

Die weiterhin untersuchte Einwirkung von Phosphorpentachlorid in Benzol auf den sorgfältig gereinigten Aldehyd ergab ein Öl, dessen Analysenzahlen, namentlich in dem zu niedrig gefundenen Chlorgehalt, erheblich von denen des zu erwartenden Dichlornitrobenzalchlorids abwichen, obwohl unveränderter Aldehyd mit Bisulfit entfernt und das Öl durch zweimalige Wasserdampfdestillation und anschliessende mehrfache Destillation im Hochvakuum gereinigt war. Es scheint, dass gerade die Destillation eine Abspaltung von Chlor oder Chlorwasserstoff befördert¹⁾.

Universität Basel, Anstalt für Organische Chemie.

141. Löslichkeitseigenschaften von Salzreihen mit gemeinsamem Anion²⁾

von W. D. Treadwell und A. Ammann.

(29. VIII. 38.)

Die Löslichkeitsverhältnisse der Salze einer Säure bilden eine Mannigfaltigkeit, die man das Löslichkeitsbild der Säure nennen könnte. Während zum Beispiel zahlreiche Anionen mit den edleren Schwermetallen ihre schwerstlöslichen Salze bilden, ergibt eine kleine Gruppe von sehr stabilen Anionen ihre schwerstlöslichen Niederschläge mit den grossen zweiwertigen Ionen der unedelsten Metalle. So liessen sich noch eine Reihe allgemeinbekannte Charakterzüge im Löslichkeitsbild der wichtigsten Anionen aufzählen, obgleich die einzelnen Löslichkeiten als höchst charakteristische Merkmale der Salze erscheinen.

Man kann sich nun fragen, welche Züge im Löslichkeitsbild eines Anions aus den Eigenschaften der Kationen abgeleitet werden können und welche als charakteristisch für die Salze bezeichnet werden müssen.

Am einfachsten dürfte sich die Antwort gestalten, wenn wir je zwei Salze eines gegebenen Anions miteinander vergleichen. Weiter entsteht dann die Frage, ob und wie weit es möglich sein wird, für ein gegebenes Kation das Anion so zu wählen, dass eine spezifisch schwerlösliche Kombination entsteht, etwa derart, dass der Abstand seiner Löslichkeit von andern Salzen, z. B. mit den in der Spannungsreihe benachbarten Kationen besonders gross erscheint.

¹⁾ Ähnliche Beobachtungen ergaben sich bei der Darstellung der 2-Nitro-4,5-dichlorbenzoesäure; P. Ruggli und H. Zaeslin, *Helv.* **19**, 437 (1936).

²⁾ Vorgetragen in der Winterversammlung der Schweizerischen chemischen Gesellschaft am 27. Februar 1937 in Bern.

Aus Arbeiten in dieser Richtung seien vor allem die bedeutsamen Versuche von *F. Feigl*, *R. Berg* und *H. Fischer* erwähnt¹⁾. Von diesen Autoren sind eine grosse Zahl von organischen Anionen mit bestimmten Strukturelementen und Valenzgruppierungen angegeben worden, welche für die Fällung oder als Farbreaktion bestimmter Schwermetallkationen sehr charakteristisch erscheinen. Als ein Fall einer besonders selektiven Reaktion erscheint die klassische Fällung des Nickels mit Dimethylglyoxim nach *L. Tschugaeff*²⁾. Fast immer handelt es sich bei diesen Reaktionen um die Bildung von innern Komplexsalzen, bei welchen alle Koordinationsstellen des salzbildenden Kations besetzt werden.

Es bietet nun ein erhebliches Interesse, die angeschnittene Frage auch vom thermodynamischen Standpunkt aus zu behandeln.

Für den Fall, dass es sich um Salze handelt, deren gesättigte Lösung in Wasser als praktisch vollständig ionisiert angesehen werden kann, lässt sich nämlich das Verhältnis der Löslichkeitsprodukte zweier Salze L_1/L_2 mit gemeinsamem Anion durch eine Summe invarianter physikalischer Grössen messen, der die Differenz der Gitterenergie der betreffenden Salze als individueller Summand gegenübersteht.

Am genauesten wird sich der Vergleich der Löslichkeiten bei isomorphen Salzen mit möglichst einfachen Gittern durchführen lassen, wobei die Wahl von Kationen gleicher Wertigkeit die Betrachtung erleichtert.

Besonderes Interesse beanspruchen wegen ihrer Mannigfaltigkeit und ihrer Bedeutung für die Gravimetrie die schwerlöslichen innern Komplexsalze der organischen Anionen. Wir haben daher zur Prüfung der im folgenden entwickelten Beziehungen neben einigen einfachen Salzen der Alkalien die Oxychinolate, Anthranilate und Pyridin-rhodanide zweiwertiger Schwermetalle herangezogen. Von diesen Salzen haben wir unter tunlichst vergleichbaren Bedingungen Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt. Untersucht wurden die Salze von Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Pd^{2+} , die zweckmässig in der hier angegebenen Reihenfolge nach steigenden Normalpotentialen verglichen werden.

Abgesehen von den Pyridin-rhodaniden, handelt es sich bei den von uns untersuchten Beispielen um innere Komplexsalze von einwertigen Anionen mit einem zweiwertigen Kation. Wir wollen daher die thermodynamischen Beziehungen zunächst für diesen Salztyp ableiten. Die Verallgemeinerung auf beliebige andere, total ionisierende, in ihrem Bau aber ähnliche Salztypen ergibt sich dann ohne weiteres.

¹⁾ Lit. in *F. Feigl*, Qualit. Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen.

²⁾ B. 38, 2520 (1905).

Wir bestimmen nun zunächst die isotherm reversible Verdünnungsarbeit der reagierenden Ionen, indem wir sie von einer bestimmten Anfangskonzentration aus bis zur Konzentration der gesättigten Lösung des Salzes verdünnen.

Da die in Frage kommenden Salze zu den schwer bis mässig löslichen Niederschlägen zählen, so können wir zum mindesten in der gesättigten Lösung praktisch vollständige elektrolytische Dissoziation annehmen nach dem Schema:



Ausgehend von 1 Mol $\text{M}^{\cdot\cdot}$ und 2 Molen X' , beide in molarer Konzentration, ist dann bis zu den Sättigungskonzentrationen C_M und C_X des Salzes MX_2 die osmotische Arbeit:

$$A_s^1 = RT \ln \frac{1}{C_{M^{\cdot\cdot}}} + 2 RT \ln \frac{1}{C_{X'}} = -RT \ln (C_{M^{\cdot\cdot}})(C_{X'})^2 = -RT \ln L \quad \dots \dots 2)$$

gewinnbar. $L = (C_{M^{\cdot\cdot}})(C_{X'})^2$ stellt das Löslichkeitsprodukt des Salzes MX_2 dar.

