

## NOTIZEN

## Bestimmung des Anionengewichtes von Bellucci-Salz

Von R. NAST und W. PFAB

Chemisches Institut der Universität Heidelberg  
(Z. Naturforsch. **12 b**, 122 [1957]; eingegangen am 6. Dezember 1956)

Durch salzkryoskopische Messungen am System Kaliumnitrat/Eis/Bellucci-Salz wird gezeigt, daß wäßrige Lösungen des von BELLUCCI erstmals dargestellten Salzes  $K_2[Ni(CN)_3]$  dimere Anionen  $[[Ni(CN)_3]^{2-}]_2$  als kryoskopisch wirksame Teilchen enthalten. Die schon im Kristall vorgebildeten zweikernigen Anionen  $[Ni_2(CN)_6]^{4-}$  machen den Diamagnetismus solcher Lösungen verständlich.

Kürzlich wurde auf röntgenographischem Wege gezeigt<sup>1</sup>, daß der Diamagnetismus von kristallinem Bellucci-Salz der stöchiometrischen Zusammensetzung  $K_2[Ni(CN)_3]$  auf eine zweikernige Struktur, entsprechend der Formulierung  $K_4[Ni_2(CN)_6]$ , zurückzuführen ist. Da wäßrige Lösungen dieses Salzes ebenfalls diamagnetisch sind<sup>2</sup>, war auch in gelöstem Zustand das Vorliegen zweikerniger Anionen zu erwarten. Die Richtigkeit dieser Vermutung wurde durch kryoskopische Messungen in eutektischer Schmelze von Kaliumnitrat-Eis überprüft, in der Bellucci-Salz hinreichend löslich ist.

Die eutektische Temperatur der genannten kryohydratischen Schmelze wird durch gelöste Fremdstoffe nach dem Raoult'schen Gesetz

$$\Delta t = K \cdot c \quad (1)$$

( $\Delta t$  = Schmelzpunktdepression in  $^{\circ}\text{C}$ ,  $K$  = molare Depression,  $c$  = Konzentration des untersuchten Fremdstoffes in Molen pro 1000 g Lösungsmittel) erniedrigt, wobei nur lösungsmittel-fremde Teilchen, im vorliegenden Falle also nur die Anionen  $[[Ni(CN)_3]^{2-}]_n$  kryoskopisch wirksam sind. Drückt man die Konzentration  $C$  in Grammatomen Nickel pro 1000 g Lösungsmittel aus und ist  $n$  die Zahl der Ni-Atome im komplexen Anion, dann gilt die Beziehung

$$c = \frac{C}{n}. \quad (2)$$

Aus (1) und (2) ergibt sich

$$\frac{K}{n} = \frac{\Delta t}{C}. \quad (3)$$

Da sich die Aktivitäts-Koeffizienten der in der konzentrierten Salzlösung enthaltenen Ionen durch den Zusatz des Fremdstoffes Bellucci-Salz wenig und nur in linearer Weise ändern, läßt sich der Wert für  $K_0/n$  bei un-

<sup>1</sup> R. NAST u. W. PFAB, Naturwissenschaften **39**, 300 [1957].

<sup>2</sup> L. SZEGÖ u. P. OSTINELLI, Gazz. chim. ital. **60**, 946 [1930].  
D. P. MELLOR u. D. P. CRAIG, J. Proc. Roy. Soc. New South Wales **74**, 475 [1941].

endlicher Verdünnung ( $C = 0$ ) bequem extrapoliieren (Abb. 1).

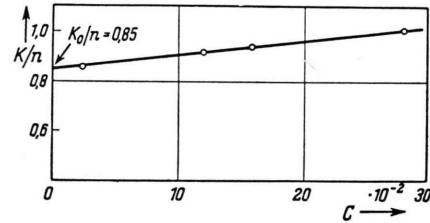
Die kryoskopischen Messungen wurden nach der von JAHR und Mitarb.<sup>3</sup> entwickelten Methode unter Verwendung von 20 ml  $\text{H}_2\text{O} + 5 \text{ g KNO}_3$  durchgeführt. Das dort beschriebene Meßgefäß war im oberen Teil mit einem seitlichen Ansatzrohr versehen, so daß die luftempfindliche Bellucci-Salzlösung unter Stickstoffatmosphäre gehalten werden konnte.

In der Tab. 1 sind die bei den angegebenen Ni-Konzentrationen  $C$  gemessenen Depressionen  $\Delta t$  und die hieraus nach (3) errechneten Quotienten  $K/n$  aufgeführt.

$C$	0,0236	0,1167	0,1589	0,2817
$\Delta t$	0,020	0,106	0,149	0,287
$K/n$	0,852	0,908	0,938	1,019

Tab. 1. Beziehungen zwischen  $C$ ,  $\Delta t$  und  $K/n$ .

In Abb. 1 sind diese  $K/n$ -Werte gegen  $C$  aufgetragen und liegen auf einer Geraden, deren Schnittpunkt mit der Ordinate ( $C = 0$ ) den Wert  $K_0/n = 0,85$  liefert.

Abb. 1. Konzentrations-Abhängigkeit von  $K/n$  im System Bellucci-Salz/Eis/Kaliumnitrat.

Unter Verwendung des in der Literatur<sup>3, 4</sup> angegebenen Wertes für  $K_0 = 1,68$  ( $K_0$  = Grenzwert der molaren Gefrierpunktsdepression, extrapoliert für unendliche Verdünnung des gelösten Fremdstoffes) errechnet sich hieraus für

$$n = \frac{1,68}{0,85} = 1,97 \sim 2.$$

Somit enthalten auch die Anionen des in gesättigter Kaliumnitrat-Lösung gelösten Bellucci-Salzes je 2 Atome Nickel und sind zweikernig gemäß  $[Ni_2(CN)_6]^{4-}$  zu formulieren.

Die vorliegende Arbeit wurde schon vor einigen Jahren im Anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München durchgeführt.

<sup>3</sup> K. F. JAHR, A. BRECHLIN, M. BLANKE u. R. KUBENS, Z. anorg. allg. Chem. **270**, 240 [1952].

<sup>4</sup> G. JANDER u. D. ERTEL, J. Inorg. Nucl. Chem. **3**, 149 [1956].