

124. Max Pestemer und Erich Treiber: Über die Molekülverbindung von Perylen mit zwei Mol. Jod, $C_{20}H_{12} \cdot 2J_2$ (Untersuchungen über Perylen und seine Derivate, LIV. Mitteil.).

[Aus d. Institut für physikal. Chemie d. Universität Graz.]
(Eingegangen am 18. April 1941.)

Aus der Abhängigkeit der Sättigungskonzentrationen von der Zusammensetzung der Bodenkörper im ternären System „Jod, Perylen und Benzol bzw. Chloroform“ folgt bei Anwendung der Phasenlehre, daß im festen Zustand eine Verbindung $C_{20}H_{12} \cdot 2J_2$ auftritt, die mit überschüssigem Jod Mischkrystalle bildet. Sowohl aus den Löslichkeiten wie aus der Additivität der Absorptionsspektren folgt, daß in Lösung diese Verbindung wenigstens zu 95% in ihre Komponenten zerfällt.

Wie Zinke und Troger in der LII. Mitteil.¹⁾ dieser Reihe gezeigt haben, unterscheiden sich die Bromverbindungen von den Jodverbindungen des Perylens dadurch, daß bei ihnen unmittelbar nach der Anlagerung unter Bromwasserstoffabspaltung Substitution zweier H-Atome durch Br-Atome eintritt, während die Anlagerungsverbindungen mit Jod beständig sind. Die Zusammensetzung und der Charakter dieser Additionsverbindungen von Jod und Perylen sind noch nicht völlig geklärt. Im Gegensatz zu Brass und Clar²⁾, die meinten, ein Perylentrijodid nachgewiesen zu haben, wurde in der XLIX. und LII. Mitteil.¹⁾ dieser Reihe gezeigt, daß die Zusammensetzung der krystallisierten Bodenkörper sowohl vom Verhältnis Jod zu Perylen, wie auch von der Gesamtkonzentration dieser beiden Stoffe im Lösungsmittel abhängig ist. In Tafel 1 sind die bisherigen Messungen von Brass und Clar und von Mitteil. XLIX und LII einheitlich umgerechnet und nach fallendem Jodgehalt des Bodenkörpers geordnet. Die Werte von Brass und Clar (Tafel 1 Nr. 10) sind in derselben Weise berichtigt, wie dies in der LII. Mitteil. schon für die Bromkörper geschehen ist. Man gewinnt aus der Tafel 1 die Übersicht, daß im Bodenkörper stets weniger Jod je Mol. Perylen enthalten ist als in der Lösung, und daß um so weniger Jod in den Bodenkörper geht, je mehr Lösungsmittel vorhanden ist. Dieses Verhalten ist ohne weiteres verständlich, da Jod ungefähr 68-mal leichter in Benzol löslich ist als Perylen. Weitere Schlüsse können aus diesen Werten nicht unmittelbar gezogen werden, weil keine quantitativen Zusammenhänge zwischen Menge des Bodenkörpers und der Gesamtmenge gemessen wurden. Nun sind aber die Molekülverbindungen mit Halogenen von erheblichem Interesse hinsichtlich der Konstitution und der Reaktionsweise der Kohlenwasserstoffe³⁾. Im besonderen ist hier außer dem Typ der salzartigen Pfeifferschen Molekülverbindungen⁴⁾, die von Brass und Clar für die Trihalogenide erwogene Radikalstruktur in Betracht zu ziehen, wenn auch nach den magneto-chemischen Studien von E. Müller und W. Wiesemann⁵⁾ an der Verbindung von Benzanthron mit einem Atom Brom echte Radikalbildung bei Additionsverbindungen mit

¹⁾ XLVIII. Mitteil.: A. Zinke u. A. Pongratz, B. **69**, 1591 [1936]; XLIX. Mitteil.: A. Zinke u. A. Pongratz, B. **70**, 214 [1937]; LII. Mitteil.: A. Zinke u. H. Troger, B. **74**, 107 [1941].

²⁾ B. **65**, 1660 [1932]; B. **72**, 604 [1939].

³⁾ Siehe z. B. E. Müller, Neuere Anschauungen der organischen Chemie, Verlag J. Springer, Berlin 1940, S. 193.

⁴⁾ P. Pfeiffer u. R. Wizinger, A. **461**, 132 [1928].

⁵⁾ B. **69**, 2173 [1936].

ungerader Zahl von Halogenatomen höchst unwahrscheinlich ist. Deshalb erschien uns das Heranziehen physikalisch-chemischer Verfahren zur Klärung der Zusammensetzung der Bodenkörper von Perylen-Jodlösungen lohnend.

Tafel 1.

Nr.	Schrifttum	Zusammensetzung			Mol.-% J_2 des Bodenkörpers	Entspricht Atomen Jod je Mol. Perylen
		Mole zu 1 l Lösungsmittel J_2	Perylen	Mole J_2 / Mole Pe		
1	LII. Mitteil.	0.1980	0.0165	12.0	72.48	5.264
2	LII. ..	0.0985	0.0083	11.9	{ 65.81 65.22	{ 3.850 3.751
3	LII. ..	0.1232	0.0165	7.5	63.80	3.526
4	XLI. IX. ..	0.2018	0.0278	7.3	62.95	3.402
					61.74	3.228
					61.90	3.251
					61.76	3.230
					62.61	3.329
					69.35	4.521
					62.92	3.395
5	LII. ..	0.0985	0.0132	7.4	63.11	3.443
6	LII. ..	0.0985	0.0165	6.0	{ 62.78 62.94	{ 3.372 3.396
7	LII. ..	0.1980	0.0330	6.0	{ 62.27 62.95	{ 3.300 3.401
8	LII. ..	0.1413	0.0330	4.3	{ 61.69 61.46	{ 3.220 3.191
9	LII. ..	0.1477	0.0496	3.0	{ 59.99 60.48 60.23	{ 2.999 3.060 3.030
10	Brass u. Clar ³	0.0985	0.0330	3.0	{ 59.66 60.16 59.68 59.77	{ 2.958 3.020 2.960 2.973
11	LII. Mitteil.	0.0985	0.0330	3.0	{ 59.94 59.02 60.05	{ 2.992 2.881 3.004
12	LII. ..	0.0657	0.0220	3.0	{ 55.64 54.30 54.12	{ 2.509 2.377 2.361

Wir wandten zunächst spektrographische Verfahren an, da sowohl bei der Bildung echter salzartiger Verbindungen nach Pfeiffer⁴⁾ als auch bei echter Radikalbildung eine starke Änderung der Elektronenstruktur des Perylens und damit auch des Absorptionsspektrums zu erwarten ist. Auch bei geringer Löslichkeit und starker Dissoziation der Verbindung war zu hoffen,

neue Banden oder zumindest starke Bandenverschiebungen aufzufinden, die dann als Charakteristikum der Verbindung hätten dienen können⁶⁾.