Es soll nun weiter die freie Bildungsenergie A des festen Salzes MX_2 bestimmt werden, wobei von 1 Mol des Metalls M und von 2 Molen des ungeladenen Restes X ausgegangen werde. Durch den Umstand, dass der ungeladene metalloide Rest X in der Regel nicht präparativ zugänglich sein wird, erfahren unsere Schlussfolgerungen dennoch keine Einschränkungen, deshalb nämlich, weil wir später immer nur mit Differenzen der Wärmetönung, der Energie, und der Entropie operieren, wobei die auf X bezüglichen Daten herausfallen. Jegliche Annahmen über X sind daher zulässig, welche mit den Sätzen der Thermodynamik in Einklang stehen.

Die Bildungsenergie des festen Salzes MX_2 gewinnen wir nun in zwei Stufen, wie folgt: Zuerst erfolge Ionisation von M und 2X in ihren molaren Lösungen, wobei die elektrische Energie $2F(\epsilon_{M^{\cdot\cdot}}^0 + \epsilon_{X'}^0)$ gewonnen wird. In diesem Produkt bedeuten $\epsilon_{M^{\cdot\cdot}}^0$ und $\epsilon_{X'}^0$ die respektiven elektrolytischen Potentiale und F die *Faraday'sche* Konstante. Nun werden die gewonnenen Ionenlösungen bis zu den Sättigungskonzentrationen des Salzes verdünnt, wobei die in 2) gegebene Arbeit gewonnen wird. Für die freie Bildungsenergie A des festen Salzes ergibt sich somit die Summe:

$$A = 2F(\epsilon_{M^{\cdot\cdot}}^0 + \epsilon_{X'}^0) - RT \cdot \ln L \quad \dots \dots \dots 3)$$

Mit Hilfe des ersten Hauptsatzes der Wärmetheorie:

$$U = A + T \Sigma S \quad \dots \dots \dots 4)$$

führen wir nun die Bildungswärme U von MX_2 aus M und 2X ein. So ergibt sich nach einer kleinen Umstellung die folgende Beziehung:

$$RT \cdot \ln L = 2F(\epsilon_{M^{\cdot\cdot}}^0 + \epsilon_{X'}^0) - U + T \Sigma S \quad \dots \dots \dots 5)$$

Das letzte Glied in 5) ist das Produkt aus der absoluten Temperatur T und der Summe der Entropieänderungen ΣS bei der Bildung des Salzes MX_2 .

Für zwei Salze mit gemeinsamem Anion, welche die Löslichkeitsprodukte L_1 und L_2 besitzen, ergibt sich durch Subtraktion der Gleichungen 5) die Beziehung:

$$RT \ln \frac{L_1}{L_2} = 2F(\varepsilon_1^0 - \varepsilon_2^0) - (U_1 - U_2) + T(\Sigma S_1 - \Sigma S_2) \quad . . . \quad 6)$$

welche ein wertvolles Mass für den Quotienten der Löslichkeitsprodukte L_1/L_2 darstellt. Wir wenden uns nun der Auswertung der Summanden der Gleichung 6) zu:

a) Die Differenz der Metallpotentiale $\varepsilon_1^0 - \varepsilon_2^0$ gegen ihre molaren Lösungen wurde gleich der Differenz ihrer Normalpotentiale gesetzt und die diesbezüglichen numerischen Daten den Tabellen von *Landolt-Börnstein* und *Lewis-Randall*¹⁾ entnommen.

b) Bestimmung von $U_1 - U_2$ durch die Energiegrössen im *Born-Haber*'schen Kreisprozess: In diesem Kreisprozess wird bekanntlich die Bildungswärme eines Ionengitters einmal direkt durch die chemische Vereinigung der ungeladenen metallischen und metalloidalen Gitterbestandteile gewonnen, das andere Mal über die Verdampfung derselben (wobei die Verdampfungswärmen aufzuwenden sind), ihre Ionisation (wobei die Ionisierungsenergie I für den Metalldampf aufzuwenden ist und die Ionenaffinität des Metalloiddampfes gewonnen wird) und schliesslich durch Vereinigung der Gasionen zum Gitter (wobei die Gitterenergie E_G des Salzes gewonnen wird).

Bei der Bildung der Differenz $U_1 - U_2$, die sich auf Salze mit gemeinsamem Anion bezieht, hebt sich jeweilen die (hypothetische) Verdampfungswärme und Elektronenaffinität des Metalloiddampfes heraus. Aus der Bilanz der genannten Energiestufen ergibt sich somit für die Differenz der Bildungswärmen $U_1 - U_2$ der Ausdruck:

$$(U_1 - U_2) = -(\lambda_1 - \lambda_2) - F(I_1 - I_2) + (E_{G_1} - E_{G_2}) \quad . . . \quad 7)$$

Die erste Klammer enthält die Differenz der Verdampfungswärmen der Metalle M_1 und M_2 , die zweite Klammer enthält die Differenz ihrer Ionisierungsspannungen, während die dritte Klammer die Differenz der Gitterenergien der miteinander verglichenen Salze enthält.

Für die leichtflüchtigen Metalle sind die Verdampfungswärmen meist auf wenige Prozente genau bekannt. Bei den hochsiedenden Eisenmetallen ist die Unsicherheit in den Verdampfungswärmen freilich bedeutend grösser. Ganz unsicher ist auch die Verdampfungswärme des Mangans. In Ermangelung genauerer Daten schätzen wir dieselbe etwas niedriger als diejenige des Eisens, nämlich 80 kcal,

¹⁾ Thermodynamik.

bezogen auf Zimmertemperatur. Die zu den folgenden Berechnungen verwendeten Daten über die Verdampfungswärme der Metalle sind der wertvollen Tabelle von *A. Eucken*¹⁾ entnommen. Es wurden jeweils die auf Zimmertemperatur bezüglichen Werte benützt.

Wesentlich gleichmässiger ist die Genauigkeit der gemessenen Ionisierungsspannungen. Es wurden die Werte aus der Zusammenstellung von *H. Kuhn*²⁾ benützt.

