ebenfalls um einen konstanten Betrag unrichtig sind. Das gleiche gilt natürlich für die Δ -Werte.

¹¹ K. F. Frederick u. J. H. Hildebrand, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1436 [1938].

b) Man kann sich von der Unsicherheit, die durch die Unkenntnis des Assoziationszustandes von reinem flüssigen Jod und der idealen Löslichkeit bedingt ist, dadurch freimachen, daß man sämtliche Entropiewerte auf ein bestimmtes Lösungsmittel bezieht, d. h. die Differenz der partiellen molaren Entropie des Jods für zwei gesättigte reguläre Lösungen berechnet. Wir wählen als Bezugslösungsmittel das *trans*-Dichloräthylen mit dem größten positiven Δ' -Wert. Die so berechneten Werte von $RT \ln(\gamma_s^{\text{reg}}/\gamma_s)$ sind in der 7. Spalte der Tab. 1 zusammengestellt. Die zugehörigen differentiellen molaren Überführungswärmen des Jods sind in der 8. Spalte, die Differenzen Δ' zwischen beiden in der letzten Spalte der Tab. 1 aufgeführt. Die Unsicherheit dieser Δ' -Werte beträgt etwa 0,1—0,2 kcal.

Diese Δ' -Werte sind ein relatives Maß dafür, wie sehr die betr. Lösungen von wirklichen „regulären“ Lösungen nach der ursprünglichen Definition abweichen, wenn man annimmt, daß in *trans*-Dichloräthylen tatsächlich eine reguläre Lösung vorliegt. Die Abweichungen sind negativ, die partiellen molaren Entropien des Jods also kleiner als berechnet, was bedeutet, daß in diesen Lösungen doch noch Assoziations- oder Solvatationseffekte spezifischer Art vorhanden sein dürften. Dies wird dadurch bestätigt, daß für Methyl-butyläther (letzte Zeile), in dem, wie später gezeigt wird, eine merkliche stöchiometrische Verbindungsbildung eintritt, das Δ' einen extrem negativen Wert besitzt. Auffallend sind auch die hohen negativen Δ' in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. In Übereinstimmung damit zeigt die violette Chloroformlösung in mancher Beziehung ein anderes chemisches Verhalten als andere violette Lösungen¹², und ähnliches gilt, wenn auch in geringerem Maße, für Lösungen in CS_2 . Im Gegensatz dazu sollten nach der Tab. 1 Lösungen in *cis*- und *trans*-Dichloräthylen, $SiCl_4$, Cyclohexan, $TiCl_4$ theoretisch „regulären“ Lösungen am nächsten kommen, falls die zur Berechnung von Δ' benutzten Löslichkeitsdaten genügend zuverlässig sind.

Schreibt man die für reguläre Lösungen gültige Gleichung (3) in der Form (für konstantes p und T):

$$-\log \gamma_s^{\text{reg.}} = {}^dW + \text{konst.}, \quad (7)$$

so sieht man, daß sich die Löslichkeit in binären Lösungsmittel-Gemischen aus der Löslichkeit in den reinen Lösungsmitteln nach der Mischungsregel be-

¹² F. Feigl u. E. Chargaff, Mh. Chem. 49, 418 [1928].

rechnen lassen muß, wenn sich die differentiellen molaren Mischungswärmen additiv verhalten. Letzteres ist offenbar nur möglich, wenn die beiden Lösungsmittel ihrerseits untereinander ideale Mischungen bilden, wie man es etwa für $SiCl_4$ und $TiCl_4$ erwarten sollte.

Zeigt umgekehrt die experimentell bestimmte Löslichkeit in solchen Gemischen in Abhängigkeit vom Molenbruch Abweichungen von der nach der Mischungsregel berechneten Löslichkeit, so kann man aus den Vorzeichen dieser Abweichung unmittelbar darauf schließen, ob die beiden Lösungsmittel exotherme oder endotherme Mischungswärmen besitzen.

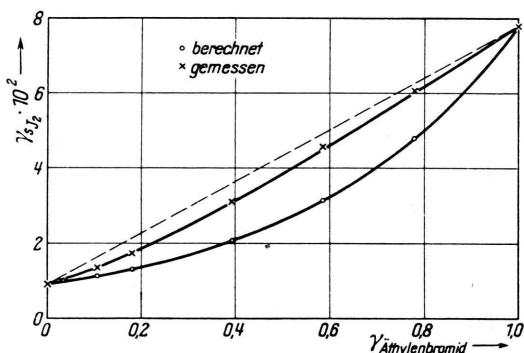


Abb. 1. Löslichkeiten von Jod in Cyclohexan-Äthylenbromid-Gemischen bei 25°C.

In Abb. 1 sind die experimentellen und nach der Mischungsregel berechneten Löslichkeiten von Jod in Gemischen von Cyclohexan-Äthylenbromid in Abhängigkeit von $\gamma_{\text{Äthylenbromid}}$ bei 25°C wiedergegeben. Die Löslichkeiten sind hier größer als berechnet, d. h. dW ist kleiner als nach der Mischungsregel. Jod löst sich demnach in der Mischung unter Aufnahme weniger Wärme, die Mischungswärme der beiden Lösungsmittel muß demnach endotherm (positiv) sein, wie es in der Regel der Fall ist, entsprechend der größeren Häufigkeit positiver Abweichungen vom Raoultschen Gesetz bei binären Flüssigkeitsgemischen.