Wir nahmen daher eine Reihe von Absorptionskurven nach der photographischen Methode mit Vergleichsspektren auf, wie sie von H. v. Halban, G. Kortüm und B. Szigeti⁷⁾ beschrieben wurde, mit kondensiertem Wolframfunken und visueller Auswertung mit dem Spektrenprojektor von Fuess. Die Wiedergabe für Perylen in Heptan und Benzol, für Jod in Heptan und Benzol und für Brom in Cyclohexan erfolgt in Abbild. 1, für 3.9-Dibrom-perylen und 3.10-Dibrom-perylen in Cyclohexan in Abbild. 2.

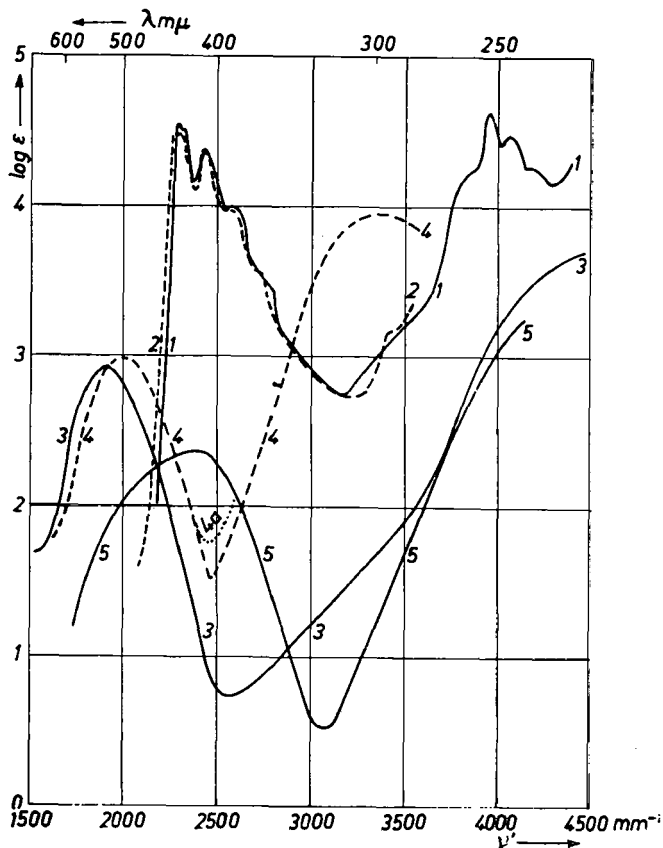


Abbildung 1. Absorptionskurven von:

- 1 ——— Perylen in Heptan; $c = 10^{-4}$ Mol/l
- 2 - - - - - Perylen in Benzol; $c = 3 \cdot 10^{-4}$ Mol/l
- 3 ····· Jod in Heptan; $c = 10^{-3}$ Mol/l
- 4 - · - · Jod in Benzol; $c = 10^{-3}$ Mol/l
- 4a - · - · Jod in Benzol; $c = \text{gesättigt}$
- 5 ——— Brom in Cyclohexan; $c = 10^{-2}$ Mol/l

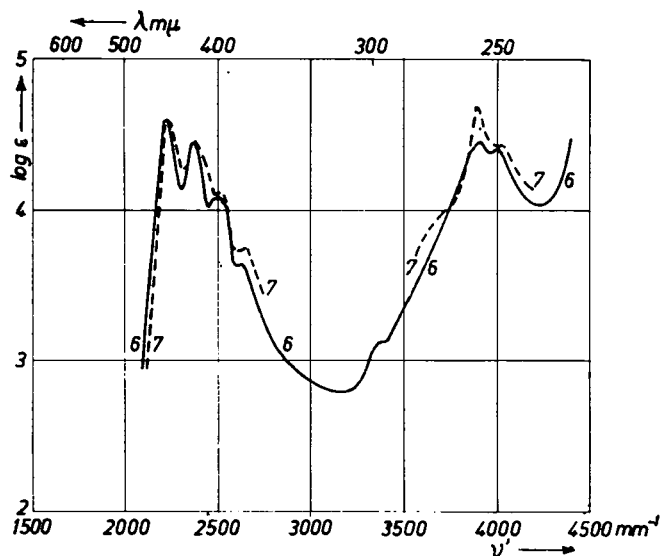
Das Absorptionsspektrum von Perylen ändert sich beim Übergang von Heptan zu Benzol als Lösungsmittel kaum und stimmt bis auf die 3. Teilbande, die jetzt etwas

⁶⁾ Vergl. G. Briegleb, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur, Sammlung chem.-techn. Vortr. [N. F.] 37, Verlag F. Enke, Stuttgart 1937, S. 172 usw.

⁷⁾ Ztschr. Elektrochem. 42, 628 [1936].

genauer ausgemessen wurde, mit den Messungen von M. Pestemer, A. J. K. Schmidt, L. Schmidt-Wilgüt und F. Manchen⁸⁾ überein.

