

## 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“<sup>1)</sup> 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,<sup>2)</sup> 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<sup>3)</sup> 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 mitgetheilten 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<br>in 100 g.<br>Lösungsm. | Erniedrigung<br>des Gefrier-<br>punkts | Konstante | Molekül. |
|----------------------------------------|----------------------------------------|-----------|----------|
| 3,71                                   | 0,415                                  | 60        | 536      |
| 4,71                                   | 0,935                                  | 60        | 306      |
| 7,25                                   | 1,891                                  | 60        | 230      |

Das Acetophenon des Handels<sup>2)</sup> 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<br>in 100 g.<br>Lösungsm. | Erniedrigung<br>des Gefrier-<br>punktes | 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<br>in 100 g.<br>Lösungsm. | Erhöhung d. Siede-<br>punktes |       | 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,  $\frac{C}{254}$  Mole-

küle Jod auf  $\frac{100}{78}$  Moleküle Benzol. Da nun in Gasmischen 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  $5^\circ$  entspricht bei der Siedetemperatur des Benzols eine Änderung des Dampfdruckes von 123 mm, <sup>1)</sup> 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 Korrektur 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<br>100 g Lösungs-<br>mittel | Erhöhung des Siede-<br>punktes |       | Konstante | Moleküle   |       |
|-------------------------------------------------|--------------------------------|-------|-----------|------------|-------|
|                                                 | beobachtet                     | corr. |           | 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<br>Fraktion = $C_1$  | 0,203 | 0,283 | 0,370 | 0,506 | 0,722 |
| Anfangskonzentr.<br>der sied. Lösungen | 0,918 | 1,07  | 1,29  | 1,75  | 2,43  |
| Endkonzentration<br>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<sup>1</sup>) einzusetzen. Die Temperaturänderung ergibt 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  $\frac{C_1}{C_2}$  konstantgleich 0,23 ist, für C<sub>1</sub> also 0,23 C<sub>2</sub> einzusetzen ist, wobei C<sub>2</sub> die Konzentration der siedenden Lösung bezeichnet. Der Wert der Temperaturänderung nimmt dann die Form 0,23 · 0,134 C<sub>2</sub> = 0,03082 C<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>.

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

| Gew. des Jods<br>in 100 g<br>Lösungsm. | Erniedrigung<br>des Erstar-<br>rungspunktes | 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<sup>2</sup>) vor, der es ebenfalls J<sub>2</sub> entsprechend gefunden hat.

Lösungsmittel: Aethylenbromid (Gefriermethode) Farbe: rot.

| Gew. des Jods<br>in 100 g<br>Lösungsm. | Erniedrigung<br>des Erstar-<br>rungspunktes | 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<br>in 100 g<br>Lösungsm. | Erniedrigung<br>des Erstar-<br>rungspunktes | 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<sup>1)</sup> 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<sup>2)</sup> bereits bei verschiedenen 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 Gefrier-  
versuchen 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 natür-  
lich 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  $J_2$  vor-  
handen seien, haben Gautier und Charpy<sup>1)</sup> noch Versuche an-  
gestellt, um diese verschiedenen Moleküle nach ihrer verschieden-  
artigen chemischen Wirkung zu charakterisieren. Nach ihnen sollen  
braune Jodlösungen beim Schütteln mit Quecksilber sofort Queck-  
silberjodid bilden, während violette Lösungen sofort Quecksilber-  
jodür entstehen lassen, auch wenn noch überschüssiges Jod vor-  
handen ist. Nun lässt sich aber leicht nachweisen, dass Queck-  
silberjodür durch violette Jodlösung in Chloroform alsbald in  
Quecksilberjodid übergeht; und es lässt sich auch nicht recht ein-  
sehen, warum das Molekül  $J_4$  grössere Neigung zeigen sollte,  
Quecksilberjodid zu bilden, während das Molekül  $J_2$  zu Queck-  
silberjodür führt.

Gautier und Charpy haben weiter auf den Unterschied  
hingewiesen, welche braune und violette Jodlösungen dem Blei-  
amalgam 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](http://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](#)