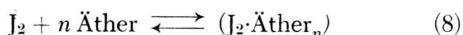
Löslichkeit in Mischungen von Cyclohexan-Methylbutyläther

Die kleinen differentiellen Lösungsentropien des Jods in braunen Lösungen (charakterisiert durch große negative Δ' -Werte in Tab. 1) bedeuten, daß das Jod in solchen Lösungen nicht in statistisch idealer Unordnung vorliegen kann. Als Ursache für das Entropiedefizit kommt entweder eine teilweise Asso-

$\gamma_{\text{Äther}}$ des Lösungsmittels	$\gamma_{\text{Äther}}$ der Lösung	$\gamma_s J_2 \cdot 10^3$	$\gamma_{(J_2 \cdot \text{Äther})} \cdot 10^3$	Dissoziationsgrad α :	$\gamma_{\text{Äther, frei}} \cdot 10^3$	$\log K + 2 (J_2 \cdot \text{Äther})$	$\log K' + 4 (J_2 \cdot \text{Äther}_2)$
0	0	7,40	0	—	—	—	—
0,0259	0,0257	9,91	2,51	0,747	23,17	0,83	0,80
0,0578	0,0570	12,78	5,38	0,579	51,67	0,85	1,17
0,1667	0,1630	22,81	15,41	0,324	147,6	0,85	1,62
0,375	0,359	42,83	35,43	0,173	323,3	0,83	—
0,691	0,642	72,60	65,2	0,102	576,4	0,82	—
0,932	0,842	97,23	89,83	0,0761	751,8	0,79	—
1,000	0,897	103,27	95,87	0,0717	801,0	0,79	—

Tab. 2. Löslichkeiten des Jods in Cyclohexan-Methylbutyläther-Gemischen bei 20° C.

ziation der Jodmoleküle (J_4 , J_6) oder eine spezifische Solvatation unter Anlagerung von Lösungsmittelmolekülen in Frage, weil die dadurch bedingte Abnahme von Rotations- oder Schwingungsfreiheitsgraden der letzteren ebenfalls in den Partialwert für die Entropie des Jods eingeht. Die Frage, ob das Jod in seinen gesättigten Lösungen zum Teil assoziiert sein könnte, ist zwar nicht eindeutig geklärt⁶, doch dürften nach den vorliegenden Messungen die Assoziationsgrade so gering sein, daß eine solche Assoziation die Lösungsentropie nicht wesentlich herabsetzen kann. Es liegt deshalb nahe, eine stöchiometrische Solvatation für das Entropiedefizit verantwortlich zu machen und etwa in den braunen Ätherlösungen ein Gleichgewicht



unter Bildung einer echten Molekülverbindung anzunehmen, die vom Massenwirkungsgesetz beherrscht wird. Da nun letzteres in seiner klassischen Form, d. h. ohne Berücksichtigung von Aktivitätskoeffizienten, nur in verdünnten Lösungen mit genügender Näherung gültig sein wird, haben wir die Löslichkeit von Jod in Cyclohexan, in dem es angenehrt reguläre Lösungen bildet, unter Zusatz geringer Mengen Äther untersucht. Unter der Annahme, daß sich die Löslichkeit des Jods in Cyclohexan durch Zusatz geringer Äthermengen praktisch nicht ändern würde, wenn Jod in Äther ebenfalls „reguläre“ Lösungen bilden würde¹³, kann man aus der tatsächlich beobachteten Löslichkeitszunahme die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (8) berechnen. Es ist dann in jedem Punkt der gegen $\gamma_{\text{Äther}}$ aufgetragenen Löslich-

keitskurve die Zunahme der Löslichkeit gegenüber der Löslichkeit in reinem Cyclohexan gleich der Menge des Jods, die in Form von $(J_2 \cdot \text{Äther})$ in der Lösung vorliegt, wenn man versuchsweise $n = 1$ setzt.

In Tab. 2 sind die Löslichkeiten $\gamma_s J_2$ von Jod in Gemischen von Cyclohexan-Methylbutyläther und die daraus berechneten Logarithmen der Dissoziationskonstanten

$$K_\gamma = \frac{\gamma_{s J_2} \gamma_{\text{Äther}}}{\gamma_{(J_2 \cdot \text{Äther})}}$$

für 20° C angegeben. In den verdünnten Lösungen ist im Mittel $K_\gamma = 7,0 \cdot 10^{-2} \pm 2\%$, während die unter Annahme einer Verbindung $(J_2 \cdot \text{Äther}_2)$ berechneten K -Werte einen starken Gang aufweisen. Daraus ist zu schließen, daß n in Gl. (8) nur den Wert 1 haben kann.

In Abb. 2 ist die Löslichkeit von Jod in diesen Gemischen bei 20° C in Abhängigkeit vom Molenbruch des Äthers dargestellt; sie nimmt praktisch linear mit $\gamma_{\text{Äther}}$ zu. Unerwarteterweise weist auch die Dissoziationskonstante K_γ über den gesamten Mischungsbereich nur einen geringfügigen Gang auf, was bedeutet, daß die Aktivitätskoeffizienten nur wenig von 1 abweichen.

Die Auffassung, daß in den ätherhaltigen Lösungen eine Molekülverbindung $(J_2 \cdot \text{Äther})$ vorliegt, die

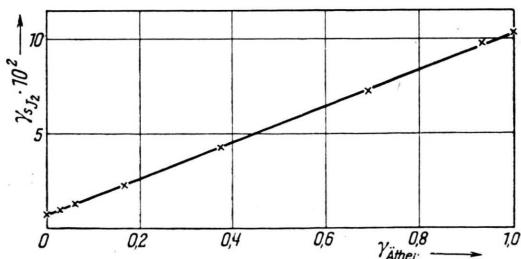


Abb. 2. Löslichkeiten von Jod in Cyclohexan-Methylbutyläther-Gemischen bei 20° C.