Die Lage des Jodmaximums für Heptan als Lösungsmittel steht in guter Übereinstimmung mit den Messungen von F. H. Getman⁹⁾, für Benzol als Lösungsmittel mit den Angaben von Groh und Groh u. Papp¹⁰⁾. Beide Lösungsmittel lösen Jod mit violetter Farbe und enthalten es in molekularer Lösung als J_2 . Besonders bemerkens-



Abbild. 2. Absorptionskurven von:

6 ——— 3.9-Dibrom-perylen in Cyclohexan; $c = 2.5 \times 10^{-5}$ Mol/l

7 - - - - - 3.10-Dibrom-perylen (Schmp. 188—189°) in Cyclohexan; $c = 5 \times 10^{-4}$ Mol/l.

wert ist die außerordentlich starke Verschiebung der höherfrequenten Absorptionsbande in Benzol als Lösungsmittel¹¹⁾.

Die Aufnahmen von Brom in Cyclohexan wurden stets mit frischer Lösung sofort nach der Einwaage gemacht und mehrfach wiederholt, weil Brom bei Belichtung allmählich mit Cyclohexan reagiert.

3.9- und 3.10-Dibrom-perylen unterscheiden sich in ihren Spektren wenig, lediglich die zweite höherfrequente Bande der 3.10-Verbindung ist gegenüber der 3.9-Verbindung etwas in der Extinktion erhöht. Nach H. Conrad-Billroth¹²⁾ zeigt das 3.9-Dibrom-perylen ein Spektrum, das zwischen dem von uns für 3.9- und 3.10-Dibrom-perylen gemessenen Absorptionskurven liegt. Sein 3.9-Körper enthielt die 3.10-Verbindung offenbar in noch höherem Maße als unser Produkt, das uns von Prof. Zinke, Graz, zur Verfügung gestellt und durch 4-maliges Umkrystallisieren aus Dekalin, Chloroform und Cyclohexan noch weiter gereinigt wurde (Schmp. 290—293°). Die 3.10-Verbindung wurde durch fraktionierte Krystallisation zuerst aus Cyclohexan, dann aus Eis-

⁸⁾ Monatsh. Chem. **71**, 432 bzw. Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien IIb, **147**, 60 [1938].

⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 2883 [1928].

¹⁰⁾ J. Groh, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **162**, 288 [1927]; J. Groh u. Sz. Papp, Ztschr. physik. Chem. **149**, 153 [1930].

¹¹⁾ E. u. E. Chirnoagă, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **218**, 273 [1934]; vergl. auch F. Cennamo, Nuovo Cimento (NS) **16**, 354 [1939].

¹²⁾ Ztschr. physik. Chem. (B) **15**, 1 [1931].

essig vom Isomeren getrennt. Es dürfte noch etwas 3.9-Dibrom-perylen enthalten. (Schmp. 188—189°; vergl. A. Zinke, F. Linner und O. Wolfbauer¹³⁾.)

Schließlich untersuchten wir Gemische von Perylen und Jod, und zwar im molaren Verhältnis 1:1 in Heptan bei einer Konzentration von 10^{-4} Molen im Liter, wobei noch kein Bodenkörper ausfällt, und im Verhältnis 1:3 in Benzol (mit Filterhütchen entnommene Lösung der Probe 3 in Tafel 2). In den der Messung zugänglichen Bereichen, $\log \epsilon$ größer als 2, fanden wir vollständig additive Überlagerung der Absorptionsbanden von Jod und Perylen innerhalb der Meßgenauigkeit von etwa $\pm 5\%$ im Extinktionskoeffizienten. Auch die wesentlich aktiveren Perylen-Brom-Verbindungen zeigen dasselbe Verhalten. Ein 10^{-3} molares Gemisch in Cyclohexan mit dem Verhältnis 1 Perylen: 2 Br_2 scheidet schon nach wenigen Minuten unter HBr-Bildung einen schwarzen Bodenkörper aus, aus dem man die disubstituierten Perylen-derivate gewinnen kann. Die mit Filterhütchen abpipettierte Lösung zeigt im Spektrum nur eine Überlagerung der Banden des Perylens und der beiden Dibromide. Ebenso additiv verhält sich das Absorptionsspektrum eines 2×10^{-5} molaren Gemisches von 1 Mol. Br_2 zu 1 Mol. 3.9-Dibrom-perylen. Daraus darf man schließen, daß die Molekülverbindungen von Perylen mit Jod bzw. Brom sich entweder überhaupt ohne Änderung ihrer Elektronenstruktur bilden, also keine salzartigen oder Radikal-Verbindungen sind, oder, wenn dies doch der Fall ist, daß die Verbindung nur in sehr geringen Mengen in flüssiger Phase vorliegt, also stark in ihre Komponenten dissoziiert. Bevor dies aber nicht erwiesen ist, halten wir es für richtiger, von Additionsverbindungen des Perylens mit den Halogenen, statt von Perylenhalogeniden zu sprechen, schon um eine Verwechslung mit Substitutionsverbindungen auszuschließen.

Einen Entscheid über die Zusammensetzung der Verbindung zwischen Jod und Perylen und über ihre Beständigkeit in Lösung erhielten wir aus dem Studium der

Löslichkeits-Diagramme.

In Anlehnung an die bisherigen präparativen Darstellungsverfahren verwendeten wir zunächst Benzol als Lösungsmittel (L. M.) und untersuchten Gemische von verschiedener Zusammensetzung auf die Konzentration an Jod und Perylen in der Lösung. Die Proben wurden in Finschmelzröhrchen 8 Tage im Thermostaten bei 20° in der Längsrichtung der Röhrchen geschüttelt. Von der Lösung wurde mit einer 1-ccm-Pipette mit Filterhütchen eine Probe entnommen und auf 100 ccm mit Benzol verdünnt. Die Konzentrations-Bestimmung erfolgte spektralphotometrisch, da die Perylenmengen für eine gravimetrische Messung nicht ausreichten. Durch das Verdünnen wurde die Lösung in den Gültigkeitsbereich des Beerschen Gesetzes gebracht. Da das im Sichtbaren gelegene Maximum sich fast genau mit der grünen c-Linie 1831 mm^{-1} , das des Perylens mit der blauen f-Linie 2299.5 mm^{-1} (blaues Triplett) des Quecksilberbogens deckt, wurde bei diesen Schwingungszahlen mit dem Koenig-Martens-Spektralphotometer gemessen. Für die c-Linie ist der Extinktionsmodul m direkt der Jodkonzentration c_{J_2} proportional, da das Perylen in diesem Bereich nicht absorbiert:

$$m_c = \frac{E}{d} = \epsilon_c J_2 \times c_{\text{J}_2} \quad \text{I.}$$

($E = \log \frac{J_0}{J_d}$, J_0 Intensität des einfallenden, J_d Intensität des austretenden Lichtes, E Extinktion, ϵ molarer dekadischer Extinktionskoeffizient, d Schichtdicke in cm.)

