

255. Salzkryoskopie II. Die Gültigkeit kryoskopischer Gleichungen für Lösungen in GLAUBER-Salz-Schmelzen

von G. Schwarzenbach und G. Parissakis

(13. X. 58)

I. Theoretisches

a) *Molekular gebaute Medien.* Löst man einen Fremdstoff F in einem Medium M, so senkt man damit die Aktivität a_M des Lösungsmittels, was zur Folge hat, dass das Gleichgewicht mit dem kristallisierten Medium erst bei einer Temperatur T erreicht wird, welche unterhalb des Schmelzpunktes T_0 des reinen Lösungsmittels liegt. Für den Fall, dass der Festkörper den Fremdstoff nicht enthält (keine Mischkristalle), liefert die Thermodynamik für die durch sehr kleine Zusätze verursachte Aktivitätsveränderung, welche eine entsprechend kleine Smp.-Depression $dT (= T - T_0)$ bedingt, folgende Gleichung:

$$\frac{d(\ln a_M)}{dT} = - \frac{\Delta H_f}{RT^2}, \quad (1)$$

wobei ΔH_f die molare Schmelzenthalpie des Mediums und R die Gaskonstante bedeuten. Da wir die Aktivität des reinen Lösungsmittels gleich 1 setzen, seine Aktivität in der Lösung also auf das reine Medium beziehen, so wird sich a_M nur um eine Kleinigkeit von 1 unterscheiden. Deshalb kann man anstelle von (1) auch die Gleichung (2) benutzen:

$$\frac{d(a_M)}{dT} = - \frac{\Delta H_f}{RT^2}. \quad (2)$$

Es wird oft übersehen, dass man die streng gültige Beziehung (2) nur dann für Molekulargewichtsbestimmungen auswerten kann, wenn man noch eine thermodynamisch nicht begründbare Annahme macht. Diese besteht darin, dass man a_M mit dem Molenbruch N_M des Mediums gleichsetzt (RAOULT), wodurch $-d(a_M)$ zum Molenbruch N_F des Fremdstoffes wird:

$$dT = N_F \cdot RT^2 / \Delta H_f. \quad (3)$$

Da der Zusatz sehr klein sein soll, ist N_F identisch mit der Anzahl Mole Fremdstoff pro Mol Medium. Auch die Schmelzenthalpie bezieht sich aber auf ein Mol Medium. Anstelle von (3) dürfen wir deshalb auch Gleichung (4) verwenden:

$$(\Delta T)_{C \rightarrow 0} = C \cdot RT^2 / W = C \cdot K_0 \quad (4)$$

$$(\Delta T)_{C \rightarrow 0} = dT = \text{Smp.-Depression extrapoliert auf } C = 0$$

C = Mole Fremdstoff pro kg Medium (Molalität)

W = Schmelzwärme pro kg Medium

T = Smp. des Mediums in ° K

K_0 = kryoskopische Konstante bei unendlicher Verdünnung

Für Lösungen von aus ungeladenen Molekeln bestehenden, vornehmlich organischen Fremdstoffen in ebenfalls molekular gebauten Medien (Wasser, Benzol, Campher usw.), ist die weitgehende, wenn auch wohl nur selten völlig exakte Gültigkeit von (4) tausendfach aufgezeigt worden. Das ist eine experimentelle Rechtfertigung für die Verwendung des RAULT'schen Gesetzes und zeigt ein weitgehend ideales Verhalten der verdünnten Mischungen molekular gebauter Stoffe an.

Wenn man aber ein aus Ionen bestehendes Salz als Fremdstoff in einem molekular gebauten Medium (Wasser, organ. Solventien) löst, so kann selbst bei sehr kleinen Konzentrationen von einer Gültigkeit von (4) nicht mehr die Rede sein, und man muss die Molalität C der Ionen durch ihre stark konzentrationsabhängige Aktivität ersetzen. Hingegen sollten wir wiederum weitgehend ideales Verhalten antreffen, wenn wir ein Salz als Fremdstoff in einer Salzschnmelze als Medium lösen. Darauf beruhen die Vorteile der Salzkryoskopie.

b) *Anhydrische Salzschnmelzen*. Auch wenn das Medium ein Salz ist, gelten die beiden Gleichungen (1) und (2) – denn thermodynamische Beziehungen sind ja von molekularen Vorstellungen unabhängig. Anstelle von Molen müssen wir nun zwar Formelgewichte G verwenden, womit aber lediglich die Mengeneinheit festgelegt ist, auf die wir uns beziehen, indem $RT \ln(a_M)$ die Arbeit bedeutet, die zur Überführung eines Formelgewichtes des Mediums von der reinen Salzschnmelze in die Lösung notwendig ist, und ΔH_f die Schmelzenthalpie pro G Gramm Salz bedeutet.