¹³ Daß dies tatsächlich der Fall wäre, geht aus Abb. 1 hervor. Die Löslichkeit in Cyclohexan wird durch geringe Zusätze von Äthylenbromid kaum verändert (theoretische Kurve), obwohl sich die Löslichkeiten in den reinen Komponenten um rund eine Zehnerpotenz unterscheiden.

zum Teil in die Komponenten zerfallen ist, wird nun weiterhin dadurch stark gestützt, daß die Absorptionspektren des Jods in Cyclohexan unter Zusatz verschiedener Mengen von Äther durch einen gemeinsamen isosbestischen Punkt laufen (Abb. 3), was einen eindeutigen Beweis für ein binäres chemisches Gleichgewicht zwischen zwei absorbierenden Stoffen

als das Jod selbst, so daß von einem bestimmten Molenbruch des Dioxans an J_2D als fester Bodenkörper auftritt, der sich durch Aussehen und Kristallform charakteristisch vom Jod unterscheidet (hellrote Nadeln an Stelle schwarzer Blättchen). Die Analyse dieser Kristalle, die an der Luft rasch zerfallen, ergab ungefähr das erwartete Molzahlverhältnis 1:1, die

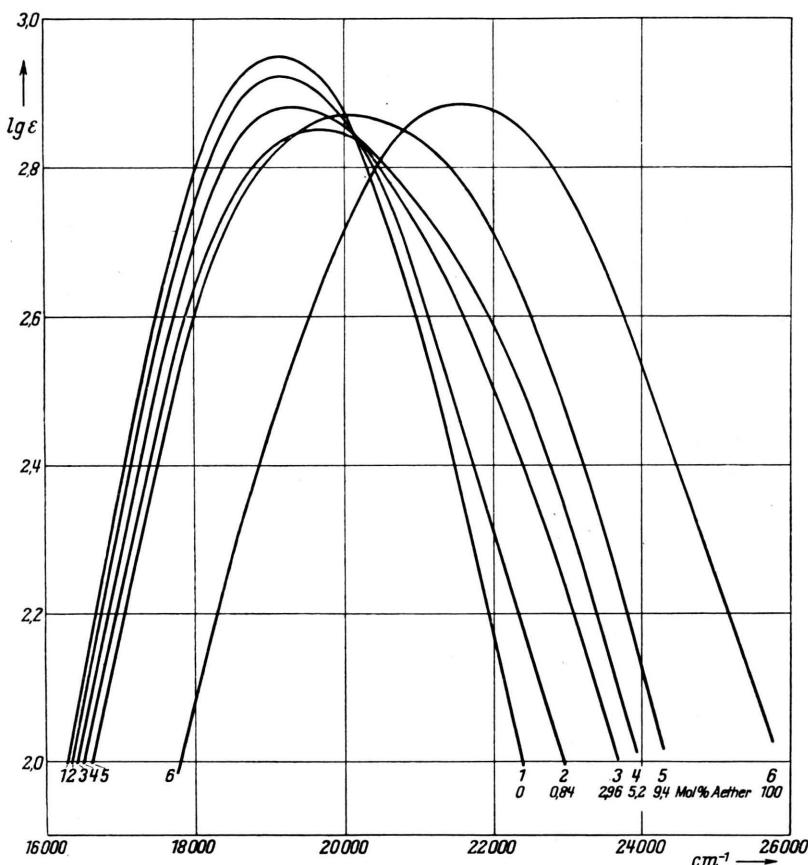


Abb. 3. Absorptionsspektrum des Jods in Cyclohexan unter Zusatz verschiedener Mengen von Methylbutyläther.

[J_2 und (J_2 -Äther)] darstellt. Erst bei hohen Ätherkonzentrationen rücken die Kurven aus dem gemeinsamen Schnittpunkt heraus, was auf zusätzliche Effekte (Einfluß der Aktivitätskoeffizienten) hindeutet, im Einklang mit dem leichten Gang der Konstanten K_{J_2} .

Löslichkeit in Mischungen von Cyclohexan-Dioxan

Ersetzt man den Methylbutyläther durch Dioxan, so bleiben die Verhältnisse durchaus ähnlich, nur wird die Löslichkeitskurve dadurch kompliziert, daß die entstehende Verbindung (J_2D) schwerer löslich ist

Verbindungsbildung läßt sich demnach in diesem Fall auch unmittelbar nachweisen¹⁴.

In Tab. 3 und Abb. 4 sind die gemessenen Löslich-

¹⁴ Bei der Analyse ergaben sich folgende Werte für das Molzahlverhältnis D/J_2 :

Aus reinem Dioxan heiß auskristallisiert: 1,27, 1,25; 1,16; 1,12; — aus gesättigter Dioxanlösung durch Verdunsten erhalten: 1,12; 1,14; — aus Cyclohexanlösung mit 10 Mol-% Dioxan heiß auskristallisiert: 1,04; — aus Cyclohexanlösung mit 5 Mol-% Dioxan durch Verdunsten erhalten: 1,12. Die etwas zu hohen Werte dürften darauf zurückzuführen sein, daß Lösungsmittel an den Kristallen haftet. Eine vollständige Trocknung derselben ist nicht möglich, weil die Verbindung schon beim Stehenlassen an der Luft rasch zerfällt.

$\gamma_{\text{Dioxan des Lösungsmittels}}$	17° C		20° C		25° C	
	$\gamma_s J_2 \cdot 10^3$	$\gamma_{\text{Dioxan des Lösungsmittels}}$	$\gamma_s J_2 \cdot 10^3$	$\gamma_{\text{Dioxan des Lösungsmittels}}$	$\gamma_s J_2 \cdot 10^3$	
0	6,58	0	7,40	0	8,92	
0,00797	7,89	0,0136	9,66	0,0138	11,12	
0,01179	8,41	0,0167	9,91	0,0207	12,65	
0,01468	8,87	0,0190	10,46	0,0318	14,22	
0,0219	9,94	0,0254	11,64	0,0319	14,19	
0,0254	10,43	0,0294	12,14	0,0349	14,80	
0,0273	10,43	0,0318	12,18	0,0390	15,66	
0,0286	10,27	0,0319	12,10	0,0393	15,72	
0,0407	8,49	0,0500	9,40	0,0431	14,75	
0,0440	7,94	0,0549	9,18	0,0490	14,11	
0,0711	7,07	0,0635	8,77	0,0790	11,97	
0,1012	6,99	0,0850	8,47	0,0915	11,65	
0,119	7,13	0,103	8,45	0,1206	11,71	
0,134	7,27	0,108	8,45	0,127	11,72	
0,144	7,42	0,130	8,79	0,185	12,98	
0,178	8,12	0,177	9,68	0,322	17,40	
0,228	9,29	0,179	9,70	0,345	18,45	
0,299	11,03	0,196	10,08	0,418	21,16	
0,337	12,03	0,239	11,19	0,489	23,45	
0,486	16,19	0,304	12,98	0,625	27,94	
0,652	20,19	0,339	14,10	0,742	30,45	
0,692	20,97	0,400	15,97	0,822	31,42	
0,860	22,59	0,600	21,82	0,921	31,09	
1,000	20,73	0,771	24,90	1,000	29,20	
		0,800	25,30			
		0,875	25,50			
		0,900	25,23			
		0,934	24,83			
		1,000	23,66			

