

150. Zur Thermodynamik der Löslichkeit und der Krystallhydratbildung der Alkalihalogenide

von W. D. Treadwell und A. Ammann.

(2. X. 36.)

Die Löslichkeit eines Salzes zählt zu seinen typischsten Merkmalen. Im Bereich der salzartigen Verbindungen beruhen denn auch die wichtigsten Trennungsmethoden auf der Ausnutzung von geeigneten Löslichkeitsunterschieden.

Dagegen tritt die Bildung von Salzhydraten eher als Gruppenmerkmal bei Salzen mit Kationen von hoher elektrischer Ladungsdichte und entsprechend stark ausgeprägter koordinativer Wertigkeit auf. Häufig entstehen feste Hydrate bei der Bildung von Salzen aus sehr ungleich grossen Ionen.

Es schien uns daher lohnend, die Löslichkeit und die Tendenz zur Bildung von Hydraten an Salzen mit möglichst einfachen Ionisationsverhältnissen von thermodynamischen Gesichtspunkten aus zu untersuchen. Hierzu kam in erster Linie die Gruppe der Alkalihalogenide in Betracht.

Am Beispiel des Natriumchlorids möge zunächst der Zusammenhang zwischen Bildungsenergie und Löslichkeit besprochen werden. Da es sich vorerst nur darum handeln soll, einige sehr deutlich hervortretende Beziehungen nachzuweisen, möge zur Vereinfachung der Betrachtungen mit totaler Ionisation der Lösungen und einem Aktivitätskoeffizienten von 1 für die beteiligten Ionen gerechnet werden.

Aus festem Natrium und Chlorgas von 1 Atm. werde bei 298° K 1 Mol NaCl unter konstantem Druck des Chlors erzeugt, wobei U kcal als Wärmetönung auftreten.

Die zugehörige Bildungsenergie A soll in zwei Stufen gewonnen werden:

1. Durch isotherm und reversibel geführte Auflösung von 1 Äquivalent festem Natrium und Chlorgas in 1-n. NaCl, wobei die Summe der Normalpotentiale: $e_A^0 + e_K^0$ als Energiebetrag gewonnen wird.

2. Die 1-n. NaCl-Lösung werde nun auf die Konzentration C_s der gesättigten Lösung gebracht, wobei von den Ionen der Lösung die Arbeit:

$$A_1^s = 2 RT \ln \frac{1}{C_s} \quad (1)$$

geleistet oder aufgenommen wird, je nachdem C_s kleiner oder grösser als 1 ist. Die Gesamtänderung der freien Energie bis zur gesättigten Lösung beträgt dann:

$$A = e_A^o + e_K^o + A_1^s = e_A^o + e_K^o + 2 RT \cdot \ln \frac{1}{C_s} \quad (2)$$

In Verbindung mit dem 1. Hauptsatz:

$$U = A + T \cdot \Sigma S$$

worin ΣS die Entropieänderung des reagierenden Systems darstellt, erhält man:

$$A_1^s = U - (e_A^o + e_K^o) - T \cdot \Sigma S \quad (3)$$

$$\ln C_s = - \frac{U - (e_A^o + e_K^o) - T \cdot \Sigma S}{2 RT} \quad (4)$$

Bei Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten in dem Ausdruck für die Konzentrationsarbeit würde man setzen:

$$A_1^s = 2 RT \ln \frac{C_1 \cdot \alpha_1}{C_s \cdot \alpha_s} = 2 RT \ln \frac{1}{C_s \cdot \alpha_s} \quad (5)$$

In Gleichung (4) tritt dann noch $-\ln \alpha_s$ als additives Glied hinzu:

$$\ln C_s = - \frac{U - (e_A^o + e_K^o) - T \Sigma S}{2 RT} - \ln \alpha_s \quad (6)$$

Von *Allmand* und *Polack*¹⁾ sind nun Aktivitätsmessungen an Natriumchloridlösungen bis zur Sättigung ausgeführt worden, wobei die Konzentration der Lösung in Molen je 1000 g H₂O zugrunde gelegt sind. α_s wird von den Autoren zu 1,013 angegeben.