Schwierigkeiten entstehen aber bei der Übertragung des RAOULT'schen Gesetzes auf Ionenstoffe. Neuerdings¹⁾ wird dabei der Molenbruch durch das Produkt der Ionenbrüche ersetzt, die folgendermassen definiert sind:

$$N_{M\text{-Kation}} = n_{M\text{-Kation}} / \sum n_{\text{Kationen}}$$

$$N_{M\text{-Anion}} = n_{M\text{-Anion}} / \sum n_{\text{Anionen}}$$

$N_{M\text{-Kation}}$, bzw. $N_{M\text{-Anion}}$ sind die Ionenbrüche des Medium-Kations bzw. -Anions und n bedeutet die Zahl der vorhandenen Ionen der als Index vermerkten Sorte. Dann lautet das RAOULT'sche Gesetz für ein 1:1-Mediumsalz:

$$a_M = a_{M\text{-Kation}} \cdot a_{M\text{-Anion}} = N_{M\text{-Kation}} \cdot N_{M\text{-Anion}} \quad (5)$$

Durch diesen Ansatz können wir dem experimentellen Befund²⁾ Rechnung tragen, nach dem nur die dem Mediumsalz fremden Ionen kryoskopisch wirksam sind. Hat das Fremdsalz mit dem Medium das Kation gemeinsam, so ändert sich bei dessen Zusatz nur $N_{M\text{-Anion}}$ und bei gemeinsamem Anion nur $N_{M\text{-Kation}}$. In Kombination mit (2) führt deshalb der Ansatz (5) zur Gleichung (6):

$$(\Delta T)_{c \rightarrow 0} = i \cdot C \cdot \frac{RT^2}{W} = i \cdot C \cdot K_0, \quad (6)$$

die sich von (4) nur dadurch unterscheidet, dass C nun die Anzahl Formelgewichte (statt Mole) Fremdsalz pro kg Mediumsalz bedeutet, und dass darin i vorkommt, welches die Zahl der Fremdionen pro Formel Fremdsalz angibt.

¹⁾ H. FLOOD und Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **276**, 289 (1954); Z. Elektrochemie **59**, 364 (1955).

²⁾ O. SACKUR, Z. physikal. Chem. **78**, 550, 564 (1912).

Die bisherige Erfahrung zeigte, dass auch (6) wenigstens angenähert gültig ist. Das Tatsachenmaterial³⁾ ist aber noch recht dürftig, weil die genaue Bestimmung von ΔT bei den hochschmelzenden Salzen experimentell sehr schwierig ist.

c) *Salzhydratschmelzen als Medium*. Die Besprechung soll gleich am Beispiel des GLAUBER-Salzes durchgeführt werden, wobei wir uns daran erinnern müssen, dass dieses sich bei 32,384° nicht in eine homogene Schmelze, sondern in eine Suspension umwandelt, indem das Anhydrid Na_2SO_4 als Bodenkörper entsteht. Da die Schmelze an Anhydrid stets gesättigt ist, bleibt dessen Aktivität konstant und kann durch den Fremdstoffzusatz nicht erniedrigt werden. Das hat zur Konsequenz, dass ein Zusatz von Anhydrid zur Schmelzsuspension natürlich kryoskopisch unwirksam bleibt. Keine Depression ruft aber auch ein Zusatz von Natrium-Ionen in Form von beliebigen Natriumsalzen und ein solcher von Sulfat-Ionen in Form von beliebigen Sulfatsalzen hervor. Man sieht das am besten ein, wenn man die Aktivität des Anhydrides als Produkt der Aktivitäten seiner Ionen aufschreibt:

$$a_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = a_{\text{Na}^+}^2 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} = \text{konstant} \quad (7)$$

Weil dieses Produkt konstant bleiben muss, hat ein Zusatz von Natrium-Ionen eine Reduktion der Aktivität der Sulfat-Ionen zur Folge und ein Zusatz von Sulfat-Ionen eine entsprechende Reduktion der Aktivität der Natrium-Ionen.

