A. Stock. Ueber die verschiedenfarbigen Lösungen des Jods.

In der Sitzung mitgetheilt von E. Beckmann.

Ueber die verschieden gefärbten Jodlösungen haben vor einiger Zeit H. Gautier und G. Charpy in einer Mitteilung „Ueber den Zustand des Jods in Lösungen“ [1]) die Ansicht ausgesprochen, dass die Verschiedenheit der Färbung ihren Grund in der verschiedenen Molekulargrösse des gelösten Jods habe. Braune Lösungen enthalten nach ihnen das Molekül J_4, violette das Molekül J_2, rote Lösungen zeigen einen dazwischen liegenden Wert. Als Beleg hierfür geben sie folgende Zahlen.

Lösungsmittel	Farbe	Molekül	
Aether	braun	507	$J_4 = 508$
Acetophenon	braun	484	
Benzol	rot	341	$J_3 = 381$
Schwefelkohlenstoff	violett	303	$J_2 = 254$.

Die Werte für Aether und Schwefelkohlenstoff sind von M. Loeb, [2]) übernommen, diejenigen für Acetophenon und Benzol von Gautier und Charpy ermittelt worden. Auch in p-Xylol und Aethylenbromid haben sie das Molekül des Jods bestimmt, doch bemerken sie nur, dass dasselbe dem in Benzol gefundenen nahestehe, ohne Zahlen zu geben.

Da nun Prof. Beckmann [3]) das Molekulargewicht des Jods in Aether sowohl, wie auch in Schwefelkohlenstoff nach seiner Siedemethode J_2 entsprechend gefunden hatte, unternahm ich auf seine Veranlassung eine Wiederholung der von Gautier und Charpy mitgeteilten Bestimmungen und fügte denselben neue in Chloroform und Naphtalin hinzu.

---

1) Compt. rend. T. 110. 189.

2) Zeitschrift für phys. Chemie 2, 606.

3) Zeitschrift für phys. Chemie 5, 78.

Die Resultate sind folgende:[1])

Lösungsmittel: Acetophenon (Gefriermethode). Farbe: braun.

Gew. d. Jods in 100 g. Lösungsm.	Erniedrigung des Gefrierpunkts	Konstante	Molekül.
3,71	0,415	60	536
4,71	0,935	60	306
7,25	1,891	60	230

Das Acetophenon des Handels[2]) zeigt sich selbst in seiner reinsten Form für eine Molekulargewichtsbestimmung des darin gelösten Jods wenig geeignet. Die ersten geringen Mengen zugefügten Jods gaben eine relativ sehr geringe Erniedrigung, was möglicherweise darauf zurückzuführen ist, dass das Jod mit einer vorhandenen Beimischung sich zusammenlagert. Unter diesen Umständen darf auch den bei höheren Konzentrationen erhaltenen Werten keine entscheidende Bedeutung beigemessen werden, zumal die Erstarrungspunkte sich weniger konstant als bei andern Lösungsmitteln ergaben.

Nach der mitgeteilten Tabelle scheinen die Molekularwerte mit erhöhter Konzentration abzunehmen. Um zu ermitteln, ob dies durch Bildung von Jodwasserstoff infolge einer substituierenden Wirkung des Jods veranlasst sei, wurde am Ende des Versuchs, nach Entfernung des freien Jods vermittels reinen Quecksilbers, auf Jodwasserstoff besonders geprüft. Die Menge desselben ergab sich aber so gering, dass die dadurch bewirkte Erniedrigung nur 0,01° betragen haben konnte.

---

1) Bei den Konzentrationen und den Gefrierpunktserniedrigungen der folgenden Tabelle ist immer die vorhergehende Lösung als Ausgangspunkt genommen. Die Erstarrungspunkte waren nicht ganz konstant.

2) Acetophenon zeigte auch dann einen mit den Versuchsbedingungen recht veränderlichen Erstarrungspunkt, nachdem es durch Ausfrierenlassen und Wiederschmelzen der Krystalle möglichst gereinigt war. Herr Dr. Bannow von der Firma C. A. F. Kahlbaum in Berlin gewann das hier verwendete Präparat aus 8 Kilogr. Material durch fünfmalige Wiederholung dieser Operation.

Lösungsmittel: Benzol (Gefriermethode). Farbe: rot.

Gew. d. Jods in 100 g. Lösungsm.	Erniedrigung des Gefrierpunktes	Konstante	Molekül.
0,914	0,129	50	347
2,24	0,313	„	351
4,27	0,601	„	348

Die Werte stimmen mit denen von Gautier und Charpy überein und deuten auf Moleküle, deren Grösse zwischen J_2 und J_3 liegt.