¹³⁾ B. 58, 323 [1925].

ϵ_{cJ_2} hat den Wert 735. Für die f-Linie, wo sowohl Jod als auch Perylen absorbieren, gilt:

$$m_f = \epsilon_{fJ_2} \cdot c_{J_2} + \epsilon_{fPe} \cdot c_{Pe} \quad \text{II.}$$

Dabei hat ϵ_{fJ_2} den Wert 190 und ϵ_{fPe} den Wert 32200. Die Konzentration des Perylens c_{Pe} erhält man daher erst durch Differenzbildung:

$$c_{Pe} = \frac{1}{\epsilon_{fPe}} (m_f - \epsilon_{fJ_2} \cdot c_{J_2}),$$

wobei für c_{J_2} der aus (I) bei der Schwingungszahl 1831 mm^{-1} erhaltene Wert einzusetzen ist. Dadurch gehen die Fehler der Jod-Bestimmung in die des Perylens mit ein und es werden die Konzentrations-Bestimmungen des Perylens bei kleinen Perylen- und großen Jod-Konzentrationen ungenau.

Das Ergebnis der Messungen ist in Tafel 2 niedergelegt, die Gesamtmenge an Benzol betrug bei Versuchsreihe I 2 ccm. Der große Unterschied in der

Tafel 2.

Nr.	Zusammensetzung		Molarität der Lösung		Mol.-% Jod des Bodenkörpers	
	Mole zu 1 l Lösungsmittel J_2	Perylen	Mole J_2 je l	Mole Perylen je l	aus Differenzbildung	experimentell

Versuchsreihe I (Jod und Perylen in Benzol)

1	0.619	0.000	0.495	0.0000 ₀	100.0	
2	0.648	0.075	0.409	0.0000 ₀	76.3	
3	0.530	0.164	0.189	0.0002 ₀	67.6	
4	0.642	0.309	0.084	0.0021 ₀	64.6	
5	0.627	1.012	0.041	0.0072 ₀	36.9	
6	0.000	0.138	0.000	0.0073 ₀	0.0	

Versuchsreihe II (Jod und Perylen in Chloroform)

7	0.238	0.000	0.174	0.000 ₀	100.0	--
8	0.220	0.015	0.164	0.001 ₁	80.0	77.5
9	0.207	0.030	0.133	0.001 ₀	72.0	68.8
10	0.178	0.060	0.060	0.002 ₀	67.5	68.0
11	0.148	0.090	0.020	0.013 ₀	62.5	65.0
12	0.134	0.104	0.021	0.015 ₀	55.8	54.1
13	0.119	0.119	0.018	0.015 ₀	49.3	48.1
14	0.089	0.149	0.018	0.014 ₀	34.6	35.3
15	0.059	0.179	0.016	0.014 ₁	20.6	19.5
16	0.000	0.118	0.000	0.015 ₀	0.0	--

Versuchsreihe III (Lösungen von Jod [1.1797 Mol.-%] und Perylen [0.1179 Mol.-%] in Chloroform)

17	0.122 ₀	0.002 ₀	0.120 ₀	0.001 ₀	81.3	
18	0.095 ₀	0.005 ₀	0.082 ₀	0.001 ₀	80.4	
19	0.081 ₇	0.006 ₀	0.063 ₀	0.001 ₀	78.3	
20	0.058 ₀	0.009 ₀	0.041 ₀	0.003 ₁	73.4	
21	0.042 ₀	0.010 ₀	0.029 ₇	0.004 ₇	68.6	
22	0.034 ₀	0.011 ₀	0.023 ₀	0.006 ₀	69.3	
23	0.031 ₁	0.011 ₀	0.022 ₁	0.006 ₀	66.0	
24	0.027 ₀	0.011 ₀	0.021 ₇	0.008 ₀	66.8	
25	0.024 ₀	0.012 ₀	0.021 ₀	0.010 ₀	66.0	

Löslichkeit von Jod und Perylen bewirkt eine sehr langsame Umsetzung der Perylenkrystalle. Wie wir mit dem Mikroskop an einzelnen Krystallen beobachten konnten, wächst die schwarze Verbindung aus der Jodlösung um die Perylenkrystalle herum und hüllt diese ein. Daher dürfte die Umsetzung in dieser ersten Versuchsreihe nicht ganz vollständig sein. Die Werte der Proben 2 bis 5 dürften nur mit einer gewissen Näherung dem völligen Gleichgewicht entsprechen.

Um nun zu zuverlässigen Werten für die Löslichkeit zu kommen, mußten wir vor allem ein Lösungsmittel wählen, in dem die Löslichkeiten von Jod und Perylen nicht allzu sehr verschieden sind. Am besten entsprach nach orientierenden Versuchen das Chloroform diesen Bedingungen (Tafel 2, Proben 7 u. 16). In diesem Lösungsmittel konnten wir nun in Versuchsreihe II (vergl. Tafel 2) bei einer Gesamtmenge von 7 ccm Chloroform die Konzentrations-Bestimmungen in der Lösung analytisch durchführen. Zur Bestimmung des Jodgehaltes entnahmen wir 2 ccm der Lösung mit Filterhütchen, pipettierten sie in 25 ccm wäßrige KJ-Lösung ein und titrierten mit einer 0.005-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung auf bleibende Farblosigkeit einer zugesetzten Indicatorstärkelösung unter fortwährendem Schütteln. Die Fehlergrenze beträgt ± 0.3 Millimole je Liter.