Aus den neuen Dampfdruckmessungen von *A. Lannung*²⁾ darf geschlossen werden, dass sich bei der Mehrzahl der Alkalihalogenide der Aktivitätskoeffizient α_s der gesättigten Lösungen nicht weit von 1 entfernt. Die Vernachlässigung von $\ln \alpha_s$ in Gleichung (6) wird daher nur Fehler von Bruchteilen einer kcal verursachen.

Bei der Anwendung von Gleichung (4) ist zu beachten, dass die Wärmetönungen U nur zum Teil auf 0,5—1 kcal genau bekannt sind. Die Normalpotentiale der Alkalimetalle und der Halogene sind bis auf diejenigen von Cäsium und Fluor wohl auf Bruchteile eines Prozentes genau bekannt³⁾. Die Entropiewerte bei 298° K von $\frac{1}{2}$ F₂ (g.), $\frac{1}{2}$ Cl₂ (g.), $\frac{1}{2}$ Br₂ (fl.) und $\frac{1}{2}$ J₂ (f.) dürften auf 0,5 Einheiten genau angegeben sein. Die Entropiewerte von Li,

¹⁾ Soc. 115, 1020 (1919).

²⁾ Z. physikal. Ch. 170, 134 (1934); siehe auch *R. A. Robinson* und *D. A. Sinclair*, Am. Soc. 56, 1830 (1934).

³⁾ Siehe in *Lewis* und *Rendall*, Thermodynamik.

Na, K, NaCl, KCl, NaBr, KBr, NaJ und KJ sind wohl nur noch um wenige Zehntel Einheiten unsicher¹⁾.

Die Entropien von Na und NaCl sind von uns durch möglichst genaue graphische Auswertung des Integrals

$$S_{298} = \int_0^{298} C_p \, d \ln T \quad (7)$$

mit den spez. Wärmen für Natrium von *Griffiths* und *Griffiths*²⁾ und von *Simon*³⁾ und den spez. Wärmen für Natriumchlorid von *Nernst* und *Lindemann*⁴⁾ neu berechnet worden. Es ergab sich $S(\text{Na}) = 11,7$ und $S(\text{NaCl}) = 17,3$, während *Ulrich*⁵⁾ die respektiven Werte 12,3 und 17,2 aufgenommen hat.

Die fehlenden Entropiewerte der Alkalihalogenide wurden von uns nach der empirischen Formel von *W. M. Latimer*⁶⁾ berechnet:

$$S_{298} = 3/2 R \ln A + S_0 \quad (8)$$

worin A das Äquivalentgewicht des zu berechnenden Ions im Krystallgitter und S_0 eine empirische Konstante darstellt. Die Formel basiert auf der Annahme, dass sich die Entropie eines Salzes additiv aus der Entropie seiner Ionen zusammensetzt.

Mit dem bekannten Entropiewert eines Halogenids wird zunächst S_0 ermittelt, welches bei jedem neuen Salz eine kleine Änderung erfährt. Mit der so bestimmten „Konstanten“ lässt sich nun die Entropie der benachbarten Alkalihalogenide (d. h. mit den um je eine Stelle im periodischen System verschobenen Anionen resp. Kationen) auf 0,5—1 Einheiten genau berechnen.

Für die Berechnung der Entropiewerte der Alkalimetalle versagt leider die Formel von *Latimer* und ebenso der Ansatz von *Eastman*⁷⁾. Wir fanden indessen, dass man durch graphische Extrapolation der bekannten Entropiewerte der Alkalimetalle, die gegen den log ihrer Atomgewichte aufgetragen sind, brauchbare Daten für die Entropie von Rubidium und Caesium erhält. Dieselben liefern nämlich mit Gleichung (4) in Fällen, wo die übrigen Bestimmungsstücke genau bekannt sind, die aus der Löslichkeit berechneten Konzentrierungsarbeiten A_1^+ .