Über die Gitterenergie der uns speziell interessierenden innern Komplexsalze scheinen keine Daten vorhanden zu sein. Es erwächst uns daher noch die Aufgabe, nach Regeln zu suchen, mit denen wenigstens die Differenz dieser Gitterenergie mit einiger Sicherheit geschätzt werden können.

c) Bestimmung der Differenz der Entropieänderungen $S_1 - S_2$. Definitionsgemäss ist:

$$\begin{aligned} \Sigma S_1 &= 2 S_A + S_{M_I} - S_{M_I A_2} \\ \Sigma S_2 &= 2 S_A + S_{M_{II}} - S_{M_{II} A_2} \\ \hline \Sigma S_1 - \Sigma S_2 &= (S_{M_I} - S_{M_{II}}) - (S_{M_I A_2} - S_{M_{II} A_2}) \end{aligned} \quad \dots \dots \dots 8)$$

Nun hat *W. M. Latimer*³⁾ gezeigt, dass wenigstens für einfache Ionenkristalle die Entropie des Gitters näherungsweise durch den Ansatz:

$$S = \frac{3}{2} R \cdot \ln (\text{Molgew.}) + K \dots \dots \dots 9)$$

dargestellt werden kann. In der Klammer steht das Molgewicht der Ionen. *K* ist ein empirisches Zusatzglied, das für Salze von ähnlichem Typ eine Konstante darstellt.

Mit Benützung von 9) erhält man für die Differenz der Entropie der Salze:

$$-(S_{M_I A_2} - S_{M_{II} A_2}) = -\frac{3}{2} R \ln \frac{M_I}{M_{II}} \dots \dots \dots 10)$$

M_I und M_2 sind die Atomgewichte der zu vergleichenden Kationen. Die Entropiewerte der Metalle wurden zumeist aus der Zusammenstellung von *K. K. Kelley*⁴⁾ entnommen. Für Magnesium und die Alkalien wurden die von uns Neuberechneten Werte gewählt.

Ersetzen wir nun in 6) die Differenz der Wärmetönungen $U_1 - U_2$ und die Differenz der Entropieänderungen durch die Ausdrücke in 8) und 10), so ergibt sich:

$$\begin{aligned} RT \ln \frac{L_1}{L_2} &= 2 F (\epsilon_1^0 - \epsilon_2^0) + (\lambda_1 - \lambda_2) + F (I_1 - I_2) - (E_{G_1} - E_{G_2}) \\ &\quad + T (S_{M_I} - S_{M_{II}}) - \frac{3}{2} RT \ln \frac{M_I}{M_{II}} \dots \dots \dots 11) \end{aligned}$$

¹⁾ Metallwirtschaft 15, 27 (1936).

²⁾ Atomspektren, Hand- u. Jahrbuch der Chem. Physik (1934).

³⁾ Am. Soc. 43, 818 (1921).

⁴⁾ U. S. Bureau of Mines, Bull. 350 (1932).

Es ist nun sehr wichtig zu beachten, dass in 11) die ersten drei und die letzten beiden Summanden als invariantes Summenglied

$$\Sigma_i = 2 F(\epsilon_1^0 - \epsilon_2^0) + (\lambda_1 - \lambda_2) + F(I_1 - I_2) + T(S_{M_I} - S_{M_{II}}) - \frac{3}{2} RT \ln \frac{M_I}{M_{II}} \quad 11a)$$

das nur durch die Natur der Metalle bedingt ist, der Differenz der Gitterenergie der zum Vergleich gelangenden Salze gegenüberstehen:

$$RT \ln \frac{L_1}{L_2} = \Sigma_i - (E_{G_1} - E_{G_2}) \quad \dots \quad 12)$$

Aus Gleichung 12) lassen sich nun einige interessante allgemeine Schlüsse ziehen. Betrachten wir die Salze eines einfachen, stabilen Anions mit zwei Kationen von gleichem Durchmesser (wobei wir isomorphe Salze mit gleichem Gittertyp annehmen), so muss nach 12) die Differenz der Löslichkeiten allein durch Σ_i bestimmt sein, da $(E_{G_1} - E_{G_2})$ in diesem Fall verschwinden wird. Wenn trotz der Gleichheit der Kationendurchmesser dennoch merkbare Unterschiede zwischen

$$RT \ln \frac{L_1}{L_2} \text{ und } \Sigma_i$$

bestehen sollten, so messen diese den Unterschied in der Polarisierbarkeit der beiden Salzgitter.

Wenn bei sehr kleiner Invarianten-Summe Σ_i ein verhältnismässig grosser Wert von $RT \ln L_1/L_2$ vorliegt, so müssen merkbare Unterschiede in der Gitterenergie der Salze bestehen, bedingt entweder durch ungleichen Kationenradius oder durch Unterschiede in der Polarisierbarkeit der Gitter.

Es scheint indessen, dass bei grossen Unterschied im Durchmesser der Kationen einer Vertikalreihe des periodischen Systems auch die zugehörigen Invariantensummen Σ_i beträchtliche Werte annehmen. Wenn daher im Gebiet von gleichartigen Ionen etwa der Eisenmetalle mit einem Anion grosse Löslichkeitsunterschiede erzielt werden sollen, so muss dieses Anion auf jeden Fall leicht polarisierbar sein. Mit einer farblosen, stabilen Säure werden dagegen sicher keine grossen Löslichkeitsunterschiede erzielt werden können.

Scheinbar unerwartete Unterschiede in der Löslichkeit können auftreten, wenn die beiden Kationen bei gleicher Grösse und Elektrovalenz sich im Salzgitter mit verschiedener koordinativer Wertigkeit betätigen.

An Hand von Gleichung 12) sollen nun die Löslichkeitseigenschaften von einigen Salzreihen etwas näher betrachtet werden.

a) Chlorate, Perchlorate und Permanganate der Alkalien.

Diese Salze sind deshalb interessant, weil sich die Differenz ihrer Gitterenergien unabhängig von Gleichung 12) wenigstens annähernd schätzen lässt und andererseits die Σ_i -Werte ziemlich gut bestimmt werden können.

Insbesondere bei den Perchloraten wird man annehmen dürfen, dass sich die Differenz der Gitterenergien in ganz ähnlichen Grenzen bewegt wie bei den entsprechenden Bromiden und Jodiden der Alkalien. Vom Kalium- bis zum Cäsiumperchlorat dürfte also die Gitterenergie in Stufen von ca. 5 kcal. abnehmen.

Etwas zu gross muss die Differenz der Gitterenergien geschätzt werden, wenn man sich die Perchlorate regulär nach dem Steinsalztyp krystallisiert denkt und nun aus der Dichte der wirklichen Salze die Gitterabstände ihrer Steinsalzformen und nach *Born* die entsprechenden Gitterenergien berechnet. Vom Kalium- bis zum Cäsiumperchlorat erhält man auf diese Weise Differenzen der Gitterenergie von je 8 kcal.

Tabelle 1 enthält die Löslichkeitsprodukte L und die entsprechenden Verdünnungsarbeiten $RT \ln L_1/L_2$ in kcal. In Tabelle 2 sind die Invarianten-Summen Σ_i nebst ihren Bestandteilen nach 11a) aufgeführt, ferner die Ionenradien der Kationen und ihre Differenzen.

Tabelle 1.

Löslichkeiten und Löslichkeitsprodukte der Chlorate, Perchlorate und Permanganate der Alkalien.