Zur Bestimmung des Perylens wurden 5 ccm der mit Filterhütchen entnommenen Probe in einen gewogenen Porzellantiegel pipettiert, das Chloroform bei 50° abgedunstet und das Jod bei 110° binnen 2 Stdn. ausgetrieben. Kontrollversuche ergaben, daß der Perylenverlust bei 120° und 3 Stdn. zwischen 2 und 5% liegt und daß unter den obigen Bedingungen das Jod so weit abgespalten wird, daß es sich im Tiegelrückstand mit Jodkalistärke nicht nachweisen läßt. Der Gesamtfehler beträgt ± 0.4 Millimole je Liter.

Vor allem aber pulverisierten wir die Einwaagen für die Versuchsreihe II auf das feinste und stellten durch Überprüfung gleicher Proben nach 72, 145 und 156 Stdn. fest, ob das Gleichgewicht erreicht wurde. Nach 145 Stdn. war die Zusammensetzung der Lösung konstant geworden, die Proben der Versuchsreihen II und III wurden 156 Stdn. bei 20° im Thermostaten geschüttelt. Dennoch streuten einige Kontrollmessungen zwischen den Proben 10 und 11, wo sich die Konzentration der Lösung stark ändert, etwas. Für dieses Gebiet setzten wir daher die Versuchsreihe III (Tafel 2) an, bei der nur konzentrierte Lösungen von Jod und Perylen (insgesamt 10 ccm Chloroform) zusammengemischt wurden, ohne daß von vornherein feste Substanz zugegen war. Tatsächlich erwiesen sich die Messungen der Proben 17 bis 25 als stetig veränderlich und reproduzierbar.

Bei der Auswertung von Löslichkeits-Bestimmungen geht man zweckmäßig von der Gibbsschen Phasenregel aus (vergl. z. B. Wi. Ostwald¹⁴), J. H. van't Hoff¹⁵), nach der die Zahl der Freiheiten F für B unabhängige Bestandteile eines im Gleichgewicht befindlichen Systems beim Vorliegen von P Phasen gegeben ist durch: $F = B - P + 2$. Da durch die konstante Temperatur eine Freiheit festgelegt ist, ergibt sich für die tatsächlich auftretenden Möglichkeiten des Systems Jod-Perylen-I. M. (Benzol bzw. Chloroform) die Übersicht in der Tafel 3.

Für die graphische Darstellung der Ergebnisse wählten wir zunächst, wie üblich, die gegenseitige Abhängigkeit der Sättigungskonzentrationen der beiden gelösten Stoffe in Abbild. 3 und 4. Die sprunghafte Abnahme der Perylenkonzentration bei steigendem Jodgehalt zeigt das Auftreten einer Verbindung an. Reines Perylen liegt also nur bei sehr geringen Jodkonzentrationen (Punkte 6 bis 5 bzw. 16 bis 13) als Bodenkörper vor. Beim Knick-

¹⁴) Grundriß der allgem. Chem. 7. Aufl. Verlag Th. Steinkopff, Dresden u. Berlin 1923, S. 408 usw.

¹⁵) Bildung und Spaltung von Doppelsalzen. Verlag W. Engelmann, Leipzig 1897.

punkt 5 bzw. 12 bis 15 ist Perylen neben der Verbindung, im Bereich des abfallenden Astes 5 bis 4 bzw. 12 bis 22 die Verbindung allein vorhanden. Vom Jod 1 bzw. 7 ausgehend, zeigt die scharfe Abnahme der Löslichkeit bei ganz geringen Perylenzusätzen ebenfalls das Entstehen einer schwer löslichen Ver-

Tafel 3.

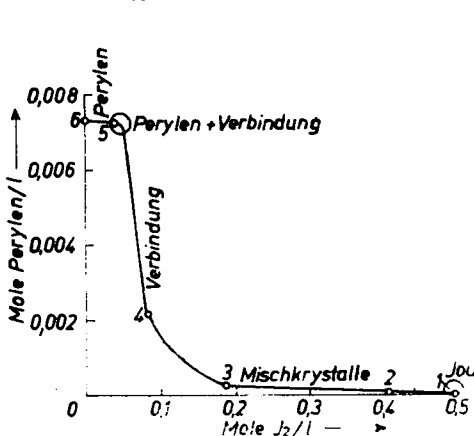
Bestandteile	B	Phasen	P	Freiheitsgrade außer der Temperatur	F-1	Bezeichnung in Tafel 2 u. Abbild. 3 bis 6
Perylen, L. M.	2	Perylen fest; Lsg.; Dampf.....	3	(Lsg. an Perylen allein gesättigt) ..	0	6; 16
Jod, L. M.	2	Jod fest; Lsg.; Dampf.....	3	(Lsg. an Jod allein gesättigt)	0	1; 7
Perylen, Jod, L. M. }	3	feste Vbdg.; Lsg.; Dampf.....	3	wechselnde Konz. d. Lsg. an Pe u. J_2	1	{ 4; 11, 22, 23, 24, 25
	3	Perylen + Verb. fest; Lsg.; Dampf	4	(Sättigung an Verb. u. Pe.).....	0	5; 12, 13, 14, 15
	3	Mischkryst. (Verb.- Jod); Lsg.; Dampf	3	wechselnder Gehalt d. Lsg. oder d. Mischkryst. an Pe u. J_2	1	2,3; 8, 9, 10, 17, 18, 19, 20, 21

bindung an. Der Übergang zum senkrechten Ast der ersten Verbindung bildet aber keinen Knickpunkt, an dem zwei Verbindungen nebeneinander beständig wären, sondern ist stetig, wie man aus dem Verlauf der Punkte 8, 9, 10 und 17 bis 21 der Abbild. 4 deutlich erkennt. Dies ist aber nur möglich, wenn zwischen Jod (oder allenfalls einer sehr jodreichen Verbindung) und der perylenreichen Verbindung Mischkrystalle mit stetig veränderlicher Löslichkeit auftreten. Die Darstellung und die daran geknüpften Überlegungen stehen mit der obigen Anwendung der Phasenregel in Übereinstimmung. Die Knickpunkte der Darstellung entsprechen keinem, die Linien einem Freiheitsgrad außer der Temperatur. Die vollständige Auswertung der Meßergebnisse ist aber erst bei Berücksichtigung der Zusammensetzung des Bodenkörpers möglich, die wir rechnerisch aus der Gesamtkonzentration und der Konzentration der Lösung unter Vernachlässigung der Volumkontraktion ermittelten und bei Versuchsreihe II durch direkte Analyse des Bodenkörpers nachprüften.