Ferner zeigt sich, dass $T \Sigma S$ in jeder Halogenidreihe (konstantes Halogen mit der Reihe der Alkalimetalle) einen gleichmässigen

¹⁾ Vgl. *W. H. Latimer*, Am. Soc. **43**, 818 (1921); *Eastman*, Am. Soc. **45**, 80 (1923); *K. K. Kelley*, U.S. Bureau of Mines, Bull. **350**, 32 (1932).

²⁾ Proc. Roy. Soc. (London) **90**, 557 (1920).

³⁾ Z. physikal. Ch. **110**, 572 (1924).

⁴⁾ Z. El. Ch. **17**, 817 (1911).

⁵⁾ Chemische Thermodynamik.

⁶⁾ l. c.

⁷⁾ Am. Soc. **45**, 80 (1923).

Anstieg aufweist, wie aus Spalte 5 von Tabelle 5 ersichtlich ist. Wenn ein Entropiewert gut in die Reihe der $T\Sigma S$ passt und ausserdem Gleichung (4) erfüllt ist, so kann der betreffende Entropiewert nur noch um einige Zehntel Einheiten unrichtig sein.

Tabelle 1.
Normalpotentiale.

Elektroden- vorgang	Normalpot.	Lit.	Elektroden- vorgang	Normalpot.	Lit.
Li \rightarrow Li'	68,29	<i>L. u. R.</i>	$\frac{1}{2}$ F ₂ \rightarrow F'	66,5	*)
Na \rightarrow Na'	62,59	<i>L. u. R.</i>	$\frac{1}{2}$ Cl ₂ \rightarrow Cl'	31,37	<i>L. u. R.</i>
K \rightarrow K'	67,43	<i>L. u. R.</i>	$\frac{1}{2}$ Br ₂ \rightarrow Br'	24,60	<i>L. u. R.</i>
Rb \rightarrow Rb'	67,47	<i>L. u. R.</i>	$\frac{1}{2}$ J ₂ \rightarrow J'	12,36	<i>L. u. R.</i>
Cs \rightarrow Cs'	70,0	*)			

L. u. R. = *Lewis* und *Randall*, Thermodynamik.

*) Von uns mit Benützung von Löslichkeitsdaten berechnete Werte.

Tabelle 2.
Bildungswärmen der Alkalihalogenide.

	F	Lit.	Cl	Lit.	Br	Lit.	J	Lit.
Li	144,7	<i>L.B.</i>	98,7	<i>L.B.</i>	87,1	<i>L.B.</i>	65,0	*)
Na	136,1	<i>M.H.</i>	98,3	<i>I.C.T.</i>	86,1	<i>L.B.</i>	69,4	<i>M.H.</i>
K	134,5	<i>L.B.</i>	104,1	<i>M.H.</i>	94,0	<i>I.C.T.</i>	80,1	<i>L.B.</i>
Rb	133,4	<i>I.C.T.</i>	104,6	*)	95,5	*)	80,6	<i>M.H.</i>
Cs	132,2	<i>I.C.T.</i>	106,8	*)	97,5	<i>I.C.T.</i>	83,8	<i>I.C.T.</i>

L.B. = Tabellen von *Landolt-Börnstein*; *I.C.T.* = *Internat. Crit. Tables*; *M.H.* = *Mayer* und *Helmholtz*, *Z. Physik* **75**, 19 (1932).

*) Von uns korrigierte Werte, entnommen aus: *M.H.* RbCl: 104,8; *I.C.T.* CsCl: 106,5; *M.H.* RbBr: 95,9; *M.H.* LiJ: 64,9.

Tabelle 3.
Entropien der Alkalimetalle und der Halogene.