Tab. 3. Löslichkeiten des Jods in Cyclohexan-Dioxan-Gemischen.

keiten in Cyclohexan-Dioxan-Gemischen bei 17°, 20° und 25° C wiedergegeben. Das Phasengesetz fordert bei Gegenwart zweier Bodenkörper und gegebener Temperatur einen nonvarianten Punkt, dieser kommt in einer scharfen Löslichkeitsspitze zum Ausdruck, die bei 2%, 2,5% bzw. 3% Dioxangehalt resp. liegt. Bei kleineren Dioxangehalten ist J_2 der allein beständige Bodenkörper, bei größeren Dioxangehalten (J_2D), wie auch unmittelbare Kristallisationsversuche aus den entsprechenden Lösungsmittelgemischen bestätigten. Aus dem Steilanstieg der Löslichkeit bei kleinen Dioxankonzentrationen läßt sich analog wie bei den Messungen in Cyclohexan-Äther eine weitgehend konzentrationsunabhängige Gleichgewichtskonstante

$$K_\gamma = \frac{\gamma_{J_2} \gamma_D}{\gamma_{(J_2D)}}$$

berechnen, die die Werte $3,5 \cdot 10^{-2}$ bei 17° C; $3,7 \cdot 10^{-2}$ bei 20° C und $4,3 \cdot 10^{-2}$ bei 25° C annimmt und nur um wenige Prozente schwankt.

In Tab. 4 sind die aus der Löslichkeitszunahme be-

rechneten Molenbrüche der Gleichgewichtsteilnehmer, Dissoziationsgrade und Logarithmen der Dissoziationskonstanten zusammengestellt. Man sieht, daß auch hier die unter Annahme einer Molekülverbindung (J_2D_2) berechneten K' -Werte im Gegensatz zu den K -Werten einen starken systematischen Gang zeigen, d. h. es wird wieder nur eine Verbindung im Molverhältnis 1 : 1 gebildet.

Die Löslichkeit der Molekülverbindung (J_2D), die gleich der berechneten Konzentration an J_2D am Unstetigkeitspunkt der Kurve ist, liegt tiefer als die Löslichkeit des reinen Jods. Deshalb nimmt die Gesamtlöslichkeit nach Überschreiten dieses Punktes wieder ab, da mit steigendem Dioxangehalt der Lösung die Dissoziation der Molekülverbindung und damit auch die Konzentration an freiem Jod sinkt, während die Konzentration an J_2D konstant bleibt (Tab. 4). Daß anschließend die Gesamtlöslichkeit wieder anwächst, dürfte auf eine weitere, vermutlich nicht stöchiometrische Solvatation der J_2D -Moleküle durch überschüssiges Dioxan zurückzuführen sein, wie aus der Zunahme der K - bzw. K' -Werte mit

$\gamma_{\text{Dioxan}} \text{ der Lösung} \cdot 10^3$	$\gamma_{\text{sJ}_2} \cdot 10^3$	$\gamma_{(\text{J}_2\text{D})} \cdot 10^3$	$\gamma_{\text{J}_2} \cdot 10^3$	α	$\gamma_{\text{D frei}} \cdot 10^3$	$\log K + 2$ (J_2D)	$\log K' + 4$ (J_2D_2)
17°C							
0	6,58	—	6,58	—	—	—	—
7,91	7,89	1,31	6,58	0,834	6,60	0,520	0,148
11,69	8,41	1,83	6,58	0,782	9,86	0,549	0,365
14,54	8,87	2,29	6,58	0,742	12,25	0,546	0,455
21,60	9,94	3,36	6,58	0,662	18,3	0,554	0,464
25,19	10,43	3,85	6,58	0,631	21,34	0,562	0,718
[26,24]	10,61	4,03	6,58	0,620	22,21	0,559	0,732] extrap.
27,01	10,43	4,03	6,57	0,631	22,98	0,574	
28,28	10,27	4,03	6,24	0,608	24,25	0,559	
40,37	8,49	4,03	4,46	0,525	36,34	0,604	
43,59	7,94	4,03	3,91	0,492	39,56	0,584	
70,64	7,07	4,03	3,04	0,430	66,61	0,701	
101,2	6,99	4,03	2,96	0,423	97,2	0,854	
20°C							
0	7,40	—	7,40	—	—	—	—
13,54	9,66	2,26	7,40	0,766	11,28	0,567	0,427
18,80	10,47	3,07	7,40	0,707	15,73	0,579	0,588
25,10	11,64	4,24	7,40	0,635	20,86	0,561	0,683
29,07	12,14	4,74	7,40	0,609	24,33	0,579	0,777
[29,67]	12,28	4,88	7,40	0,602	24,79	0,575]
31,41	12,18	4,88	7,30	0,599	26,53	0,599	
54,4	9,20	4,88	4,32	0,469	69,46	0,789	
84,26	8,47	4,88	3,59	0,424	79,38	0,766	
107,1	8,45	4,88	3,57	0,422	102,2	0,874	
25°C							
0	8,92	—	8,92	—	—	—	—
13,65	11,12	2,20	8,92	0,802	11,45	0,667	0,540
20,42	12,65	3,73	8,92	0,705	16,69	0,601	0,604
31,34	14,23	5,31	8,92	0,627	26,03	0,641	0,858
31,44	14,19	5,27	8,92	0,629	26,17	0,643	0,869
34,38	14,80	5,88	8,92	0,603	28,50	0,636	0,890
38,47	15,65	6,73	8,92	0,570	31,74	0,624	0,919
38,77	15,73	6,81	8,92	0,567	31,96	0,622	0,918
[39,0]	15,76	6,84	8,92	0,566	32,16	0,623]
42,46	14,75	6,84	7,91	0,536	35,62	0,615	
48,33	14,11	6,84	7,27	0,515	41,49	0,644	
77,96	11,97	6,84	5,13	0,428	71,12	0,727	
90,39	11,65	6,84	4,81	0,413	83,55	0,769	