Salz	Löslichkeit in Molen pro 1000 g H ₂ O	L	$RT \ln \frac{L_1}{L_2}$ in kcal
LiClO ₃	18,32	$3,36 \times 10^2$	0,82
NaClO ₃	9,20	$8,46 \times 10^1$	1,93
KClO ₃	0,58	$3,36 \times 10^{-1}$	0,71
RbClO ₃	0,32	$1,02 \times 10^{-1}$	0,11
CsClO ₃	0,29	$8,41 \times 10^{-2}$	
TlClO ₃	0,137	$1,88 \times 10^{-2}$	
LiClO ₄	—	—	
NaClO ₄ , 1 aq.	14,9	$2,22 \times 10^2$	5,75
KClO ₄	0,12	$1,44 \times 10^{-2}$	0,98
RbClO ₄	0,053	$2,81 \times 10^{-3}$	-0,32
CsClO ₄	0,069	$4,76 \times 10^{-3}$	
TlClO ₄	0,415	$1,72 \times 10^{-1}$	
KMnO ₄	0,405	$1,64 \times 10^{-1}$	2,43
RbMnO ₄	0,053	$2,81 \times 10^{-3}$	2,12
CsMnO ₄	0,009	$8,10 \times 10^{-5}$	

Die in Tabelle 3 aufgeführten Differenzen der Gitterenergien sind nach 12) berechnet. Wie zu erwarten war, kommen so etwas kleinere Werte heraus, als wir sie oben nach ganz rohen Methoden geschätzt haben. Tabelle 3 zeigt, dass die Differenz der Gitterenergie stets den grösseren Teil der Invariantensumme Σ_i kompensiert. Σ_i hat daher stets das entgegengesetzte Vorzeichen von der Differenz der Kationenradien.

Tabelle 2.
Invariantensummen und Ionenradien der Alkalien.

	Li—Na	Na—K	K—Rb	Rb—Cs
$F(\epsilon_1^0 - \epsilon_2^0)$	5,66	-4,84	0	-1,84
$F(I_1 - I_2)$	5,76	18,40	3,69	6,69
$\lambda_1 - \lambda_2$	15,0	4,3	2,1	0,9
$T(S_{MI} - S_{MII})$	-1,3	-1,36	-1,5	-0,96
$-\frac{3}{2} RT \ln \frac{M_I}{M_{II}}$	1,07	0,48	0,81	0,39
Σ_i in Kcal	+26,19	+17,32	+5,10	+5,18
Ionenradien r in Å	Li = 0,78	Na = 0,98	K = 1,33	Rb = 1,49 Cs = 1,65
$r_1 - r_2$	-0,20	-0,35	-0,16	-0,16

Tabelle 3.

Salze	Σ_i in kcal	Chlorate		Perchlorate		Permanganate	
		$RT \ln \frac{L_1}{L_2}$	ΔE_G nach 12)	$RT \ln \frac{L_1}{L_2}$	ΔE_G nach 12)	$RT \ln \frac{L_1}{L_2}$	ΔE_G nach 12)
Li—Na	26,19	0,82	25,37	—	—	—	—
Na—K	17,32	1,93	15,39	5,75	11,57	—	—
K—Rb	5,10	0,71	4,39	0,98	4,12	2,43	2,67
Rb—Cs	5,18	0,11	5,07	-0,32	5,50	2,12	3,06

Betrachten wir zunächst die wasserfrei kristallisierenden Perchlorate von Kalium, Rubidium und Cäsium: Aus den geringen Differenzen der Gitterenergien kann nun allgemein geschlossen werden, dass zwischen den Salzen von Kalium, Rubidium und Cäsium mit grossen, undeformierbaren einwertigen Anionen keine grossen Differenzen der Löslichkeit zustande kommen können, weil sich die Gitterenergie zu wenig mit dem Ionenradius ändert. Erst mit höherwertigen Anionen, deren Gitterenergie sich viel emp-

findlicher mit dem Kationenradius ändert, können grössere Unterschiede in der Löslichkeit der Alkalisalze erwartet werden. So zeigen sich in der Tat sehr beträchtliche Unterschiede in der Löslichkeit der Alkalisalze mit der dreibasischen Phosphorwolframsäure.

Interessant ist ferner der Vergleich der Salze des Rb- und Tl-Ions, die nach *V. M. Goldschmidt*¹⁾ den gleichen Radius von 1,49 Å besitzen. Für die Invariantensumme erhält man

$$\Sigma_i(\text{Rb-Tl}) = \text{ca. } -6,6 \text{ kcal}$$

wobei die hohe Verdampfungswärme des Thalliums ausschlaggebend ist für den negativen Wert von Σ_i . Da wegen der Gleichheit der Kationenradien die Differenz der Gitterenergien mit einem wenig deformierbaren Anion nur sehr klein sein wird, so muss die Grösse der Invariantensumme $\Sigma_i(\text{Rb-Tl})$ das Verhältnis der Löslichkeiten bestimmen. Wie Gleichung 12) verlangt, ist denn auch Rubidiumperchlorat erheblich schwerer löslich als das entsprechende Thalliumsalz.

Aber schon bei den Chloraten schlägt das Verhältnis der Löslichkeiten wegen der grösseren Deformierbarkeit des Thalliumchloratgitters um, und der weitere Abbau des Sauerstoffs im Anion führt ja schliesslich zu dem sehr schwer löslichen TlCl .

In diesem Zusammenhang ist es auch verständlich, dass das Tl-Ion in der Reihe der Chloroplatinate ein schwerer lösliches Salz bildet, als das Rb-Ion.

Die Löslichkeitsverhältnisse der Alkaliperchlorate zeigen, wie zu erwarten, weitgehende Ähnlichkeit mit denjenigen der Alkalipermanganate.

b) In der Gruppe der Erdalkalien lassen sich noch keine genaueren Werte von Σ_i berechnen. Es soll daher nur versucht werden, einen Näherungswert für $\Sigma_i(\text{Mg-Ca})$ zu bestimmen.

Durch Extrapolation der Zersetzungsspannung vom geschmolzenen Magnesium- und Calciumchlorid auf Zimmertemperatur finden wir $E(\text{MgCl}_2) = 3,07$ Volt und $E(\text{CaCl}_2) = 3,93$ Volt. Wir nehmen nun an, dass bei der elektrolytischen Zersetzung der wässrigen Lösungen noch die Hydratationswärmen der wasserfreien Salze zu den respektiven Hexahydraten aufzuwenden wären. Mit Benützung der Hydratationswärmen von *Thomsen*²⁾: $\text{MgCl}_2, 6 \text{ aq} = 32,97$ kcal und $\text{CaCl}_2, 6 \text{ aq} = 21,75$ kcal findet man als groben Näherungswert für die Differenz der elektrolytischen Potentiale $\epsilon_{\text{Mg}}^0 - \epsilon_{\text{Ca}}^0 = -0,62$ Volt, einer Arbeit von $-28,6$ kcal entsprechend. Die Differenz der Ionisierungsenergie $J_1 - J_2$ beträgt 107 kcal;

$$T(S_{\text{Mg}} - S_{\text{Ca}}) = (7,8 - 10,4) 0,291 = -0,76 \text{ kcal};$$

$$-\frac{3}{2} R T \ln \frac{M_1}{M_2} = 0,46 \text{ kcal.}$$

¹⁾ Norweg. Akad. 58 (1926); Kopie in *Treadwell*, Qualit. Analyse.