In dieser Schmelzsuspension kann sich durch den Fremdstoffzusatz also lediglich die Aktivität des Wassers ändern, so dass wir bekommen:

$$d(a_M) = 10 \cdot d(a_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (8)$$

Der Faktor 10 rührt davon her, dass a_M sich auf ein Formelgewicht GLAUBER-Salz bezieht, welches 10 Mole Wasser enthält, während sich $a_{\text{H}_2\text{O}}$ natürlich auf ein Mol bezieht.

Wenn der Fremdstoff lediglich derart wirkt, dass seine Teilchen die Wassermolekeln statistisch ersetzen, so gilt wieder der RAOULT'sche Ansatz:

$$-d(a_{\text{H}_2\text{O}}) = n_F/n_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (9)$$

wobei n_F bzw. $n_{\text{H}_2\text{O}}$ die Gesamtzahl der fremden Teilchen bzw. Wassermolekeln bedeuten. Dieser Ansatz liefert in Kombination mit (8) und (2) wieder Gleichung (6). Ansatz (9) kann nur dadurch gerechtfertigt werden, dass man die Gültigkeit von (6) experimentell beweist.

Auch im flüssigen Medium muss man sich die Teilchen in molekularen Bezirken sicher weitgehend geordnet vorstellen. Die wenigen anwesenden fremden Partikeln, nämlich fremde Molekeln, Kation oder Anionen, können wohl in diesem Gitterwerk von H_2O , Na^+ und SO_4^{2-} einige Lösungsmittelteilchen ersetzen und die Aktivität von H_2O reduziert sich dann gemäss dem Ausmass dieses Ersatzes, was im Ansatz (9) zum Ausdruck gebracht wird. Man wäre aber andererseits auch nicht verwundert, wenn die fremden Partikeln die sie umgebenden Wassermolekeln anders beeinflussen würden, als es die Natrium-Ionen und Sulfat-Ionen tun. Eine stärkere Beanspruchung würde

³⁾ G. J. JANZ, C. SOLOMONS & H. J. GARDNER, Chem. Reviews **58**, 461 (1958).

eine grössere Abnahme von $a_{\text{H}_2\text{O}}$ bedingen als es der Ansatz (9) angibt, was sich in einer gegenüber Gleichung (6) grösseren Gefrierpunkterniedrigung äussern müsste. Wir können vermuten, dass sich eventuell hochgeladene Kationen und Anionen so verhalten werden. Eine schwächere Beanspruchung der Wassermolekeln durch die Fremdpartikeln als durch Na^+ und SO_4^{2-} führt andererseits zu einem zu kleinen ΔT .

In sehr klarer Weise hat auch HAASE⁴⁾ darauf aufmerksam gemacht, dass die üblichen Ansätze für die Grenzzesetze unendlich verdünnter Lösungen nicht thermodynamisch hergeleitet werden können. HAASE erhält dieselben vielmehr als Verallgemeinerung von Aussagen der statistischen Theorie flüssiger Mischungen und sieht deren Rechtfertigung ebenfalls in der Übereinstimmung mit der Erfahrung. Auch diese Begründung scheint uns aber, insbesondere bei Elektrolytschmelzen, nicht einen Boden zu liefern, auf den man sich absolut sicher verlassen kann. Wir glauben, dass das nachfolgende Beobachtungsmaterial Abweichungen von der Gültigkeit der kryoskopischen Gleichung (6) aufzeigt, deren Nichtberücksichtigung bei Ionengewichtsbestimmungen manchmal zu falschen Schlüssen führt.

II. Tatsachenmaterial

In der Abhandlung I⁵⁾ haben wir beschrieben, wie die Temperaturdifferenz ΔT und die Konzentration C ermittelt worden sind. Letztere bedeutet natürlich Formelgewichte Fremdstoffe pro kg GLAUBER-Salz und ist identisch mit dem in der 1. Abhandlung gebrauchten C_D . Wir müssen uns auch daran erinnern, dass man mit unserer Methode für den Quotienten $\Delta T/C$ eher etwas zu kleine Werte erhält. Bis auf ganz wenige Beispiele, auf die unten speziell eingegangen wird, war stets Linearität zwischen $\Delta T/C$ und C vorhanden, so wie es die Figur 4 der ersten Veröffentlichung illustriert. Wegen dieser Linearität kann man sehr sicher auf $C = 0$ extrapolieren und damit den Wert K_0 erhalten, und man kann auch die Messergebnisse tabellarisch wiedergeben mit Hilfe von K_0 und der Neigung a in der Gleichung (10):

$$\Delta T/i \cdot C = K_0 + a \cdot C \quad (10)$$

Die von uns erreichte Genauigkeit für K_0 schätzen wir auf $\pm 0,05^\circ$. Für Substanzen, die in GLAUBER-Salz-Schmelzen nicht gut löslich sind, muss aber mit grösseren Fehlern gerechnet werden. Mit Hilfe des neuesten Wertes der Schmelzwärme von GLAUBER-Salz ($W = 58550000 \text{ cal pro kg}$)⁶⁾ findet man nach Gleichung (6) die molare Gefrierpunktsdepression zu $K_0 = 3,16^\circ$.