Tab. 4. Dissoziationskonstanten der Verbindung (J_2D) in Cyclohexan-Dioxan-Gemischen bei kleinem γ_{D} .

wachsendem γ_{D} zu entnehmen ist. In Übereinstimmung damit rücken die Absorptionsspektren des Jods in Cyclohexan-Dioxan-Gemischen bei höheren γ_{D} -Werten aus dem gemeinsamen isosbestischen Punkt heraus (Abb. 5). Daß die Löslichkeit schließlich bei $\gamma_{\text{D}} \sim 0,85$ wieder ein flaches Maximum durchläuft, kann man auf die Ausbildung einer besonders günstigen Solvathülle unter Beteiligung von Dioxan- und Cyclohexanmolekülen zurückführen, wobei auch sterische Effekte eine Rolle spielen dürften.

¹⁵ Die Bildungswärme der Verbindung Jod-Äthyläther in CCl_4 wurde von J. Gróh (Z. anorg. allg. Chem. **162**, 287 [1927]) aus Löslichkeitsmessungen zu $-3,8 \text{ kcal/Mol}$, die vom Jod-Äthylacetat von J. H. Hildebrand u. B. L. Glascock (J. Amer. chem. Soc. **31**, 26 [1909]) aus Gefrierpunktmessungen zu $-3,0 \text{ kcal/Mol}$ bestimmt.

Aus der Temperaturabhängigkeit von K_{γ} ergibt sich die exotherme Bildungswärme A der Molekülverbindung (J_2D) in der Lösung zu $-4,3 \pm 0,8 \text{ kcal/Mol}$ ¹⁵. A enthält natürlich auch die Differenz der (differentiellen) Solvationswärmen von J_2 und (J_2D) . Bezeichnet man letztere mit h_{J_2} bzw. $h_{(\text{J}_2\text{D})}$ und die Bildungswärme der gasförmigen Verbindung mit $B_{(\text{J}_2\text{D})}$, so gilt

$$A = B_{(\text{J}_2\text{D})} - h_{\text{J}_2} + h_{(\text{J}_2\text{D})}. \quad (9)$$

Am Knickpunkt der Löslichkeitskurve ist die gesättigte Lösung mit beiden Bodenkörpern im Gleichgewicht. Die differentielle letzte molare Lösungswärme des Jods setzt sich additiv zusammen aus Schmelzwärme, differentieller Solvationswärme von

α Molen Jod und $(1-\alpha)$ Molen (J_2D) , Bildungswärmen von $(1-\alpha)$ Molen (J_2D) :

$$dW_{J_2} = L_{J_2} + \alpha h_{J_2} + (1-\alpha) B_{(J_2D)} + (1-\alpha) h_{(J_2D)}. \quad (10)$$

Entsprechend gilt für den Bodenkörper (J_2D) :

$$dW_{(J_2D)} = L_{(J_2D)} + \alpha h_{J_2} - \alpha B_{(J_2D)} + (1-\alpha) h_{(J_2D)}, \quad (11)$$

da in diesem Fall α Mole der Verbindung zerfallen.

Die differentiellen letzten Lösungswärmen dW lassen sich nach Gl. (6a) näherungsweise aus der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeiten (bei 17 und $25^\circ C$) berechnen. Sie sind in Tab. 5 in Abhängigkeit von γ_D angegeben und besitzen im allgemeinen eine Genauigkeit von etwa ± 1 bis 2%.

Trotzdem ist die aus diesen dW -Werten ermittelte Differenz ΔdW in Gl. (12) wesentlich ungenauer, weil die Größe des Sprunges der Lösungswärme am Un-

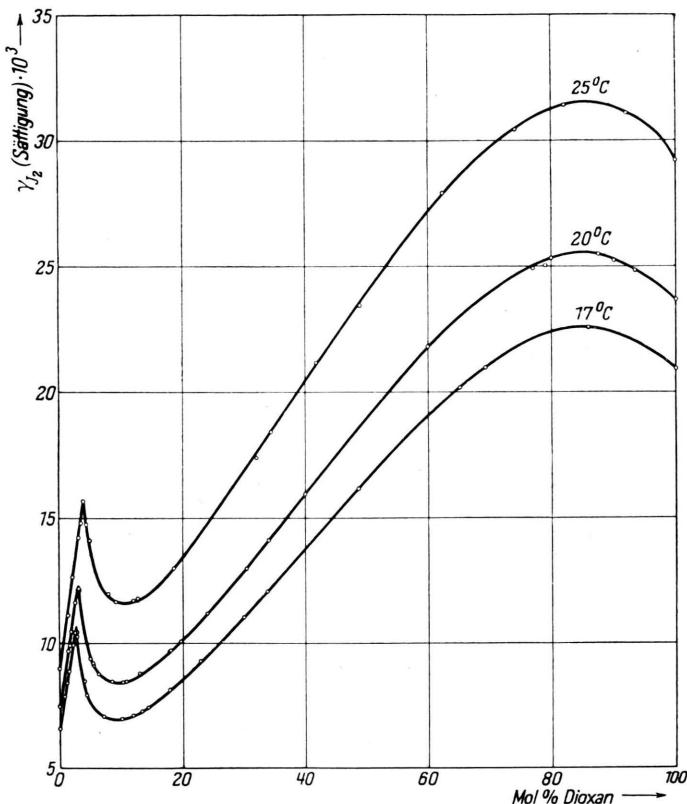


Abb. 4. Löslichkeiten von Jod in Cyclohexan-Dioxan-Gemischen bei 17° , 20° und $25^\circ C$.