²⁾ Thermochem. Untersuchungen, Bd. III.

Die Differenz der Verdampfungswärmen $\lambda_{Mg} - \lambda_{Ca}$ beträgt 34,9—45,5 = 10,6 kcal. Für Σ_i resultiert daraus der hohe Wert von 67,6 kcal. Es liegt nun auf der Hand, dass der grösste Teil dieses Energiebetrages durch die Differenz der Gitterenergie der zu betrachtenden Salze ausgeglichen werden muss.

Von Magnesium und Calcium sind die Gitterenergien der Oxyde und Sulfide gut bekannt. *J. E. Meyer*¹⁾ hat diese Daten recht sorgfältig berechnet und dabei die folgenden Werte gefunden:

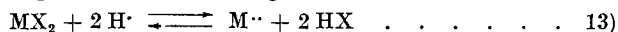
	MgO	CaO	MgS	CaS
Gitterenergie in kcal	939	831	800	737
Differenz		108		63

Wie man sieht, wird bei den Oxyden der Wert von = 67,6 durch die Differenz der Gitterenergie nach Gleichung 12) überkompensiert, so dass für das Calciumoxyd, in Übereinstimmung mit der Erfahrung die grössere Löslichkeit berechnet wird.

Sowie aber der Radius des Anions ansteigt ($r_{O''} = 1,32 \text{ \AA}$; $r_{S''} = 1,74 \text{ \AA}$) so sinkt die Differenz der Gitterenergien rasch unter den Betrag von $\Sigma_i = 67,6 \text{ kcal}$, so dass nun das Ca^{++} -Ion jeweils das schwerer lösliche Salz bildet: In der Tat bildet das Ca^{++} -Ion mit den grossen stabilen zweiwertigen Sauerstoffsäuren die schwerer löslichen Salze als das Mg^{++} -Ion. In ähnlicher Weise lässt sich auch zeigen, dass die Sulfate des Strontiums und Bariums schwerer löslich sein müssen, als das Sulfat des Calciums.

c) Innere Komplexsalze der zweiwertigen Schwermetalle.

Die hierhergehörigen Salze beanspruchen wegen ihrer Bedeutung für die Gewichtsanalyse besonderes Interesse. Für eine Reihe dieser Salze können die Werte von $RT \ln L_1/L_2$ aus den Löslichkeitsbestimmungen von *A. Ammann*²⁾ berechnet werden, sofern für den Lösungsvorgang das folgende Schema angenommen werden darf:



Nun sprechen allerdings *Ammann's* Beobachtungen dafür, dass schon eine reichliche Auflösung nach:



erfolgt. Da wir indessen die Löslichkeitsprodukte im folgenden nur zu qualitativen Vergleichsbetrachtungen verwenden, begnügen wir uns damit, dieselben mit Gleichung 13) zu berechnen:

$$K = \frac{(H^+)(X')}{(HX)}; \quad (X') = K \frac{(HX)}{(H^+)}$$

¹⁾ Z. Physik 75, 750 (1932).
²⁾ Diss. E. T. H. (1935).

Somit

$$L = (M^{\cdot\cdot})(X')^2 = \frac{(M^{\cdot\cdot}) K^2 (HX)^2}{(H^{\cdot})^2} \dots \dots \dots 15)$$

Da in der Lösung des reinen Salzes $(HX) = 2 (M^{\cdot\cdot})$, so wird

$$L = \frac{4 (M^{\cdot\cdot})^3 K^2}{(H^{\cdot})^2} \dots \dots \dots 16)$$

Für zwei Salze mit gleichem Anion, deren Löslichkeit in der gleichen Säure gemessen wurde, gilt dann:

$$\frac{L_1}{L_2} = \frac{(M_1)^3}{(M_2)^3} \dots \dots \dots 17)$$

In Tabelle 4 sind die Löslichkeiten und Löslichkeitsprodukte der Anthranilate und Oxychinolate zusammengestellt. Tabelle 5 enthält einige Löslichkeitsdaten von Kupferronsalzen, Benzoinoximen und Salicylaldoximen, Tabelle 6 orientiert über die Löslichkeit von einigen analytisch wichtigen Pyridin-rhodaniden in Wasser und absolutem Alkohol.

Tabelle 7 enthält die Invariantensummen der zweiwertigen Schwermetalle, die nach edler werdenden elektrolytischen Potentialen geordnet sind. In den beiden letzten Spalten sind die Ionenradien nach *Goldschmidt* und ihre Differenzen angeführt. Die Radien von $Cu^{\cdot\cdot}$ und von $Pd^{\cdot\cdot}$ wurden von uns zu 0,77 Å und zu 0,81 Å geschätzt.

In Tabelle 7b sind die Invariantensummen Σ_i und die aus Gleichung 12) resultierenden Differenzen der Gitterenergien für die Oxychinolate und die Anthranilate zusammengestellt.

Tabelle 4.

Salz	Anthranilate			Oxychinolate		
	Löslichkeit in 1-n. CH_3COOH in Mol/l Lsg.	$L' = 4(Me)^3$ Siehe Gl. 15)—17)	$RT \ln \frac{L_1}{L_2}$	Löslichkeit in 1-n. CH_3COOH in Mol/l Lsg.	$L' = 4(Me)^3$ Siehe Gl. 15)—17)	$RT \ln \frac{L_1}{L_2}$
Mn	$1,82 \times 10^{-2}$	$2,41 \times 10^{-5}$		$1,45 \times 10^{-2}$	$1,25 \times 10^{-5}$	
Zn	$6,92 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-6}$	1,73	$4,09 \times 10^{-3}$	$2,74 \times 10^{-7}$	2,02
Fe	$1,24 \times 10^{-2}$	$7,63 \times 10^{-6}$	-1,15	$5,90 \times 10^{-3}$	$8,35 \times 10^{-7}$	-2,04
Cd	$1,41 \times 10^{-2}$	$1,12 \times 10^{-5}$	-0,23	$1,08 \times 10^{-2}$	$5,04 \times 10^{-6}$	-1,07
Co	$4,12 \times 10^{-3}$	$2,80 \times 10^{-7}$	2,22	$2,45 \times 10^{-3}$	$5,88 \times 10^{-8}$	2,65
Ni	$2,43 \times 10^{-3}$	$5,74 \times 10^{-8}$	0,95	$2,20 \times 10^{-3}$	$4,26 \times 10^{-8}$	0,19
Pb	$1,56 \cdot 10^{-2}$	$1,52 \times 10^{-5}$	-3,33	$3,76 \times 10^{-2}$	$2,13 \times 10^{-4}$	-5,08
Cu	$9,03 \times 10^{-4}$	$2,95 \times 10^{-9}$	5,00	$5,70 \times 10^{-4}$	$7,41 \times 10^{-10}$	7,50
Pd	$1,13 \times 10^{-4}$	$5,77 \times 10^{-12}$	3,72	$5,20 \times 10^{-5}$	$5,73 \times 10^{-13}$	4,25

Tabelle 4a.