Lösungsmittel: Benzol (Siedemethode). Farbe: rot, jedoch violetter als in der Kälte.

Gew. d. Jods in 100 g. Lösungsm.	Erhöhung d. Siedepunktes		Konstante	Molekül	
	gefunden	corr.		gefunden	corr.
1,804	0,139	0,180	26,7	347	268
3,11	0,231	0,317	„	360	262
5,08	0,405	0,574	„	335	237

Die Uebereinstimmung der gefundenen Werte zwischen Gefrier- und Siedemethode scheint auf den ersten Blick eine vollkommene zu sein; sie verschwindet aber nach Anbringung folgender Korrektur.

Da das Jod bei der Siedetemperatur des Benzols bereits einen merklichen Dampfdruck besitzt, welcher der Dampfspannungsverminderung des Lösungsmittels entgegen wirkt, so müssen die Erhöhungen des Siedepunkts zu gering und die Molekulargewichte zu gross gefunden werden. Um hierfür eine Korrektur anzubringen, kann man folgendermassen verfahren.

Eine Jodlösung von bekanntem Gehalt wird destilliert und das Destillat in mehreren Fraktionen aufgefangen. Aus der Konzentration dieser sowie dem Gewicht der Fraktionen, lässt sich die jeweilige Konzentration im Fraktionierkolben zu Anfang und zu Ende einer jeden Fraktion berechnen.

Aus folgender Zusammenstellung wird die Konzentrationsänderung des Destillats und damit auch die des Dampfes mit der Konzentration der siedenden Lösung ersichtlich. Die Konzentrationen sind immer in Gewichtsteilen Jod auf 100 Gewichtsteile Lösungsmittel angegeben.

Fraktion	I	II	III	IV	V	VI	VII
Konzentration der Fraktion = C_1	0,242	0,295	0,409	0,495	0,662	0,965	1,448
Anfangskonzentr. der sied. Lösung	1,14	1,3	1,54	1,83	2,19	2,82	3,62
Endkonzentration der sied. Lösungen	1,3	1,54	1,83	2,19	2,82	3,62	5,24
Mittel = C_2	1,22	1,42	1,68	2,01	2,51	3,22	4,43
$\frac{C_1}{C_2}$	0,20	0,21	0,24	0,25	0,26	0,30	0,33

Um für solche Werte von C_2, die nicht in der Tabelle enthalten sind, C_1 zu finden, kann man angenähert annehmen, dass das Verhältnis $\frac{C_1}{C_2}$ sich zwischen zwei der obigen Werte proportional mit C_2 ändert. Ist nun die Konzentration einer Fraktion gleich C, so enthielt der Dampf, durch dessen Kondensation sie entstand, ebenfalls Cg Jod auf 100 g Benzol, oder, weil das Molekulargewicht des dampfförmigen Jods gleich 254 ist, $\frac{C}{254}$ Moleküle Jod auf $\frac{100}{78}$ Moleküle Benzol. Da nun in Gasgemischen die Partialdrucke der Komponenten im Verhältnis der Anzahl der Moleküle in demselben Volum stehen, so erhält man, wenn p_1 den Druck des Joddampfes, p_2 den des Benzoldampfes bezeichnet,

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{78\ C}{254 \cdot 100}.$$

Beim Siedepunkt des Benzols kann man, wegen der geringen Grösse von p_1, p_2 gleich 760 mm setzen; p_1 ist dann gleich $\frac{78 \cdot 760}{254 \cdot 100}$, C.

Einer Temperaturänderung von 5° entspricht bei der Siedetemperatur des Benzols eine Aenderung des Dampfdruckes von 123 mm,[1]) die Druckänderung p ist also von einer Temperaturänderung von $\frac{5 \cdot 78 \cdot 760}{123 \cdot 254 \cdot 100}$ C = 0,09487 C begleitet. Um so

1) Landolt und Börnstein physik. chem. Tabellen.

viel wird also die Erhöhung des Siedepunktes zu gering ausfallen, und man erhält den korrigierten Wert, wenn man diese Grösse zu der beobachteten Erhöhung addiert. Bei Benutzung dieser Werte der Siedepunkterhöhung erhält man die korrigierten Molekulargewichte, die oben in der zweiten Spalte eingetragen sind.