Aus (10) und (11) ergibt sich für die Differenz der differentiellen letzten molaren Lösungswärmen

$$dW_{(J_2D)} - dW_{J_2} \equiv \Delta dW = L_{(J_2D)} - L_{J_2} - B_{(J_2D)}, \quad (12)$$

oder, indem man den Wert für $B_{(J_2D)}$ aus (9) einsetzt

$$\Delta dW + A = (L + h)_{(J_2D)} - (L + h)_{J_2}. \quad (13)$$

Auf der rechten Seite steht die Differenz der differentiellen letzten molaren Lösungswärmen von (J_2D) und J_2 für den Fall, daß keine Dissoziation bzw. keine Bildung der Molekülverbindung eintreten würde.

stetigkeitspunkt stark vom exakten Verlauf der steil abfallenden Löslichkeitskurve rechts von der Spitze abhängt, wie man leicht aus Abb. 4 entnimmt. Nun ist aber gerade in diesem Gebiet der Molenbruch des Dioxans nicht sehr genau definiert, weil ein (zwar geringer) nicht erfaßbarer Anteil des eingewogenen Dioxans zur oberflächlichen Umwandlung der festen Jodphase in (J_2D) verbraucht wird (vgl. experiment. Teil). Aus diesem Grund ist hier der Verlauf der Löslichkeitskurve trotz der erreichten Genauigkeit der Löslichkeitsbestimmung unsicher, was sich entsprechend auf die Genauigkeit des dW - und speziell des ΔdW -Wertes auswirkt. Nach Tab. 5 ergibt sich

Δ^dW zu 9,0 kcal, ein Wert, der auf etwa 10% sicher sein dürfte. Mit $\Delta = -4,3$ kcal ergibt sich somit nach (13)

$$(L + h)_{(J_2D)} - (L + h)_{J_2} = 4,7 \text{ kcal} \quad (14)$$

Macht man weiter die Annahme, daß die Solvationswärmen von (J_2D) und J_2 innerhalb der genannten

halb bei der Zusammensetzung der Löslichkeits spitze ebenso wie Δ^dW einen Sprung. Aus beiden Größen ergibt sich schließlich nach der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung auch die differentielle Lösungsentropie ΔS , deren mit T multiplizierten Werte ebenfalls in Tab. 5 aufgeführt sind. Δ^dW , $RT \ln a$ und $T \Delta S$ sind ferner in Abb. 6 als Funktion von γ_D dargestellt.

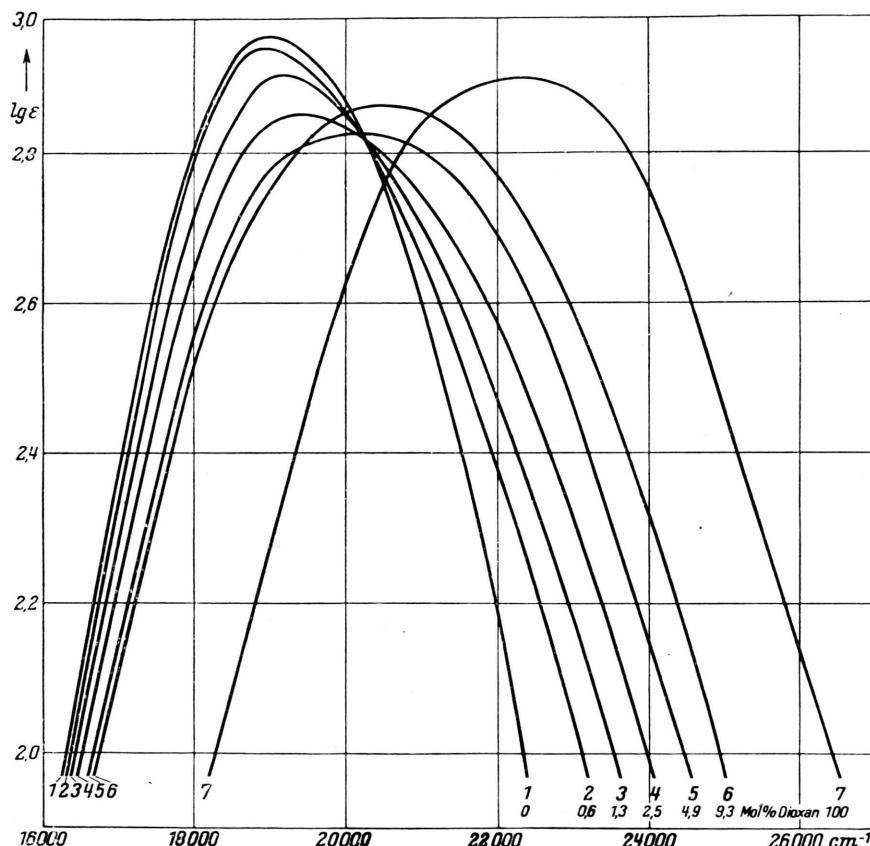


Abb. 5. Absorptionsspektrum des Jods in Cyclohexan unter Zusatz verschiedener Mengen von Dioxan.

Ungenauigkeit von Δ^dW gleich sind, so daß nach (9) $\Delta \sim B_{(J_2D)}$, so folgt aus (14) mit $L_{J_2} = 3,7$ kcal (vgl. S. 546): $L_{J_2D} \approx 8,0$ kcal. Danach ist die Schmelzwärme der Verbindung etwa doppelt so groß wie die Schmelzwärme des reinen Jods.