Element	Entropie	Lit.	Element	Entropie	Lit.
Li	7,3	<i>U. korr.</i>	$\frac{1}{2}$ F ₂ (g.)	24	<i>U.</i>
Na	11,7	<i>T. u. A.</i>	$\frac{1}{2}$ Cl ₂ (g.)	26,3	<i>U.</i>
K	16,3	<i>U. korr.</i>	$\frac{1}{2}$ Br ₂ (fl.)	18,4	<i>U.</i>
Rb	21,3	*)	$\frac{1}{2}$ J ₂ (f.)	13,5	<i>U.</i>
Cs	24,5	*)			

U. = *Ulrich*, *Chemische Thermodynamik*; *T. u. A.* = Neuberechnung, wie oben angegeben.

*) Von uns extrapolierte Werte.

Tabelle 3a.
Entropien der Alkalihalogenide.

	F	Lit.	Cl	Lit.	Br	Lit.	J	Lit.
Li	9,0	*)	14,7		16,5	*)	18,8	*)
Na	12,6	<i>U.</i> korr.	17,3	<i>T. u. A.</i>	20,1	<i>U.</i>	22,4	<i>U.</i>
K	15,8	<i>U.</i>	19,7		22,5	<i>U.</i>	23,4	<i>U.</i>
Rb	18,2	*)	22,0		24,0	*)	25,4	*)
Cs	19,6	*)	23,3		25,3	*)	27,0	*)

U. = *Ulrich*, Chemische Thermodynamik; *T. u. A.* = Neuberechnung wie weiter oben angegeben.

*) Von uns mit Hilfe der Gleichung (8) von *Latimer* extrapolierte Werte.

Tabelle 4.
Löslichkeiten der Alkalihalogenide.

Salz	Mole Salz in 1000 cm ³ H ₂ O bei 25° C	Salz	Mole Salz in 1000 cm ³ H ₂ O bei 25° C	Salz	Mole Salz in 1000 cm ³ H ₂ O bei 25° C
LiF	0,1	NaF	1,0 (18°) ¹⁾	KF, 2 aq	17,53
LiCl, 1 aq	19,55 (18°) ¹⁾	NaCl	6,15	KCl	4,81
LiBr, 2 aq	20,0	NaBr, 2 aq	8,65 (18°)	KBr	5,65
LiJ, 3 aq	12,25	NaJ, 2 aq	11,85 (18°)	KJ	8,86
RbF, 1 aq	3,34 ²⁾	CsF, 1 aq	5,33 ²⁾		
RbCl	7,78	CsCl	11,34		
RbBr	7,01	CsBr	5,80		
RbJ	7,56	CsJ	3,02		

Es sollen nun die entwickelten Beziehungen an Hand des vorhandenen Zahlenmaterials demonstriert werden. Zu dem Zweck sind zunächst in den Tabellen 1.—4 die verwendeten Normalpotentiale, Bildungswärmen, Entropiedaten und Löslichkeiten mit Angaben über ihre Herkunft zusammengestellt, während Tabelle 5 die thermodynamischen Zusammenhänge der genannten Daten mit der Löslichkeit und der Hydratation der Salze demonstriert.

Spalte 5 von Tabelle 5 zeigt zunächst das regelmässige Ansteigen von $T\Sigma S$ in der Reihe der Alkalihalogenide. Der Vergleich der Konzentrierungsarbeiten A_1^s nach Gleichung (1) mit A (therm), den entsprechenden thermodynamisch berechneten Werten nach Gleichung (3), zeigt im allgemeinen eine bemerkenswerte Übereinstimmung bei den wasserfrei krystallisierenden Alkalihalogeniden.

Da aber, wo sich die beobachteten Löslichkeiten, mit welchen A_1^s berechnet wurde, auf hydratische Bodenkörper beziehen, weicht

¹⁾ Werte von *A. Lannung*, Z. physikal. Ch. **170**, 134 (1934).

²⁾ Werte aus den Tabellen von *Landolt-Börnstein*, Löslichkeit bezogen auf 1000 g Lösung. Die übrigen Daten sind den I.C.T. entnommen.

Tabelle 5.