Nach dieser Korrcktur werden die in siedendem Benzol erhaltenen Molekulargrössen bis zum normalen Wert von J_2 herabgedrückt und ergeben sich also erheblich niedriger als in Benzol bei Gefriertemperatur.

Lösungsmittel: Chloroform (Siedemethode) Farbe: violett.

Gewicht des Jods in 100 g Lösungsmittel	Erhöhung des Siedepunktes beobachtet	corr.	Konstante	Moleküle beobachtet	corr.
0,800	0,090	0,115	36,6	325	255
1,67	0,200	0,251	„	306	244
2,24	0,272	0,341	„	301	240
3,53	0,403	0,512	„	321	252
4,22	0,490	0,621	„	316	249
5,26	0,610	0,772	„	316	249

Tabelle zur Korrektur der Molekulargewichte in Chloroform nach der Siedemethode.

Fraktion	I	II	III	IV	V
Konzentration der Fraktion = C_1	0,203	0,283	0,370	0,506	0,722
Anfangskonzentr. der sied. Lösungen	0,918	1,07	1,29	1,75	2,43
Endkonzentration der sied. Lösungen	1,07	1,29	1,75	2,43	4,03
Mittel = C_2	0,99	1,18	1,52	2,09	3,23
C_1/C_2.	0,21	0,24	0,24	0,24	0,22

Auch hier muss an den gefundenen Werten dieselbe Korrektur wie bei siedendem Benzol angebracht werden. Es gelten hierfür dieselben Betrachtungen wie oben, man hat nur nöthig in der Formel für die Temperaturänderung anstatt des Molekulargewichts des Benzols = 78 das des Chloroforms = 120 und statt der Druckänderung von 123 mm bei 5° Temperaturänderung die von

134 mm[1]) einzusetzen. Die Temperaturänderung ergiebt sich zu 0,134 C, wobei C wie oben die Konzentration des Dampfes bedeutet.

Letztere Grösse ist hier sehr einfach zu finden, da, wie vorstehende Zusammenstellung zeigt, das Verhältnis $\frac{C_1}{C_2}$ konstant gleich 0,23 ist, für C_1 also 0,23 C_2 einzusetzen ist, wobei C_2 die Konzentration der siedenden Lösung bezeichnet. Der Wert der Temperaturänderung nimmt dann die Form $0{,}23 \cdot 0{,}134\ C_2 = 0{,}03082\ C_2$ an. Durch Addition dieser Grösse zu der beobachteten Siedepunktserhöhung und Benützung dieser Werte bei der Berechnung der Molekulargewichte erhält man wieder die in der zweiten Spalte aufgeführten korrigierten Werte. Die in siedendem Chloroform gefundenen Werte stimmen nach den Korrektur wieder auf J_2.

Lösungsmittel: Naphtalin (Gefriermethode) Farbe: braun-rot.

Gew. des Jods in 100 g Lösungsm.	Erniedrigung des Erstarrungspunktes	Konstante	Molekül
1,33	0,385	70	242
1,9	0,550	70	242
3,52	0,980	70	251

Ueber das Molekül des Jods in Naphtalin liegen Beobachtungen von Hertz[2]) vor, der es ebenfalls J_2 entsprechend gefunden hat.

Lösungsmittel: Aethylenbromid (Gefriermethode) Farbe: rot.

Gew. des Jods in 100 g Lösungsm.	Erniedrigung des Erstarrungspunktes	Konstante	Molekül
0,329	0,175	120	225
0,792	0,391	„	243
1,47	0,685	„	258
2,26	1,055	„	257

Lösungsmittel: p-Xylol (Gefriermethode) Farbe: rot.

Gew. des Jods in 100 g Lösungsm.	Erniedrigung des Erstarrungspunktes	Konstante	Molekül
1,17	0,199	43	253
2,21	0,372	43	255
4,345	0,718	43	260

1) Landolt und Börnstein, Physikal. chem. Tabellen.
2) Zeitschrift für physikal. Chemie 6, 358.

Die Konstante des p-Xylols wurde mittelst Phenylbenzoats bestimmt. Man sieht, dass die Molekulargrösse des Jods in Aethylenbromid und p-Xylol der Formel J_2 entspricht, während Gautier und Charpy eine Uebereinstimmung mit den grösseren Werten in Benzol beobachtet zu haben angeben.