a) In der Tab. A sind neben zwei Nichtelektrolyten eine Reihe von Natriumsalzen aufgeführt, die pro Formelgewicht nur ein einziges fremdes Teilchen in die GLAUBER-Salz-Schmelze hineinbringen ($i = 1$). Die Substanzen sind gemäss der zunehmenden Ladung dieses Teilchens geordnet. Die Zahlen zeigen, dass die experimentell gefundenen Werte für K_0 bei einigen Substanzen mit Sicherheit vom theoretischen Wert $3,16^\circ$ abweichen, auch wenn wir recht

⁴⁾ R. HAASE, Z. Naturforsch. **8a**, 380 (1953).

⁵⁾ S. Abh. I, Helv. **41**, 2042 (1958).

⁶⁾ G. BRODALE & W. F. GLAUQUE, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2042 (1958).

grosse Fehlergrenzen berücksichtigen. Besonders kleine Depressionen rufen das Chlor-Ion und das Acetat-Ion hervor, die als einfach geladene Ionen das Wasser offenbar weniger beanspruchen als das Sulfat-Ion des Mediums. Hydroxyl-Ion und Carbonat-Ion und die doppelt negativ geladenen Komplexe von Cd, Cu, Co, Zn, Mn mit Äthylendiamin-tetraacetat geben innerhalb der Fehlergrenzen alle etwa den theoretischen Wert für K_0 . Ein deutlich höherer Betrag wurde hingegen für das vierfach negative Cyanoferrat-Ion gefunden. Dies entspricht der oben geäußerten Vermutung, dass K_0 mit der Ladung des fremden Teilchens ansteigen wird.

Tabelle A

<i>Fremdstoffe</i>	<i>Formel</i>	<i>i</i>	K_0	<i>a</i>
Nitrilotriacetato-chrom(III)	CrX	1	3,20	0
Nitrilotriacetato-aluminium	AlX	1	3,09	0
Natriumchlorid	NaCl	1	3,02	0,83
Natriumacetat	NaCH ₃ COO	1	3,05	-0,23
Natriumhydroxyd	NaOH	1	3,15	1,67
Natriumcarbonat	Na ₂ CO ₃	1	3,2	0,06
Dinatriumsalz der AeDTE	Na ₂ H ₂ Y	1	3,4	0
Dinatriumsalz der NTE	Na ₂ HX	1	3,4	-0,18
Natrium-äthylendiamintetraacetato-Cadmium(II)	Na ₂ CdY	1	3,10	0
Natrium-äthylendiamintetraacetato-Cuprat(II)	Na ₂ CuY	1	3,16	0
Natrium-äthylendiamintetraacetato-Kobaltat(II)	Na ₂ CoY	1	3,25	0
Natrium-äthylendiamintetraacetato-Zinkat(II)	Na ₂ ZnY	1	3,10	0
Natrium-äthylendiamintetraacetato-Manganat(II)	Na ₂ MnY	1	3,10	0
Trinatriumsalz der Nitrilotriessigsäure NTE . .	Na ₃ X	1	3,2	1,47
Tetranatriumsalz der AeDTE	Na ₄ Y	1	2,95	2,26
Natriumhexacyanoferrat (II)	Na ₄ Fe(CN) ₆	1	3,95	0

Y⁴⁻ bedeutet das Anion der Äthylendiamin-tetraessigsäure (AeDTE) und X³⁻ das Anion der Nitrilotriessigsäure (NTE).