Nr.	Salz	U kcal	$\epsilon_A^0 + \epsilon_K^0$ kcal	$T \Sigma S$ kcal	A_1^s kcal	A (therm) kcal	$(G/80 \sim A_\theta^s)$ kcal	A_θ^1 kcal	$G/80 - A_\theta^1$ kcal	A (therm.) - $(G/80 + A_\theta^1)$ kcal	Hydrata- tions- wärme beob. kcal
1	LiF	144,7	134,8	6,5	+ 2,75	+ 3,4	3,00	+ 5,46	- 2,46	+ 5,86 Komplexblg.	
2	NaF	136,1	129,1	6,9	+ 0,03	+ 0,1	2,74	+ 4,98	- 2,24	+ 2,34	
3	KF	134,5	133,9	7,3	- 3,38	- 7,1	2,42	+ 4,47	- 2,05	- 5,05 Hydrat	
4	RbF	133,4	134,0	8,1	- 1,44	- 8,7	2,30	+ 4,26	- 1,95	- 6,75	
5	CsF	132,2	136,5	8,6	- 1,97	- 12,9	2,20	+ 4,03	- 1,83	- 11,07	
6	LiCl	98,7	99,6	5,9	- 3,48	- 6,8	2,49	+ 4,63	- 2,14	- 4,66 Hydrat	- 4,0
7	NaCl	98,3	94,0	6,2	- 2,14	- 2,1	2,29	+ 4,28	- 1,99	- 0,11	
8	KCl	104,1	98,8	6,8	- 1,85	- 1,5	2,06	+ 3,90	- 1,84	+ 0,34	
9	RbCl	104,6	98,8	7,6	- 2,42	- 2,4	1,98	+ 3,74	- 1,76	- 0,64	
10	CsCl	106,8	101,4	8,2	- 2,87	- 2,8	1,88	+ 3,74	- 1,86	- 0,94	
11	LiBr	87,1	92,9	2,7	- 3,50	- 8,5	2,36	+ 4,39	- 2,03	- 6,47 Hydrat	- 9,4
12	NaBr	86,1	87,2	3,0	- 2,55	- 4,1	2,18	+ 4,08	- 1,90	- 2,20	- 4,15
13	KBr	94,0	92,0	3,6	- 2,04	- 1,6	1,98	+ 3,73	- 1,75	+ 0,15	
14	RbBr	95,5	92,1	4,7	- 2,30	- 1,3	1,89	+ 3,58	- 1,69	+ 0,39	
15	CsBr	97,5	94,6	5,2	- 2,08	- 2,3	1,82	+ 3,59	- 1,77	- 0,53	
16	LiJ	65,0	80,7	0,6	- 2,93	- 16,3	2,18	+ 4,07	- 1,89	- 14,41 Hydrat	- 15,1
17	NaJ	69,4	75,0	0,8	- 2,92	- 6,4	2,05	+ 3,80	- 1,45	- 4,95	- 5,3
18	KJ	80,1	79,8	1,9	- 2,58	- 1,6	1,84	+ 3,50	- 1,66	+ 0,06	
19	RbJ	80,6	79,8	2,8	- 2,40	- 2,0	1,75	+ 3,36	- 1,61	- 0,39	
20	CsJ	83,8	82,4	3,3	- 1,31	- 1,8	1,71	+ 3,39	- 1,68	- 0,12	

der Wert von A (therm) (das für anhydrisches Salz gilt) bedeutend ab. Wie die Beispiele Nr. 3—6, 11, 12, 16 und 17 zeigen, fällt nun die Konzentrierungsarbeit A (therm) bis um ein mehrfaches grösser wie A_1^s aus. Dies bedeutet, dass die Alkalihalogenide, welche Salzhydrate bilden, im wasserfreien Zustand leichter löslich sein würden.

Die hierher gehörigen Salze entstehen durch Kombination des Lithiums mit den 3 untern Halogenen, des Natriums mit den 2 untern Halogenen und des Fluors mit den 3 untern Alkalimetallen.