Krystallwassergehalte der Anthranilate und Oxychinolate bei Zimmertemperatur.

Salz	Anthranilate	Oxychinolate
Mn	0	2
Zn	0	2
Fe	—	—
Cd	0	2
Co	2	2
Ni	2	2
Pb	—	—
Cu	0	0
Pd	—	5 ¹⁾

Tabelle 5.

Löslichkeiten von Salicylaldoxim-, Benzoin- und Kupferron-(Nitrosophenyl-hydroxylamin)-Salzen.

Salz	Salicylaldoxim ²⁾		Benzoinoxim ³⁾		Kupferron ³⁾	
	Me in Mol/l	$L' = 4(\text{Me})^3$	Me in Mol/l	$L' = 4(\text{Me})^3$	Me in Mol/l	$L' = 4(\text{Me})^3$
Mn	leicht lösl.	—	leicht lösl.	—	$7,55 \times 10^{-3}$	$1,72 \times 10^{-6}$
Zn	„ „	—	„ „	—	$6,3 \times 10^{-3}$	$1,00 \times 10^{-6}$
Fe	„ „	—	„ „	—	—	—
Cd	„ „	—	„ „	—	$5,46 \times 10^{-3}$	$6,51 \times 10^{-7}$
Co	—	—	—	—	$1,07 \times 10^{-2}$	$4,9 \times 10^{-6}$
Ni	$4,86 \times 10^{-3}$	$4,59 \times 10^{-11}$	$9,8 \times 10^{-4}$	$3,8 \times 10^{-9}$	$1,06 \times 10^{-2}$	$4,76 \times 10^{-6}$
Pb	leicht lösl.	—	leicht lösl.	—	—	—
Cu	$2,2 \times 10^{-4}$	$2,26 \times 10^{-7}$	$7,8 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-9}$	$1,3 \times 10^{-4}$	$8,79 \times 10^{-12}$
Pd	—	—	—	—	—	—

Tabelle 6.

Löslichkeit der Pyridin-rhodanide in Wasser und in absolutem Alkohol.

Salz	Löslichkeit in H ₂ O Mol/l	Löslichkeit in abs. Alkohol Mol/l
Mn	$25,1 \times 10^{-2}$	$4,5 \times 10^{-2}$
Zn	$7,3 \times 10^{-3}$	$9,63 \times 10^{-3}$
Fe(II)	$1,36 \times 10^{-2}$	$2,02 \times 10^{-2}$
Cd	$4,58 \times 10^{-3}$	$3,22 \times 10^{-3}$
Co	$3,73 \times 10^{-3}$	$1,17 \times 10^{-2}$
Ni	$4,77 \times 10^{-3}$	$9,2 \times 10^{-3}$
Pb ⁴⁾	—	—
Cu	$5,5 \times 10^{-4}$	$7,5 \times 10^{-4}$
Pd	—	—

¹⁾ Wird bei 100° C leicht entwässert.

²⁾ Löslichkeit in 0,01-n. HCl.

³⁾ Löslichkeit in 0,01-n. CH₃COOH.

⁴⁾ Gibt das normale Rhodanid.

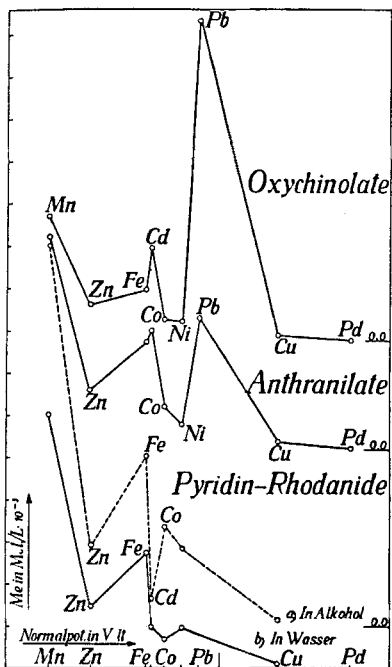


Fig. 1.

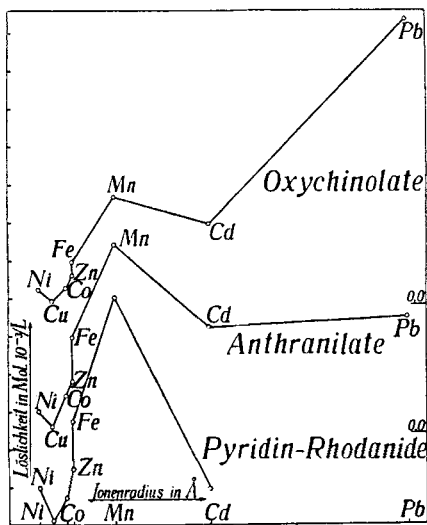


Fig. 2.

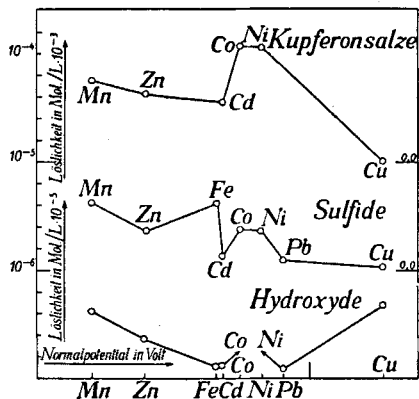


Fig. 3.

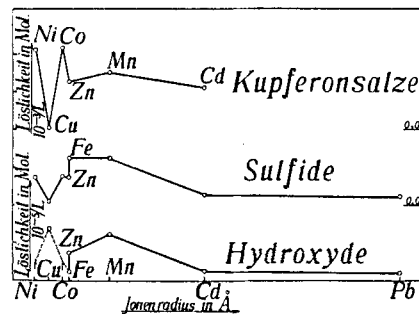


Fig. 4.