Dem scheint die Messung am Tetranatriumsalz der Äthylendiamin-tetraessigsäure zu widersprechen, dessen K_0 -Wert trotz der vierfach negativen Ladung des Anions nicht höher ist als beim Acetat. Das dürfte davon herühren, dass die Ladungen in diesem Ion weit voneinander entfernt auf den Acetatgruppen sitzen und Entfernungen voneinander haben, die mindestens denjenigen der Sulfat-Ionen in der Schmelze entsprechen. Nur wenn eine hohe Ladung stark lokalisiert ist, entstehen offenbar zu hohe Gefrierpunktsdepressionen. Denselben Fall haben wir wieder beim Trinatriumsalz der Nitrilotriessigsäure vor uns, dessen K_0 -Wert normal ist. Merkwürdig scheint aber auf den ersten Blick, dass die Dinatriumsalze von Äthylendiamin-tetraessigsäure und Nitrilotriessigsäure höhere K_0 -Werte zeigen. Das könnte durch den Umstand verursacht sein, dass die Ionen dieser Salze gemäss dem Betainartigen Bau der zugrundeliegenden Säuren positiv geladene Onium-Stickstoffe enthalten, so dass zu den Ladungen der Ionen Y⁴⁻ und X³⁻ bei H₂Y²⁻ und HX⁻ zusätzlich positive Ladungen hinzukommen.

b) In Tab. B sind unsere Messungen an verschiedenen Phosphaten zusammengestellt. Sie ist insofern eine Fortsetzung der Tab. A, als auch hier pro Formelgewicht der untersuchten Salze ein einziges kryoskopisch wirksames Teilchen, wiederum ein Anion, auftritt. Vom primären über das sekundäre zum tertiären Phosphat steigt K_0 stark an, was offenbar auf die Erhöhung der auf der Partikel sitzenden Ladung zurückzuführen ist.

Tabelle B

Salz	Formel	i	K_0	a
Prim. Natriumphosphat	NaH_2PO_4	1	3,1	0
sek. Natriumphosphat	Na_2HPO_4	1	3,4	-0,9
tert. Natriumphosphat	Na_3PO_4	1	4,05	0
Natriumpyrophosphat	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	1	3,25	-0,15
Natriumtriphosphat	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	1	3,95	0
Natriumtrimetaphosphat	$\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$	1	3,78	0
Natriumtetrametaphosphat	$\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$	1	3,80	-1,55

Wie die Fig. 1 a zeigt, weicht die Kurve des primären Phosphats in den verdünnten Lösungen etwas von der Linearität ab, weil sich das Ion H_2PO_4^- infolge seiner merklichen Acidität in zwei fremde Teilchen, H^+ und HPO_4^{2-} , aufspaltet. Man kann jedoch aus den bei höherer Konzentration gemessenen Werten, wo die Dissoziation noch unbedeutend ist, recht sicher auf $C = 0$ extrapolieren und derart den unverfälschten K_0 -Wert des Ion H_2PO_4^- erhalten. Eine gekrümmte Kurve haben wir auch beim tertiären Phosphat erwartet, wegen der Hydrolyse von PO_4^{3-} zu OH^- und HPO_4^{2-} . Die besonders hohen Gefrierpunktsdepressionen dieses Salzes sind in der Tat früher durch eine derartige Aufspaltung erklärt worden. Im Gegensatz hierzu finden wir, dass auch das tertiäre Phosphat eine Gerade gibt, so dass der besonders grosse Wert für ΔT nicht auf Hydrolyse zurückzuführen ist, sondern auf die besondere kryoskopische Wirksamkeit des Ions PO_4^{3-} . In wässriger Lösung ist das tertiäre Phosphat zwar stark hydrolytisch gespalten, jedoch braucht dies in der GLAUBER-Salz-Schmelze keineswegs auch der Fall zu sein, da die sehr hohe ionale Stärke eine sehr starke Senkung des pK-Wertes vom HPO_4^{2-} -Ion zur Folge haben muss.

Das Pyrophosphat-Ion zeigt trotz seiner vierfach negativen Ladung einen kaum erhöhten K_0 -Wert, vielleicht, weil die Ladung hier auf zwei Phosphatgruppen verteilt ist. Besonders kryoskopisch wirksam sind aber das 5fach negative Triphosphat-Ion $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ und die beiden Metaphosphate. Es ist begreiflich, dass in den beiden ringförmig gebauten Anionen $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ und $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ die Ladungen stärker lokalisiert sind als in nicht ringgeschlossenen Polyphosphaten.

c) Bei den Salzen der Tab. C ist jeweils das Kation das kryoskopisch wirksame Teilchen. Von den einfach geladenen Ionen hat K^+ ein gegenüber dem theoretischen Wert deutlich zu kleines und H^+ ein deutlich zu grosses