Aus der so näherungsweise abgeleiteten Schmelzwärme der Verbindung ergibt sich nach Gl. (4) die ideale Löslichkeit der Verbindung und damit auch die Aktivität $a_{s(J_2D)}$. In Tab. 5 sind die so ermittelten freien Lösungsenthalpien $RT \ln a$ für 20°C ebenfalls angegeben. Sie sind natürlich so lange unabhängig von der Zusammensetzung des Lösungsmittels, wie der gleiche Bodenkörper vorliegt, und erleiden des-

Der Sprung in $RT \ln a$ und $T \Delta S$ bei der Zusammensetzung der Löslichkeitsspitze, der sich auch in der Lösungswärme wiederfindet, entspricht dem Auftreten des neuen Bodenkörpers (J_2D) . Daß die Reaktionsentropie hier so viel größer ist, beruht auf der teilweisen Dissoziation der Verbindung in der Lösung, die natürlich eine Zunahme des Unordnungsgrades bedeutet. Mit zunehmendem Dioxangehalt der Lösung und entsprechend abnehmendem Dissoziationsgrad α muß deshalb die Reaktionsentropie wieder abnehmen, wie dies auch der Fall ist. Dem flachen Maximum der Löslichkeit bei $\gamma_D \approx 0,85$ entspricht auch ein Minimum des Temperaturkoeffizienten und

$\gamma_{\text{Dioxan}}^{\text{des Lösungsmittels}}$	$\gamma_s J_2 \cdot 10^3$ 20°C	$RT \ln a J_2$ kcal 20°C	dW kcal (17—25° C)	$T \Delta S$ kcal 20°C
0	7,40	— 0,91	6,54	7,45
0,01	9,08	— 0,91	5,64	6,55
0,02	10,76	— 0,91	5,38	6,29
0,039	10,65	— 0,91	4,64 extrap.	5,55
		$RT \ln a (J_2 \text{D})$		
0,04	10,52	— 1,35	13,56	14,91
0,05	9,40	— 1,35	12,88	14,23
0,06	8,89	— 1,35	11,84	13,19
0,08	8,52	— 1,35	11,35	12,70
0,10	8,43	— 1,35	10,96	12,31
0,20	10,18	— 1,35	9,54	10,89
0,25	11,48	— 1,35	9,87	10,72
0,30	12,89	— 1,35	9,05	10,40
0,40	15,96	— 1,35	8,53	9,88
0,50	18,97	— 1,35	7,95	9,30
0,60	21,80	— 1,35	7,66	9,01
0,70	23,93	— 1,35	7,31	8,66
0,80	25,32	— 1,35	7,16	8,51
0,85	25,55	— 1,35	7,12	8,47
0,90	25,27	— 1,35	7,21	8,56
1,00	23,66	— 1,35	7,36	8,71

Tab. 5. Thermodynamische Reaktionseffekte bei der Lösung von Jod in Cyclohexan-Dioxan-Gemischen.

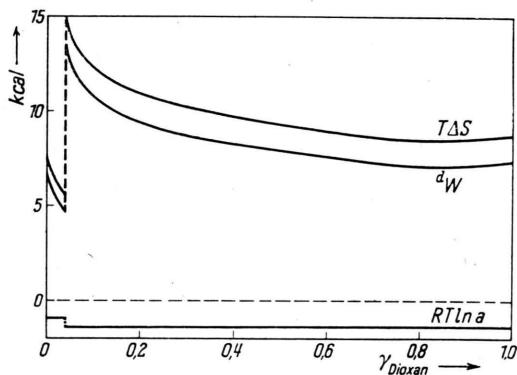


Abb. 6. Differentielle Lösungsentropie, differentielle Lösungswärme und freie Lösungsenthalpie des Jods in Cyclohexan-Dioxan-Gemischen.

damit auch ein flaches Minimum in der dW - und der $T \Delta S$ -Kurve. Das bedeutet im Einklang mit der oben erwähnten Deutung, daß das System bei dieser Zusammensetzung einen bevorzugten Ordnungszustand besitzt.

Diskussion

Die mitgeteilten Messungen zeigen, daß sich mit Hilfe der Löslichkeiten und ihrer Temperaturabhängigkeit die thermodynamischen Eigenschaften solcher ternären Gemische vollständig übersehen lassen. Die weitere Frage nach der Bindungsart der entstehenden Molekülverbindungen läßt sich nur auf Grund zu-

sätzlicher Messungen über ihr physikalisches Verhalten diskutieren. Solche Messungen liegen zum Teil schon vor, wenn auch in anderen Lösungsmitteln, in denen man jedoch ebenfalls die Bildung solcher stöchiometrischer Solvate vermuten kann. Nach Williams¹⁶ besitzt das Jodmolekül in Benzol und CS_2 gelöst ein Dipolmoment von $1,2 \cdot 10^{-18}$ e.E., obwohl das gasförmige Molekül kein elektrisches Moment besitzt. Neuere Messungen¹⁷ in Benzol, Dioxan und *p*-Xylol haben dieses Ergebnis bestätigt [$\mu_{J_2} = 1,3$ D (Debye) in Dioxan]. Nach eigenen vorläufigen Messungen, über die später berichtet werden soll, ergab sich $\mu_{J_2} = 1,27$ D in Dioxan. Unter der naheliegenden Annahme, daß dieses Dipolmoment nicht dem freien Jod, sondern der Molekülverbindung zuzuschreiben ist, daß also die gemessene Molekül-Polarisation auf den undissoziierten Anteil zu beziehen ist, würden die Dipolmomente noch erheblich höher ausfallen. Das bedeutet offenbar, daß das Jodmolekül in diesen Verbindungen außerordentlich stark polarisiert ist. Notwendig dazu ist ein Lösungsmittel mit elektronenliefernden Eigenschaften, wie es bei Benzol oder Äthern der Fall ist. Bei Pyridin als Lösungsmittel ist dieser Effekt so stark, daß ein negatives Jodion aus der Verbindung abgespalten

¹⁶ J. W. Williams, Physik. Z. **29**, 174 [1928].

¹⁷ F. Fairbrother, Nature [London] **160**, 87 [1947]; J. chem. Soc. [London] **1948**, 1051.

werden kann, so daß ein solvatisiertes Jodkation existenzfähig wird. Tatsächlich besitzt eine mit Jod gesättigte Pyridinlösung eine spezifische elektrische Leitfähigkeit von $\alpha = 1,14 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$ ¹⁸. Auch eine Reihe von Jodpyridiniumsalzen, in denen das Jod als Kation auftritt, ist bekannt¹⁹ (z. B. $J \cdot Pyr_2ClO_4$, $J \cdot PyrNO_3$ usw.). Auch die Lösungswärme des Jods in Pyridin ist negativ²⁰ (exotherm), im Gegensatz zu allen übrigen Lösungsmitteln.