In Tabelle 5 sind diese Salze durch die hohen Werte ihrer Zersetzungsspannung im Vergleich zu ihrer Bildungswärme gekennzeichnet; meist übertrifft die Zersetzungsspannung die Bildungswärme. Sowie die Werte von A (therm) den Betrag von -4 kcal übersteigen, wird bei der Konzentrierung der betreffenden Lösungen die Bildung hydratischer Bodenkörper bevorzugt.

Mit A_1^s von Gleichung (1) wird die beobachtete Löslichkeit C_s durch die Konzentrierungsarbeit von 1-n. bis zur Sättigung gemessen. Hierbei spielt die Konzentration von 1-n. die Rolle eines willkürlichen Bezugswertes.

In ganz analoger Weise könnte die Sättigungskonzentration auch mit Hilfe eines Bezugswertes oberhalb der Sättigung definiert werden. Als solche wählen wir die hypothetische Konzentration, die der Stoff im festen Gitter besitzt und bezeichnen sie als Gitterkonzentration C_g .

Wenigstens bis in die Nähe der Gitterkonzentration wird man sich eine Lösung vorstellen dürfen, wobei die Gitterkonzentration selbst als hypothetischer Grenzwert erscheint. Da C_g und C_s stark verschieden sind, macht eine mässige Unsicherheit im Werte von C_g für den Betrag von A_s^g nicht allzuviel aus.

Um wenigstens eine rohe Berechnung der Verdünnungsarbeit A_s^g zu ermöglichen, werde angenommen, dass auch in der übersättigten Lösung bis hinauf zur Gitterkonzentration mit totaler Dissoziation und dem Aktivitätskoeffizienten 1 gerechnet werden darf, so dass

$$A_s^g = 2 RT \ln \frac{C_g}{C_s} \dots \dots \dots (9)$$

gesetzt werden kann.

Für A_s^g lässt sich nun noch ein weiterer, wenn auch ganz roher Näherungswert auf Grund der folgenden Überlegung angeben: Bekanntlich wird das Ionengitter des Krystalls nach der Born'schen Theorie durch Coulomb'sche Kräfte zusammengehalten. In Berührung mit Wasser wird der grösste Teil der Gitterenergie durch die Hydratation der Ionen überwunden; diese geht wohl dem eigentlichen

Lösevorgang voraus¹⁾. Aber auch ohne die Hydratation müsste schon durch die dielektrische Wirkung des Wassers die Gitterenergie weitgehend überwunden werden. Wir schätzen nun den für die Verdünnungsarbeit bis zur gesättigten Lösung verbleibenden Anteil der Gitterenergie zu G/D , wobei $D \sim 80$ gemäss der dielektrischen Konstanten des Wassers anzunehmen ist, so dass in roher Annäherung gesetzt werden kann:

$$\frac{G}{D} \sim 2 RT \ln \frac{C_g}{C_s} \dots \dots \dots (10)$$

In der 8. Spalte von Tabelle 5 sind die Werte von $G/80$ unter Benützung der Daten für die Gitterenergien der Alkalihalogenide von *Mayer* und *Helmholtz*²⁾ angeführt. Die 9. Spalte enthält die Werte von A_g^1 . Die 10. Spalte enthält die Differenzen $G/80 - A_g^1$, welche mit A_1^s und mit A (therm) für anhydrisch krystallisierende Salze übereinstimmen sollten. Zur besseren Übersicht sind in Spalte 11 die Differenzen A (therm) $- G/80 + A_g^1$ angeführt. Wie aus der graphischen Darstellung in Fig. 1 zu ersehen ist, müssten die letztgenannten Differenzen für anhydrische Bodenkörper den Wert 0 besitzen.