Tabelle C

Salz	Formel	<i>i</i>	K_0	<i>a</i>
Kaliumsulfat	K_2SO_4	2	3,05	-0,08
Schwefelsäure	H_2SO_4	2	3,38	0,20
Bisäthylendiamindsilber-sulfat	$[Ag_2(en)_2]SO_4$	1	3,1	0
Zinksulfat	$ZnSO_4$	1	3,24	0,67
Kupfersulfat	$CuSO_4$	1	3,2	0,35
Kobaltsulfat	$CoSO_4$	1	3,25	-0,35
Uranylsulfat	UO_2SO_4	1	5,1	0,29
Trisäthylendiaminkobalt(III)-sulfat	$[Co(en)_3]_2(SO_4)_3$	2	3,25	0
Aluminiumsulfat	$Al_2(SO_4)_3$	2	3,9	0
Natrium-aluminium-sulfat	$NaAl(SO_4)_2$	1	3,85	0
Kalium-aluminium-sulfat	$KAl(SO_4)_2$	2	3,5	0

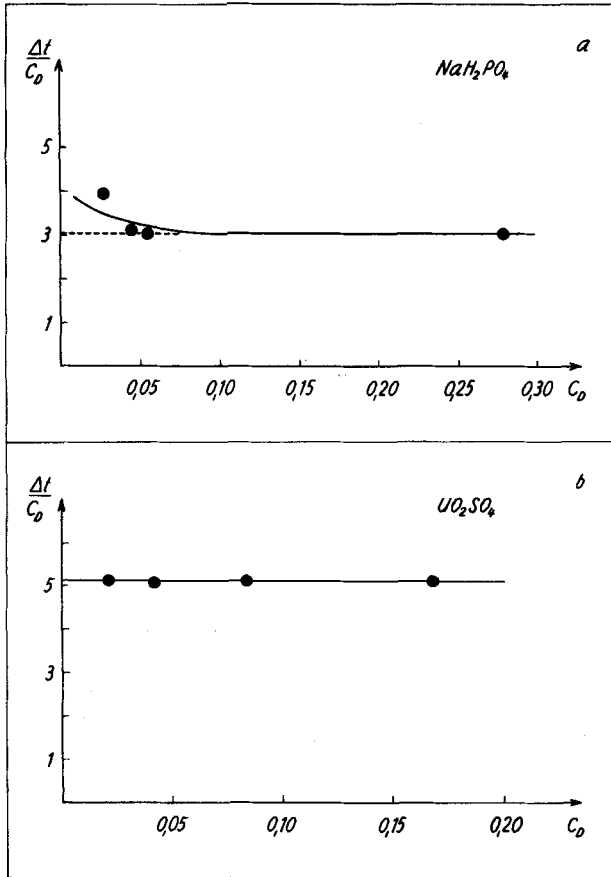


Fig. 1

K_0 , was der Erwartung in bezug auf die Beanspruchung des Wassers durch diese beiden Kationen entspricht. Schwefelsäure dissoziiert in GLAUBER-Salz natürlich nur in der ersten Stufe.

Das doppelt geladene Komplex-Ion $[\text{Ag}_2(\text{en})_2]^{2+}$ verhält sich normal und auch bei Zn^{2+} , Cu^{2+} und Co^{2+} ist K_0 nur undeutlich höher als der theoretische Wert. Ganz anomal ist aber das Uranyl-Ion, dessen viel zu hohe kryoskopische Wirksamkeit vielleicht mit seiner Fähigkeit zusammenhängt, stabile Sulfatkomplexe⁷⁾ zu bilden. Um eine Hydrolyse des Uranyl-Ions, die zwei Fremtteilchen liefern würde, kann es sich dabei nicht handeln, da $\Delta T/C$ wiederum streng linear verläuft, wie es die experimentelle Kurve in Fig. 1b zeigt.

Auch bei den dreiwertigen Kationen zeigt das grosse Komplex-Ion $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ das tiefste K_0 , nämlich einen gegenüber dem theoretischen nicht sehr deutlich erhöhten Wert. Die besondere kryoskopische Wirksamkeit des Aluminium-Ions ist hingegen über alle Zweifel erhaben. Das Aluminiumsulfat liefert $K_0 = 3,9$ für Al^{3+} , in Übereinstimmung mit dem Natriumalaun. Beim Kaliumalaun ist $\Delta T/C = 7,0$, was nach Abzug des Wertes für das Kalium-Ion $K_0 = 3,05$ wiederum einen Wert um 3,9 für das Al^{3+} liefert.