In Fig. 1¹⁾ sind die Löslichkeiten der Oxychinolate, Anthranilate und Pyridinrhodanide gegen die Normalpotentiale der Kationen, in Fig. 2 gegen die Kationenradien aufgetragen. In beiden Figuren zeigt sich bei den Oxychinolaten und Anthranilaten, deren Komplexe ähnlichen Bau aufweisen, eine frappante Ähnlichkeit

¹⁾ Die Figuren 1—4 sind auch abgedruckt in „Tabellen und Vorschriften zur quantitativen Analyse“ von W. D. Treadwell, Leipzig und Wien, Franz Deutike, 1938.

im Verlauf der Löslichkeiten. Die Übereinstimmung ist umsomehr bemerkenswert, als die Anthranilate und Oxychinolate zum Teil verschiedene Salzhydrate bilden. Hierüber orientiert Tabelle 4a.

Aber auch bei den Pyridin-rhodaniden ist trotz des wesentlich anderen Baus der Salze ein ähnlicher Verlauf der Löslichkeiten zu bemerken. Dieser Sachverhalt weist offenbar darauf hin, dass die Löslichkeitsunterschiede weitgehend durch die Eigenschaften der Kationen bedingt sind. Allgemein gilt, dass positive Änderung der Normalpotentiale und Annäherung der Kationendurchmesser an einen Wert von ca. 0,76 Å die Bildung schwerlöslicher Salze begünstigt.

In Fig. 3 und 4 sind die Löslichkeiten der Hydroxyde, Sulfide und Kupferronsalze von einigen zweiwertigen Schwermetallen gegen die Normalpotentiale und Kationenradien aufgetragen. Auch die Lösungsbilder dieser Salze zeigen unverkennbare Ähnlichkeiten.

Hier sind freilich zumal die Löslichkeiten der Hydroxyde und Sulfide infolge von Alterungserscheinungen starken Änderungen unterworfen. Bei den Sulfiden überrascht die geringe Differenz der Löslichkeiten in Fig. 3, die sich im wesentlichen aus den Bestimmungen von *O. Weigel*¹⁾ ergeben. Um die Sulfidtrennungen der Analyse auf Grund dieser geringen Löslichkeitsdifferenzen zu verstehen, muss man eine sehr empfindliche und verschiedene Abhängigkeit der Fällungsgeschwindigkeit von der Acidität, respektive sehr verschieden grosse Alterungsgeschwindigkeit der in der Entstehung begriffenen Niederschläge annehmen.

Im wesentlichen die gleiche Reihenfolge der Sulfidlöslichkeiten, jedoch mit grösseren Differenzwerten erhält man durch thermodynamische Berechnung nach Gleichung 6) unter Verwendung der auf die trockenen Substanzen bezüglichen Werte der Wärmetönungen und Entropien.

Betrachten wir nun die Σ_i -Werte in Tabelle 7. Beim Kationenpaar Zn—Fe, wo beide Ionen den gleichen Radius besitzen, ist der hohe Wert von $\Sigma_i = 28,6$ kcal nicht zu erwarten. Da die Differenz der Gitterenergien praktisch verschwindet, so sollte auch für Σ_i nur ein kleiner Wert herauskommen.

Nach den Bestimmungen von *O. Weigel*²⁾ beträgt die Löslichkeit von ZnS $7,06 \times 10^{-5}$, von Zinkblende $6,63 \times 10^{-6}$, von FeS $7,01 \times 10^{-5}$.

$RT \ln L_{\text{ZnS}}/L_{\text{FeS}}$ kann also höchstens einen Wert von $-1,4$ kcal erreichen. Der oben berechnete Wert von 28,6 ist also um 30 kcal zu hoch. Zur Erklärung der Diskrepanz muss angenommen werden, dass zwischen dem normalen Eisendampf und demjenigen, von welchem aus die Ionisierungsarbeiten gezählt sind, der in Frage kommende Energieunterschied vorhanden ist (Dissoziation von polymerem Dampf und Aktivierung des Dissoziationsproduktes).

¹⁾ Z. physikal. Ch. 58, 293 (1907).

²⁾ l. c.

Ähnliche Energiedifferenzen sind auch bei den übrigen Eisenmetallen und beim Mangan zu erwarten. Dem entsprechend wollen wir bei den genannten Metallen an den Σ_i -Werten eine Korrektur von 30 Kcal anbringen. Die korrigierten Σ_i -Werte sind unten in Tabelle 7 angeführt. Diese Daten wollen wir nun zunächst zur Diskussion der Sulfidlöslichkeiten verwenden:

Tabelle 7.
Invariantensumme Σ_i zweiwertiger Schwermetalle.

	Mn-Zn	Zn-Fe	Fe-Cd	Cd-Co	Co-Ni	Ni-Pb	Pb-Cu	Cu-Pd
$2 F (\varepsilon_1^0 - \varepsilon_2^0)$	15,7	15,0	1,4	3,7	4,6	4,6	21,2	22,2
$F(J_1 - J_2)$	-95,5	67,1	-32,7	17,3	-14,5	87,5	-125,6	-5,1
$\lambda_1 - \lambda_2$	32,2	-54,4	58,0	-55,6	-3	36,0	-25,0	-10,6
$T(S_{M_1} - S_{M_2})$	-0,8	1,0	-1,7	1,7	-0,1	-2,5	2,3	-0,3
$-\frac{3}{2} RT \ln \frac{M_1}{M_2}$	0,2	-0,1	0,6	-0,6	0	-1,1	-1,1	0,5
Σ_i	-48,2	28,6	25,6	-33,5	-13,0	127,5	-128,2	6,7
Σ_i (korr.)	-18,2	0,0	55,6	-63,5	-13,0	154,5	-128,2	6,7
Ionenradien in Å	$r_{Mn} = 0,91$	$r_{Zn} = 0,83$	$r_{Fe} = 0,83$	$r_{Cd} = 1,03$	$r_{Co} = 0,82$	$r_{Ni} = 0,78$	$r_{Pb} = 1,32$	$r_{Cu} \sim 0,77$ $r_{Pd} \sim 0,78$
Differenz der Ionenradien in Å	+0,08	0	-0,20	+0,21	+0,04	-0,54	+0,55	-0,01

Tabelle 7a.
Nach Gleichung 12) berechnete Werte von $RT \ln L_1/L_2$ für die Sulfide zweiwertiger Schwermetalle.