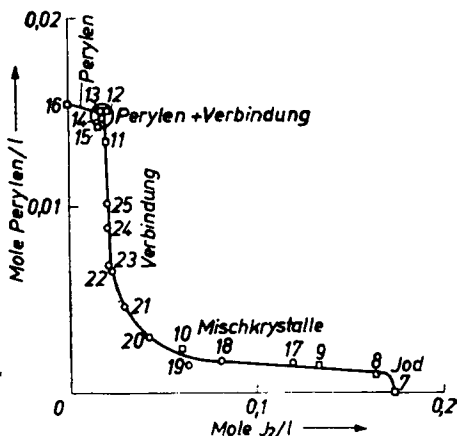
Es zeigte sich dabei, daß bereits einfaches Absaugen auf der Nutsche, sicher aber Waschen mit Lösungsmittel dem Bodenkörper das wesentlich leichter flüchtige und lösliche Jod entzieht, so daß eine Analyse nach solcher Trennung und Reinigung von der Lösung leicht einen zu niedrigen Jodgehalt ergibt. Wenn man z. B. nach Brass u. Clar in Benzol die Verbindung analysiert, die nach der auf Seite 975 gegebenen Vorschrift aus Chloroformlösung hergestellt wurde, so findet man nach Abpressen zwischen Filterpapier und 10 Min. Lufttrocknen 3.93, bei Jod-Bestimmung durch Differenz-

wägung nach Abtreiben des Jods bei 110° 4.05 Atome Jod je Mol. Perylen, bei scharfem Luftdurchsaugen nach 3 Min. 4.15, nach 15 Min. jedoch nur mehr 2.75 Atome Jod.

Ein nach der Vorschrift von Brass und Clar¹⁾ hergestellter Bodenkörper ergab nach einfachem Abpressen zwischen Filtrierpapier 60.5, nach Waschen mit 10 ccm Benzol 60.0 Gew.-% Jod.



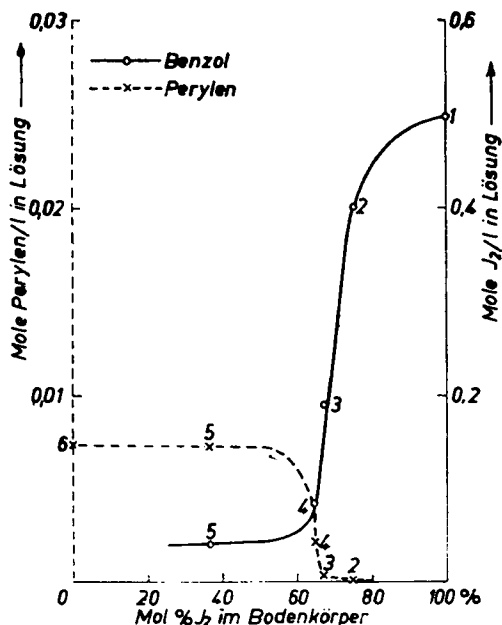
Abbild. 3. Sättigungskonzentrationen in Benzol.



Abbild. 4. Sättigungskonzentrationen in Chloroform.

Deshalb trennten wir für die Proben 8—15 Bodenkörper und Lösung nur durch einfaches Abpressen zwischen mehreren Lagen Filtrierpapier und erhielten die recht gut

mit den errechneten Werten übereinstimmenden Angaben der Versuchsreihe II (Tafel 2). Die Analysen wurden aus der Einwaage der lufttrocknen Substanz durch Titration des Jodgehaltes derselben nach Zerstören der Verbindung in einer gesättigten Lösung von Kaliumjodid in 50-proz. Alkohol und nachherigem Verdünnen mit der doppelten Menge Wasser durchgeführt. Eine gravimetrische Bestimmung des Perylengehaltes im Bodenkörper der Probe 10 ergab, daß sich Perylen- und Jodgehalt auf 100% ergänzten, daß also die Lösungsmittel an der Bildung der festen Phasen bei 20° nicht beteiligt sind, was zu erwarten war.



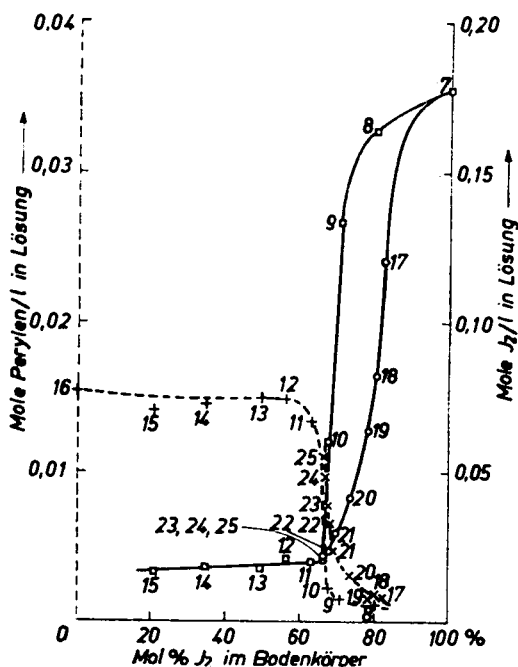
Abbild. 5. (Zu Versuch I in Benzol.)