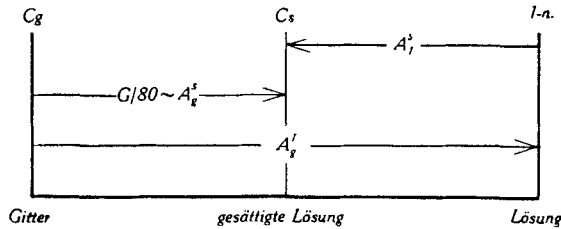


Fig. 1.

Stark negative Differenzen weisen darauf hin, dass in der Lösung Krystallhydrate als Bodenkörper entstehen; sie entsprechen ziemlich genau den beobachteten Hydratationswärmern in der 12. Spalte der Tabelle 5.

Auffallend sind die beiden positiven Differenzen der ersten beiden Glieder in Spalte 11. Diese sind offenbar dadurch bedingt, dass der Wert G/D bedeutend zu niedrig angenommen ist. Die Hydratation des Gitters vermag hier offenbar nur einen Teil der ionogenen Bindungen im Gitter zu lösen, so dass für die Verdünnungsenergie A_g^s ein bedeutend grösserer Betrag zur Verfügung steht. Dies würde bedeuten, dass in der gitterkonzentrierten Lösung nicht die angenommene totale Dissoziation, sondern noch beträchtliche Komplexbildung vorliegt, die erst bei der Verdünnung bis zur Sättigungskonzentration überwunden wird.

¹⁾ Siehe die Hydratationswärmern bei *J. A. Wasastjerna*, Soc. Scient. Fenn. VIII, Nr. 21, S. 7 (1935). ²⁾ *Z. Physik* 75, 19 (1932).

Durch dieselbe Überlegung würde auch erklärt, weshalb Silberchlorid, das nach dem Steinsalzttyp gebaut ist und auch fast dieselbe Gitterkonstante besitzt [$a(\text{AgCl}) = 5,540 \text{ \AA}$; $a(\text{NaCl}) = 5,628 \text{ \AA}$], $5,5 \times 10^5$ mal schwerer löslich ist als Natriumchlorid. Wie eine Überschlagsrechnung zeigt, könnte hier der grosse Löslichkeitsunterschied durch die Annahme von AgCl_3'' und AgCl_4''' -Komplexen in der gitterkonzentrierten Lösung erklärt werden.

Auch die geringere Löslichkeit von Natriumchlorid in D_2O wird durch obige Betrachtung verständlich: Einer Verminderung der Löslichkeit des Natriumchlorids im schweren Wasser von 15% steht ein Rückgang der Dielektrizitätskonstanten von ca. 1% gegenüber¹⁾.

Mit Benützung von Gleichung (10) ergibt sich nun

$$\lg \frac{C_s(\text{H}_2\text{O})}{C_s(\text{D}_2\text{O})} = \frac{G}{2,3 \cdot 2 RT} \left(\frac{1}{79} - \frac{1}{80} \right) \dots \dots \dots (11)$$

Nach dem Einsetzen des Wertes für die Gitterenergie $G = 183,1 \text{ kcal}$ des Natriumchlorids erhält man

$$\frac{C_s(\text{H}_2\text{O})}{C_s(\text{D}_2\text{O})} = 1,136$$

an Stelle des Sollwertes von 1,18. Diese Übereinstimmung scheint auch wieder darauf hinzuweisen, dass A_g^s bei praktisch vollständig dissoziierenden Salzen schon durch den einfachen Ansatz $A_g^s = G/80$ ziemlich richtig dargestellt wird. Eine genauere Berechnung dieses Arbeitsbetrages an verschiedenen Gittern wäre für die Theorie der Löslichkeit von grundlegender Bedeutung.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, dass sich die Löslichkeit der anhydriisch kristallisierenden Alkalihalogenide aus der Wärmetönung, Zersetzungsspannung und Entropie derselben ohne Berücksichtigung des Dissoziationsgrades der Lösung schon ziemlich genau berechnen lässt.

2. Es wird die Annahme entwickelt, dass von den Ionen eines total dissoziierenden Alkalihalogenids vom Gitter bis zur gesättigten Lösung ca. $1/80$ der Gitterenergie als osmotische Arbeit geleistet werden kann. Durch den Vergleich mit der osmotisch gewinnbaren Arbeit ergibt sich ein Mass für die Löslichkeit des Krystalls.