	Mn-Zn	Zn-Fe	Fe-Cd	Cd-Co	Co-Ni	Ni-Pb	Pb-Cu	Cu-Pd
Differenz der Ionenradien in Å	+0,08	0	-0,2	+0,21	+0,04	-0,54	+0,55	-0,01
Σ_i (korr.)	-18,2	-1,4	55,6	-63,5	-13	154,5	-128,2	6,7
$-(E_{G_1} - E_{G_2})^1$	+22,2	0	-51,9	55,5	+11,1	-130	132	-1,9
$RT \ln L_1/L_2$	+4,0	-1,4	+3,7	-8,0	-1,9	+24,5?	+3,8	+2,8

Zur Abschätzung der Differenz der Gitterenergien wählen wir den Ansatz:

$$E_{G_1} - E_{G_2} = K \left(\frac{1}{r_A + r_{K_1}} - \frac{1}{r_A - r_{K_2}} \right) \dots \dots \dots 18)$$

worin K einen konstanten Faktor darstellt; r_A ist der Anionenradius der zum Vergleich gelangenden Salze, r_{K_1} und r_{K_2} bedeuten die

¹⁾ Berechnet nach dem Ansatz 18) mit $K = 1850$ und $r_A = 1,74$.

Radien der Kationen. Aus den Gitterenergien von S. 1258 und den Ionenradien von *Goldschmidt*¹⁾

$$r_{S''} = 1,74; \quad r_{Mg''} = 0,78; \quad r_{Ca''} = 1,06 \text{ \AA}$$

ergibt sich K zu 1570. Wir müssen indessen bei den Schwermetallsulfiden mit starken Polarisierungseffekten rechnen und wählen daher für unsere Sulfide einen um 11,5% grösseren Faktor, nämlich 1850. Mit Benützung dieses Wertes von K sind nun die in Tabelle 7a aufgeführten Differenzen der Gitterenergien der Metallsulfide berechnet. Daruntergesetzt sind die Werte von $RT \ln L_1/L_2$, welche sich nach 12) aus der Differenz Σ_i (korr.) — $(E_{G_1} - E_{G_2})$ ergeben. Positive Werte von $RT \ln L_1/L_2$ bedeuten, dass das erste Metall des Paares das leichterlösliche Sulfid bildet, während negative Werte von $RT \ln L_1/L_2$ das zweite Metallsulfid als das leichter lösliche kennzeichnen.

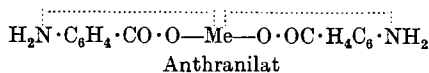
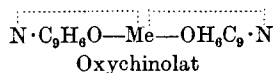
Tabelle 7b.

Nach Gleichung 12) berechnete Werte von $RT \ln L_1/L_2$ für die Oxychinolate und Anthranilate zweiwertiger Schwermetalle.

	Mn-Zn	Zn-Fe	Fe-Cd	Cd-Co	Co-Ni	Ni-Pb	Pb-Cu	Cu-Pd
Differenz der Ionenradien in Å	+0,08	0	-0,2	+0,21	+0,04	-0,54	+0,55	-0,01
Σ_i (korr.)	-18,2	-1,4	55,6	-63,5	-13	154,5	-128,2	6,7
$-(E_{G_1} - E_{G_2})^2$	27,6	0	-63,5	+68	+15,6	-156,5	160	-3,9
$RT \ln L_1/L_2$	+9,4	-1,4	-7,9	+4,5	+2,6	-2,0	+31,8?	+2,8
$RT \ln L_1/L_2$ für die Anthranilate aus der Löslichkeit berechnet	+1,73	-1,15	-0,23	+2,22	+0,95	-3,33	+5,00	+3,72
$RT \ln L_1/L_2$ für die Oxychinolate aus der Löslichkeit berechnet	+2,02	-2,04	-1,07	+2,65	+0,19	-5,08	+7,50	+4,25

Tabelle 7a zeigt, dass bei Anwendung von Gleichung 12) das Mass für die Löslichkeitsdifferenzen der Sulfide, nämlich $RT \ln L_1/L_2$ nach Vorzeichen und Grössenordnung im allgemeinen richtig herauskommt.

Betrachten wir nun die Metallkomplexe der Oxychinolate und Anthranilate. Im Sinne von *A. Werner* sind dieselben in folgender Weise zu formulieren:



¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Berechnet nach dem Ansatz 18) mit $K = 920$ und $r_A = 0,76$.

Es wurde nun die Annahme gemacht, dass die Gitterenergie der Komplexe in der Hauptsache durch den Abstand des Kations bis zur Bindungsstelle des Anions bestimmt wird. Dabei wurde der Anteil des Anions r_A gleich der halben Länge einer C—O-Bindung geschätzt und dementsprechend zu 0,76 Å angenommen. Nun wurden die Differenzen der Gitterenergien mit dem Ansatz von 18) ermittelt, wobei K durch Probieren zu 920 ermittelt wurde.

Der kleine Wert des „Anionenradius“ von 0,76 Å bewirkt, dass jetzt eine ganz andere Reihenfolge der Löslichkeiten als bei den Sulfiden entsteht.

Wie Tabelle 7b zeigt, lässt sich bereits mit den gewählten höchst rohen und unvollständigen Annahmen die Differenz der Löslichkeiten der Oxychinolate und Anthranilate nach dem Vorzeichen und im allgemeinen auch nach der Grössenordnung richtig darstellen.

Im Lösungsbild der Salze des Anions macht sich der Abstand des Kations zur Bindungsstelle am Anion in der empfindlichsten Weise bemerkbar: Änderungen des „Anionenradius“ von nur ein bis wenigen Hundertstel Ångströmeinheiten verwischen sofort die Ähnlichkeit der berechneten mit den beobachteten Löslichkeitsunterschieden, da sie leicht die Differenzen der Gitterenergien um eine bis mehrere kcal verschieben können.

Nach dem Gesagten ist es verständlich, dass die Anionen, welche bei der Komplexbildung 5- und 6-Ringe erzeugen, solche Kationen bevorzugen werden, welche einen Radius von ca. 0,76 Å aufweisen. Unter diesen Umständen erleiden die salzbildenden Valenzen des Anions die geringste Abbiegung. Um Vierringe mit je einem O- und N- oder zwei O-Atomen mit Hilfe eines zweiwertigen Kations möglichst spannungsfrei zu schliessen, eignen sich am besten die grösseren Erdalkalien und das Blei-ion.

Die Gleichungen 12 und 18 erklären auch, dass sich sehr ähnliche organische Körper mit polaren Eigenschaften durch Adsorption trennen lassen, wenn nur ein Adsorbens gewählt wird, dessen Gitter auf die eine organische Verbindung gut, auf die andere schlecht passt. Es möge z. B. bei der Bildung der Adsorptionsverbindung im einen Fall nur eine Deformation einer Valenzrichtung von 10^0 nötig sein, im andern Falle jedoch nicht, so sollte dieser Unterschied der Adsorptionsgitter für eine chromatographische Trennung der beiden Komponenten bereits ausreichen. Solche Deformationen können nämlich schon Unterschiede in der Gitterenergie von 2 bis 4 kcal ausmachen, die zu merklichen Unterschieden in der Adsorbierbarkeit führen müssen.