Alle Lösungsmittel, die eine zuverlässige Bestimmung des Jodmoleküls gestatten, ergeben also mit Ausnahme des Benzols beim Gefrieren Werte, die auf das Molekül J_2 hinweisen. Das anomale Verhalten des Benzols ist um so auffallender als andere Kohlenwasserstoffe z. B. Naphtalin und p-Xylol normale Werte ergeben. Eine Ausscheidung von Jod beim Gefrieren, welche die Ursache dieser Erscheinung sein könnte, liess sich nicht konstatieren. Eine verschiedene Grösse des Jodmoleküls als Ursache der Verschiedenheit der Farbe anzunehmen ist nach obigen Zahlen nicht zulässig, da die intensiv braun gefärbte ätherische Lösung nach den Versuchen Beckmanns ebenfalls zu Werten J_2 führt. Gleichwohl aber muss der Grund in der molekularen Beschaffenheit der Lösung gesucht werden, da die meisten Lösungen beim Abkühlen sich mehr nach braun, beim Erwärmen mehr nach violett hin färben, Temperaturänderungen aber wohl nur eine Aenderung des molekularen Zustands bewirken.

Wie aber schon Beckmann hervor gehoben hat, wird durch die Versuche durchaus nicht die Entscheidung dahin getroffen, dass in den braunen wie violetten Lösungen das Jodmolekül frei vorhanden ist, im Gegentheil könnte der Unterschied der Färbung darauf zurückgeführt werden, dass nur in violetten Lösungen Jodmoleküle sich in demselben Zustand befinden wie im Joddampf, während in braunen Lösungen aber das Jod mit dem Lösungsmittel zu Molekularkomplexen zusammentritt, von denen jeder ein Molekül J_2 enthalten muss, im Uebrigen aber fast beliebig gross werden kann.

Die insbesondere von E. Wiedemann[1]) durch Abkühlen beobachteten Uebergänge von violett und rotgefärbten Jodlösungen in braungefärbte, wäre auf die Entstehung braungefärbter nur in der Kälte bestehenden additionellen Verbindungen zwischen Jod und dem Lösungsmittel zurückzuführen, wie solche E. Wiedemann[2]) bereits bei verschieden gefärbten Lösungen anderer Körper angenommen hat.

1) Wiedemanns Annalen. N. F. 41, 298.
2) Ladenburg's Handwörterb. der Chemie. Bd. VI, 593.

Es erscheint bemerkenswert, dass wo höhere Molekularwerte durch den Versuch gewonnen worden sind, nämlich bei Gefrierversuchen mit Benzol, es sich nicht um braune, sondern um rote Lösungen handelt. Ob hier normale Jodmoleküle direkt oder unter Beihülfe des Lösungsmittels zusammen getreten sind, kann natürlich durch den Versuch nicht entschieden werden; jedenfalls sind bei Siedetemperatur der Benzollösung nur Moleküle vorhanden, welche einfach molekulare Jodmengen enthalten.

Von der Voraussetzung ausgehend, dass in den braungefärbten Lösungen Moleküle J_4, in den violettgefärbten Moleküle J_2 vorhanden seien, haben Gautier und Charpy[1]) noch Versuche angestellt, um diese verschiedenen Moleküle nach ihrer verschiedenartigen chemischen Wirkung zu charakterisieren. Nach ihnen sollen braune Jodlösungen beim Schütteln mit Quecksilber sofort Quecksilberjodid bilden, während violette Lösungen sofort Quecksilberjodür entstehen lassen, auch wenn noch überschüssiges Jod vorhanden ist. Nun lässt sich aber leicht nachweisen, dass Quecksilberjodür durch violette Jodlösung in Chloroform alsbald in Quecksilberjodid übergeht; und es lässt sich auch nicht recht einsehen, warum das Molekül J_4 grössere Neigung zeigen sollte, Quecksilberjodid zu bilden, während das Molekül J_2 zu Quecksilberjodür führt.

Gautier und Charpy haben weiter auf den Unterschied hingewiesen, welche braune und violette Jodlösungen dem Bleiamalgam gegenüber zeigen. Bei Wiederholung der Versuche hat sich bestätigt, dass eine braune alkoholische Jodlösung beim Schütteln mit dem Amalgam verhältnissmässig schneller Jodblei liefert, als eine violette Jodchloroformlösung; worauf dies beruht, lässt sich noch nicht vollkommen übersehen, doch erscheint es ausgeschlossen, dass hier charakteristische Wirkungen der Moleküle J_4 und J_2 vorliegen.

1) Comptes rendus 111, 645.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen

Jahr/Year: 1892-1894

Band/Volume: 25

Autor(en)/Author(s): Stock A.

Artikel/Article: Ueber di« verschiedenfarbigen Lösungen des Jods. 82-89