Bereits F. A. H. Schreinemakers¹⁶⁾ gab für ternäre Verbindungen ein graphisches Verfahren an, um aus den Sättigungskonzentrationen die Zusammensetzung einer festen Verbindung zu ermitteln. Bei Bodenkörpern,

¹⁶⁾ Ztschr. physik. Chem. 11, 75 [1893].

die sich, wie in unserem Falle, nur aus zwei Komponenten zusammensetzen, während die dritte nur die Funktion eines Lösungsmittels hat, ergeben sich die Zusammenhänge am einfachsten, wenn man die Löslichkeiten der beiden festen Komponenten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Bodenkörpers aufträgt (Abbild. 5 und 6). Nach den anfänglich gegebenen phasentheoretischen Überlegungen muß im Gebiet der perylenreichen Bodenkörper 6 bis 5, bzw. 16 bis 11 die offensichtliche Konstanz der Löslichkeit bei stark veränderter Zusammensetzung des Bodenkörpers auf Zweiphasigkeit desselben zurückgeführt werden. Es liegt in diesem Gebiet Perylen neben der Verbindung als Bodenkörper vor, der konstante niedere Löslichkeitswert des Jods ist durch die Löslichkeit der Verbindung festgelegt. Jene Zusammensetzung des Bodenkörpers, bei der die Löslichkeit des Perylens nun sprunghaft auf die der Verbindung entsprechende Löslichkeit abfällt, während bei geringem Jod-Überschuß die Jod-Löslichkeit stark ansteigt, entspricht offenbar der stöchiometrischen Zusammensetzung der Verbindung (4 bzw. 10 und 25 bis 22). Man erkennt, daß dies recht genau bei 66,7 Mol.-% J_2 eintritt. Die Verbindung enthält also auf 1 Mol. Perylen 2 Mol. J_2 . In der bisherigen Ausdrucksweise

müßte man also von einem Perylentetrajodid sprechen, nicht aber von einem Trijodid. Damit erhalten auch die Aussagen der XLVIII. und XLIX. Mitteil. dieser Reihe⁴⁾, nach denen das primär gebildete Additionsprodukt von Brom und Perylen ein Tetrabromid ist, eine gewisse Stütze, da man für beide Halogene ein analoges Verhalten erwarten darf. Interessant ist der weitere Verlauf der Löslichkeitskurven in Abbild. 5 und 6 zu höheren Jodgehalten. Die Perylenlöslichkeit strebt noch niedrigeren Werten als im Bereich der Verbindung zu (Punkt 3, 2 bzw. 8, 17, 18, 19). Aber auch die Jodgehalte der Lösung erreichen nicht sofort den Grenzwert der Löslichkeit des freien Jods (1 bzw. 7), sondern steigen allmählich dahin an. Die starke Verschiedenheit der beiden Versuchsreihen 8, 9, 10 und 17 bis 21 in Abbild. 6 zeigt weiter, daß durch die Zusammensetzung des Bodenkörpers die Sättigungskonzentration der Lösung nicht eindeutig festgelegt ist, sondern daß auch die Gesamtmenge von Einfluß ist. Dies ist nur bei Einphasigkeit des Boden-



Abbild. 6. (Zu Versuch II und III in Chlo^ooform.)

- Jod: Versuchsreihe II
- +—+—+— Perylen, Versuchsreihe II
- Jod; Versuchsreihe III
- x—x—x— Perylen, Versuchsreihe III.

körpers, also bei Mischkrystallbildung möglich. Auch diese Darstellung zeigt also, daß zwischen der Verbindung und Jod Mischkrystalle bestehen müssen, bei denen die Löslichkeit von Jod mit steigendem Jodgehalt stetig zu-, die des Perylens aus der Verbindung abnimmt. Unentschieden ist nur, ob Mischkrystalle lückenlos bis zum reinen Jod gebildet werden, oder ob bei sehr hohen Jodkonzentrationen zwischen 2 und 1, bzw. 8, 17 und 7 auch reines Jod neben Mischkrystallen oder einer sehr jodreichen Verbindung im Bodenkörper auftritt.

Eine quantitative Auswertung der Löslichkeiten von Verbindungen neben einer Komponente als Bodenkörper zur Ermittlung der Sättigungskonzentration des undissoziierten Anteils der Verbindung und damit der Gleichgewichts- und Stabilitätskonstante wurde von O. Dimroth und C. Bamberger¹⁷⁾ angegeben. Danach müßte z. B. die Gesamtkonzentration an Perylen bei Perylen und Verbindung als Bodenkörper (6 bis 5 bzw. 16 bis 12) um die Konzentration des undissoziierten Anteils der Verbindung höher sein als die Löslichkeit des Perylens (6 bzw. 16), wenn sich die Löslichkeiten gegenseitig nicht beeinflussen. Tatsächlich liegen die Werte jedoch innerhalb der Fehlergrenze konstant. Daher kann die Konzentration der Verbindung die Fehlergrenze unserer Messung, die mit 0.0004 Mol je l ungefähr 5% ausmacht, nicht wesentlich übersteigen. Demnach sagt auch die Additivität der Absorptionsspektren nichts über die Struktur der Verbindung aus, da deren Menge in der Lösung unter der Fehlergrenze der spektralphotometrischen Methode liegt.

Dimroth und Bamberger haben in ihrer Arbeit auch eindeutige Arbeitsvorschriften gegeben, um Molekülverbindungen als alleinigen Bodenkörper zu erhalten. In unserem Fall sind Chloroform und Benzol „zersetzende Lösungsmittel“, da sie aus der Verbindung das leichter lösliche Jod herauslösen, während das schwerer lösliche Perylen als Bodenkörper beständig bleibt. Daher muß zur Darstellung der Verbindung ein Überschuß der leichter löslichen Komponente verwendet werden. Für die Verbindungen vom Typ AB gilt folgende Anleitung: Man trägt die Komponenten im stöchiometrischen Verhältnis in eine Lösung der leichter löslichen Komponente B ein. Wählt man deren Konzentration c_B so, daß sie der Differenz der Sättigungskonzentrationen der beiden Komponenten $c_B = \{B\} - \{A\}$ entspricht, so kann nur die reine Verbindung als Bodenkörper vorliegen. Diese Beziehung gilt auch für Verbindungen vom Typ AB_2 , wie eine Umrechnung der Ableitung von Dimroth und Bamberger zeigt. Es liegt dann c_B zwischen den Grenzkonzentrationen