Experimentelles

Chemikalien

Reinstes Jod p. a. mit Garantieschein der Firma Merck wurde vor der Verwendung mindestens 14 Tage im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt. Cyclohexan

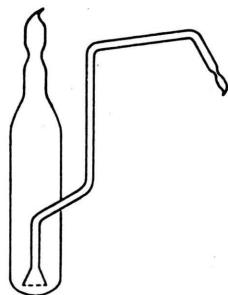


Abb. 7. Löslichkeitsgefäß.

wurde 10-mal mit rauch. Schwefelsäure geschüttelt, mit NaOH und Wasser gewaschen und zweimal über Natrium abdestilliert. Das Absorptionsspektrum wies keine Andeutung von Benzolbanden mehr auf.

Reines Dioxan und Methylbutyläther wurden mehrfach über Natrium abdestilliert.

Vorgereinigtes Äthylenbromid wurde erst mit $MgClO_4$, dann mit P_2O_5 geschüttelt, abfiltriert und fraktioniert destilliert. Alle verwendeten Lösungsmittel waren optisch rein und wurden unmittelbar vor der Verwendung in einer Umlaufdestillationsapparatur nach Mecke und Schupp²¹ über Natrium bzw. P_2O_5 beim Äthylenbromid einige Stunden getrocknet.

Analytische Jodbestimmung

Die Titration des Jods mit Thiosulfat und Stärke als Indikator läßt sich auch in organischen, mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeiten durchführen. Wichtig bei der Titration ist, daß die wäßrige Phase immer einen Überschuß von einigen Prozenten an KJ enthält und schwach sauer ist ($\sim 10^{-3} \cdot n$. H_2SO_4). Dadurch wird die Zer-

setzung des Jods durch das Wasser verhindert²². Außerdem ändert sich dadurch das Verteilungsgleichgewicht des Jods zugunsten der wäßrigen Phase. Zu hohe Säurekonzentration ist zu vermeiden, weil dann zu viel Thiosulfat verbraucht wird²³. Die Thiosulfatlösungen wurden durch ein Körnchen Thymol gegen die Einwirkung von Mikroorganismen²⁴ stabilisiert; der Titer bleibt dann über Wochen unverändert. Die Titration erfolgte mit einer Wägebürette; eine Genauigkeit von 0,05% kann leicht erreicht werden.

Löslichkeitsbestimmungen

Das Lösungsmittelgemisch wurde mit überschüssigem Jod zusammen in ein Schüttelgefäß (Abb. 7) eingeschmolzen und im Thermostaten 36 Std. geschüttelt. Durch eine eingeschmolzene Glasfritte kann die gesättigte Lösung herausgedrückt werden, ohne daß das Gefäß aus dem Thermostaten genommen werden muß. Aus jedem Gefäß wurden zwei Portionen übergedrückt, getrennt gewogen und sofort titriert. Da Jod gegen kleinste Feuchtigkeitsspuren empfindlich ist, wurden die Gefäße vor jeder Füllung an der Hochvakuumpumpe ausgeheizt. Die Reproduzierbarkeit der Löslichkeitsbestimmungen beträgt auf diese Weise $\pm 0,2\%$.

Die beiden Lösungsmittelanteile wurden eingewogen. Da jedoch nachträglich etwas Dioxan zur Umwandlung der überschüssigen festen Phase verbraucht wird, stimmt der aus der Einwaage berechnete Molenbruch bei kleinen Dioxankonzentrationen nicht sehr genau. Offenbar findet jedoch diese Umwandlung nur oberflächlich und nur sehr langsam statt, denn nach 3-wöchigem Stehen in reinem Dioxan hatten sich, wie ein Versuch zeigte, nur $\sim 30\%$ des festen Jods in die Molekülverbindung umgewandelt. Die Änderung der Dioxankonzentration bei 36-stdg. Schütteln dürfte deshalb keine große Rolle spielen, wofür auch die Reproduzierbarkeit der Löslichkeitskurven ein Beweis ist. Eine gewisse Unsicherheit dürfte durch diese Fehlerquelle nur im Gebiet des steilen Löslichkeitsabfalls rechts vom Unstetigkeitspunkt entstehen (vgl. S. 552).

Aufnahme der Absorptionsspektren

Für die spektrographischen Aufnahmen standen ein Zeiß-Gitterspektrograph, Scheibesektor, Baly-Rohre, eine Wolframpunktlichtlampe als Lichtquelle und ein lichtelektrischer Plattenmeßapparat zum Aufsuchen der Stellen gleicher Schwärzung zur Verfügung. Auf Temperaturkonstanz während der Aufnahmen wurde besonders geachtet.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft sind wir für die Überlassung des Zeiß-Spektrographen zu großem Dank verpflichtet. Reines Dioxan wurde uns von Hrn. Dir. Dr. Reppe, Ludwigshafen, reines Cyclohexan von Hrn. Dr. Hamann, Ürdingen, reiner Methylbutyläther von Hrn. Dr. Franke, Hüls, in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

¹⁸ J. H. Mathews, J. physic. Chem. **9**, 650 [1905].
¹⁹ H. Carlssohn, Z. angew. Chem. **45**, 580 [1932]; **46**, 747 [1933].

²⁰ P. Waintig, Z. physik. Chem. **68**, 513 [1910].
²¹ R. Mecke u. R. Schupp, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **51**, 40 [1948].

²² S. Popoff u. J. L. Whitman, J. Amer. chem. Soc. **47**, 2259 [1925].

²³ A. Vosburgh, J. Amer. chem. Soc. **44**, 2120 [1922].

²⁴ F. O. Rice, M. Kilpatrick u. W. Lemkin, J. Amer. chem. Soc. **45**, 1361 [1923].