3. Beim Vergleich mit dem nach 1. erhaltenen Mass für die Löslichkeit lassen sich 3 deutlich verschiedene Fälle unterscheiden:

- a) Übereinstimmung bei den praktisch vollständig dissoziierenden und wasserfrei kristallisierenden Alkalihalogeniden.
- b) Eine negative Differenz als Anzeichen für die Bildung eines Krystallhydrates.

¹⁾ Siehe z. B. R. Frerichs, Das Wasserstoffisotop, Erg. d. exakt. Naturw. 13, 295 (1934).

c) Eine positive Differenz als Anzeichen für die Bildung von Komplexen im Gebiet von der gitterkonzentrierten bis zur gesättigten Lösung bei den Fluoriden der beiden ersten Alkalimetalle.

4. Es wird gezeigt, dass sich mit der Annahme unter 2. die Löslichkeitsverminderung von NaCl in schwerem Wasser gegenüber gewöhnlichem Wasser näherungsweise berechnen lässt.

Zürich, Laboratorium für anorganische Chemie an der
Eidg. Techn. Hochschule.

151. Notiz über die Photo-Oxydation des Carotins

von Emil Baur.

(9. X. 36.)

Vor kurzem ist gezeigt worden¹⁾, dass sowohl die Bindung von Jod an Taririnsäure, als die Abspaltung von Jod aus der Jodtaririnsäure durch Belichtung hervorgebracht wird. Es bildet sich im Licht ein stationärer Zustand aus, nach Massgabe des Massenwirkungsgesetzes, wenn das System in Chloroform-Lösung untersucht wird. Nun wissen wir durch die Untersuchungen von *Ch. Dufraisse*²⁾, dass der Kohlenwasserstoff Ruben $C_{42}H_{28}$ (= Dibenzol-difulven) im Licht ein Mol Sauerstoff anlagert, und dass das „Photo-Oxyd“ im Licht gleichfalls Sauerstoff abspaltet. In benzolischer Lösung besteht im Sonnenlicht stationäres Gleichgewicht bei 2 bis 8 mm O_2 -Druck³⁾. Neuerdings sind von *Dufraisse* ähnliche Photo-Oxyde beim Anthracen und Meso-diphenyl-anthracen⁴⁾ aufgefunden worden. Diese Photo-Oxyde sind zum Teil thermisch dissoziierbar, zum Teil nicht; in jedem Falle sind sie Vorformen mehr tiefgreifender Oxydationen, die sich anschliessen können.

Auch Carotin, $C_{40}H_{56}$, und verwandte „Lipochrome“, sind lichtempfindlich und nehmen am Licht Sauerstoff auf, nicht nur ein Mol auf ein Mol Farbstoff, sondern eine ganze Anzahl Mole unter Bleichung und völliger Zerstörung des Farbstoffs⁵⁾. Natürlich wird dieser Vorgang in Stufen vor sich gehen. Es ist naheliegend, dass die erste Stufe in einer blossen Anlagerung von ein Mol Sauerstoff an den Farbstoff bestehen mag, und es ist sehr wohl denkbar, dass diese erste Stufe ein „Photo-Oxyd“ liefern könnte, das im Licht einen messbaren Dissoziationsdruck hätte, ähnlich der Jod-taririnsäure und ähnlich dem Ruben-Photo-Oxyd.

¹⁾ *E. Baur*, *Helv.* **18**, 1149 (1935).

²⁾ Zusammenfassung siehe *Ch. Dufraisse*, *Bl.* [4] **53**, 789—849 (1933).

³⁾ a. a. O. Seite 831.

⁴⁾ *C. r.* **201**, 280, 428 (1935).

⁵⁾ *E. Baur* und *G. F. Fabbricotti*, *Helv.* **18**, 7 (1935).