$$\frac{\{B\}}{\{G\}} - \{A\} < c_B = \{B\} \cdot \{A\} < \{B\} - \frac{\{A\}}{G},$$

worin G die Stabilitätskonstante bedeutet, die größer als 1 ist, wenn die Verbindung neben einer Komponente beständig ist. Nicht aber gilt diese Arbeitsvorschrift, wenn die Verbindung mit der leichter löslichen Komponente Mischkrystalle bildet. Wie man aus den Abbild. 5 und 6 ersehen kann, ist die Verbindung Perylen $2J_2$ nur mit der durch sie festgelegten Sättigungskonzentration an Jod (5 bzw. 11 bis 15) d. i. für Benzol 0.041, für Chloroform 0.020 Mole J_2 im l im Gleichgewicht. Jedes Überschreiten dieser Jodkonzentration in der Lösung führt zur Bildung von Mischkrystallen mit höherem Jodgehalt, jedes Unterschreiten zur Zersetzung der Verbindung und Abscheidung von Perylen neben dieser. Aus Abbild. 6 ersieht man weiter, daß der Jodgehalt der Misch-

¹⁷⁾ A. 438, 67 [1924].

krystalle bei gleichem Jodüberschuß in der Lösung stark zunimmt, wenn wenig Bodenkörper im Verhältnis zur Lösung vorhanden ist (21 bis 17), nur in geringem Maße jedoch, wenn größere Mengen Bodenkörper vorliegen (10 bis 8). Die Konzentration der Lösung, in die man zur Herstellung der Verbindung das stöchiometrische Gemenge einträgt, erhält man also aus den Werten für die Sättigungskonzentration von Jod über der Verbindung (0.041 bzw. 0.020 Mole je l) weniger der entsprechenden Sättigungskonzentration von Perylen, die aber so gering ist, vor allem bei geringem Jodüberschuß so stark absinkt (3 bzw. 9, 10), daß man sie vernachlässigen kann.

Unter diesen Gesichtspunkten ist nun auch zu verstehen, warum bei den bisherigen Darstellungen die Verbindung nicht erkannt werden konnte bzw. warum die Ergebnisse von Brass und Clar zu der falschlichen Annahme eines Trijodids führten. Diese Autoren nehmen z. B. als Ansatz 60 ccm Benzol, 0.5 g Perylen und 1.5 g Jod. Dies entspricht nach Tafel 1, Nr. 10, einer Zugabe von 0.0330 Molen Perylen und 0.0985 Molen J_2 zu 1 l Benzol. Von den 0.0985 Molen J_2 werden nun 2-mal 0.0330 also 0.0660 Mole fast vollständig durch das Perylen gebunden, so daß wenig über 0.0325 Mole J_2 in Lösung bleiben. Die Sättigungskonzentration über der Verbindung ist aber mit 0.041 Molen je l höher, so daß das Benzol noch einen Teil der Verbindung zu Perylen zersetzen kann. Da es sich dabei nur um kleine Mengen Perylen handelt, und diese immer mit der tief-farbigten Verbindung umwachsen sind, kann man sie im Mikroskop nicht erkennen. Bei geringeren Jodkonzentrationen (Probe 15, Tafel 2) erkennt man bei sorgfältigem Suchen deutlich einzelne nicht umwachsene Perylenplättchen im Bodenkörper. Daß für eine bestimmte Gesamtkonzentration des Systems, wie sie durch die Arbeitsvorschrift von Brass und Clar festgelegt ist, sich stets ein ganz bestimmtes Verhältnis von Perylen zu Verbindung im Bodenkörper einstellen muß, ergibt sich daraus, daß nach der Phasenregel die Konzentrationen der Lösung in diesem Gebiet bei gegebener Temperatur unveränderlich sind. Dasselbe gilt für die in Tafel 1 unter Nr. 11 und 12 angeführten Ansätze, bei denen ebenfalls Perylen im Bodenkörper mit dem Mikroskop als gelbe Plättchen erkannt wurde. Die Probe 1 der Tafel 1 hat einen starken Überschuß über die kritische Jodkonzentration und bildet daher Mischkrystalle mit höherem Jodgehalt als der Verbindung (66.7 Mol.-% = 4 Atome Jod) entspricht. Ein gewisser Überschuß ist aber auch bei den Ansätzen 2 bis 9 vorhanden, die demnach über 66.7 Mol.-% J_2 im Bodenkörper enthalten sollten, tatsächlich aber wesentlich niedrigere Jodgehalte aufweisen. Hier ist aber zu bedenken, daß bei der Darstellung der Bodenkörper bisher die Lösung stets einige Minuten im Sieden erhalten wurde und die Bodenkörper sich beim Erkalten abschieden. Es ist daher sicherlich damit zu rechnen, daß die kritische Konzentration nicht die oben für 20° angegebene war, sondern eine größere, da ja die Löslichkeit von Jod mit der Temperatur steigt. Daher dürfte bei höherer Temperatur auch bei diesen Ansätzen noch die Verbindung durch Benzol zersetzt worden sein, ohne daß das gebildete Perylen in der Kälte Zeit zur Umsetzung gehabt hätte. Die Erfahrungen mit unserer Versuchreihe I zeigen ja, wie langsam die Umsetzung des schwer löslichen Perylens erfolgt. Berücksichtigt man schließlich, daß man bei den Analysen auch bei kurzer Lufttrocknung schon Jod verliert und erst recht beim Waschen mit Benzol, so daß die gesamten Jodwerte der Tafel 1 um etwa 1 bis 2% zu niedrig sein dürften, so stehen die Befunde der präparativen Darstellung in ausreichender Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen.

Wir danken Hrn. Prof. Dr. A. Zinke-Graz für die Anregung zu dieser Arbeit und für überlassene Substanzen, Hrn. Prof. Dr. K. W. F. Kohlrausch für das Entleihen eines König-Martens-Spektralphotometers aus dem physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für einen zur Verfügung gestellten Meßprojektor zur Auswertung der Absorptionsspektren.