Wir haben auch versucht, den kryoskopischen Wert des vierfach geladenen Thorium-Ions zu bestimmen. DARMOIS⁸⁾ hat bereits das Nitrat $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ untersucht und dabei, entsprechend der Dissoziation in 5 Teilchen, für $\Delta T/C$ einen Wert von etwa $5 \cdot 3,3^\circ$ erhalten. Nach unseren Befunden wird das Thorium dabei aber weitgehend als Thoriumdoppelsulfat ausgefällt. Deshalb haben wir uns das Salz $\text{Na}_2\text{Th}(\text{SO}_4)_3$ dargestellt und damit Messungen ausgeführt. Dadurch wird zwar keine bessere Löslichkeit erzielt, die kleine Gefrierdepression ist dabei aber ausschliesslich dem Ion Th^{4+} zuzuschreiben und nicht den fremden Nitrat-Ionen. Wegen der geringen Löslichkeit haben unsere Messungen nur orientierenden Wert; sie zeigen aber, dass das Ion Th^{4+} einen K_0 -Wert von sogar mehr als dem Doppelten des Normalwertes hat.

d) Im Ganzen gesehen kommen wir zum Schluss, dass die Abweichungen von der durch Gleichung (6) gegebenen Gefrierpunktsdepression ΔT nur in wenigen Fällen 10% übersteigen. Dieser Umstand macht die Salzkryoskopie zu einem wertvollen Mittel bei der Untersuchung des ionischen Aufbaus von Komplexsalzen. Aus unseren Messungen am Äthylendiaminkomplex des Silbers geht z. B. mit voller Bestimmtheit hervor, dass es sich bei diesem Kation um das Dimere $[\text{Ag}_2(\text{en})_2]^{2+}$ und nicht um das Monomere $\text{Ag}(\text{en})^+$ handelt. Unsere Messungen zeigen, dass man als Normaldepression einen Durchschnittswert von etwa $3,25^\circ$ verwenden sollte, so wie es schon LÖWENHERZ tat, und nicht den aus der Schmelzwärme erhaltenen Betrag von $3,16^\circ$. Das hängt damit zusammen, dass die meisten Stoffe offenbar eine gegenüber dem RAOULT'schen Ansatz etwas zu grosse kryoskopische Wirksamkeit entfalten.

⁷⁾ S. AHLRAND, Acta chem. scand. 5, 1151 (1951); K. A. ALLEN, J. Amer. chem. Soc. 80, 4133 (1958).

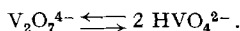
⁸⁾ E. DARMOIS, Bull. Soc. chim. France [5] 17, 1 (1950).

Handelt es sich aber um die Ermittlung höherer Kondensationsgrade, so ist bei der Interpretation salzkryoskopischer Messungen Vorsicht am Platze. Als Beispiel können die Polyphosphate der Tab. B dienen. Wenn deren Kondensationsgrad unbekannt wäre, so würde die Messung den Wert $\Delta T/C_p$ liefern, wobei C_p die Zahl der Grammatome Phosphor pro kg Schmelze bedeutet. Aus den Zahlen der Tab. B errechnet sich hierfür beim Pyrophosphat: $1,63^\circ$, Triphosphat: $1,32^\circ$, Trimetaphosphat: $1,26^\circ$ und Tetrametaphosphat: $0,95^\circ$. Nun ist aber $C_p = n \cdot C$, wobei n der Kondensationsgrad ist, so dass man diesen nach folgender Gleichung findet:

$$n = K_0 / \left(\frac{\Delta T}{C_p} \right) \quad (11)$$

Damit überträgt sich die Unsicherheit des Wertes K_0 auf das zu ermittelnde n . Verwendet man etwa den Durchschnittswert $K_0 = 3,25^\circ$, so berechnet sich n für Pyrophosphat zu: 2,0, für Triphosphat zu: 2,4, für Trimetaphosphat zu: 2,6 und für Tetrametaphosphat zu: 3,4. Bei den beiden Triphosphaten und beim Tetraphosphat würde man daraus eindeutig falsche Schlüsse ziehen, an denen die überdurchschnittlich hohe kryoskopische Wirksamkeit der hochgeladenen Ionen schuld ist.

