

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 gezeigt¹, 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 sind², 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 R a o u l t s c h e n Gesetz

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

(Δt = Schmelzpunktdepression in °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-

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

Die kryoskopischen Messungen wurden nach der von JAHR und Mitarbb.³ entwickelten Methode unter Verwendung von 20 ml $H_2O + 5$ 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 Δt und die hieraus nach (3) errechneten Quotienten K/n aufgeführt.

C	0,0236	0,1167	0,1589	0,2817
Δt	0,020	0,106	0,149	0,287
K/n	0,852	0,908	0,938	1,019

Tab. 1. Beziehungen zwischen C , Δt 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.

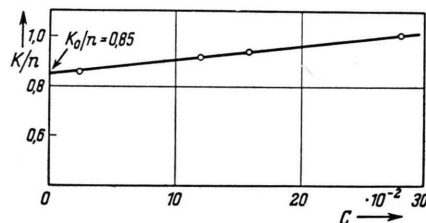


Abb. 1. Konzentrations-Abhängigkeit von K/n im System Bellucci-Salz/Eis/Kaliumnitrat.

Unter Verwendung des in der Literatur^{3,4} 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.

¹ R. NAST u. W. PFAB, Naturwissenschaften 39, 300 [1952].

² 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].

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

⁴ G. JANDER u. D. ERTEL, J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 149 [1956].