Als weiteres Beispiel seien die Vanadate erwähnt. Durch Zusammenschmelzen von Na_2CO_3 und V_2O_5 im Verhältnis 2:1 wurde das sog. Pyrovanadat der Zusammensetzung $\{2 \text{Na}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5\}$ erhalten, dessen kryoskopische Kurve von Fig. 2a wiedergegeben wird. In der Lösung dieses Salzes besteht offensichtlich ein Gleichgewicht. In konzentrierter Lösung beträgt $\Delta T/C_v$ etwa 2 ($C_v =$ Atome Vanadium pro kg Schmelze), entsprechend $n = 3,25/2 \approx 1,7$; es ist also das Dimere $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ vorhanden, welches eine etwas zu grosse kryoskopische Wirksamkeit entfaltet. In verdünnterer Lösung steigt dann $\Delta T/C_v$ an, gemäss der Verlagerung des folgenden Gleichgewichtes:



Aus der Veränderung von $\Delta T/C_v$ mit C_v errechnet sich für diesen Vorgang eine Gleichgewichtskonstante von 0,15 Mol/kg, in Übereinstimmung mit SOUCHAY⁹⁾.

Fig. 2b zeigt das kryoskopische Verhalten des Metavanadates der Zusammensetzung $\{\text{Na}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5\}$. Die GLAUBER-Salzlösungen enthalten diesmal offensichtlich ein einheitliches Teilchen, und aus dem Wert $(\Delta T/C_v)_{c=0} = 0,95^\circ$ ergibt sich sein Kondensationsgrad zu $n = 3,4$, wenn mit $K_0 = 3,25^\circ$ gerechnet wird. Da aber sowohl das Pyrovanadat als auch die Tri- und Tetraphosphate höhere K_0 -Werte aufweisen, so ist das augenscheinlich auch beim Metavanadat der Fall. Das Teilchen des Metavanadates ist deshalb sehr wahrscheinlich tetramer, entsprechend der Formel $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$, denn seine Gefrierpunktsdepression ist mit derjenigen des Tetrametaphosphates innerhalb der Fehlergrenzen identisch.

⁹⁾ P. SOUCHAY & G. CARPÉNI, Bull. Soc. chim. France [5] 13, 160 (1946).

Bei einem der orangerot kristallisierenden Vanadate der Zusammensetzung $\{3 \text{Na}_2\text{O}, 5 \text{V}_2\text{O}_5\}$ fanden wir für $\Delta T/C_v = 0,40^\circ$. Mit $K_0 = 3,25^\circ$, gibt dieser Wert $n = 8,1$. Heute wissen wir, dass es sich um ein Dekavanadat $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ handelt, welches offenbar ebenfalls wieder eine erhöhte kryoskopische Wirksamkeit entfaltet.

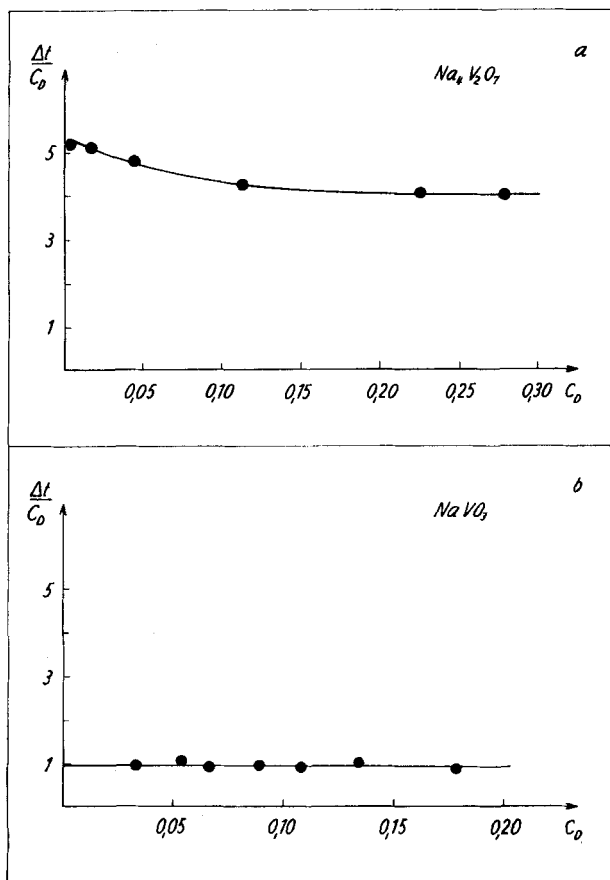


Fig. 2

(Anstelle von C_D sollte es C_v heissen. Die Zahlen der Abszisse im oberen Diagramm sind durch 2 zu dividieren.)

III. Experimentelles

Bei den einfachen Verbindungen NaCl , NaCH_3CO_2 , NaOH , Na_2CO_3 , H_2SO_4 , ZnSO_4 , CuSO_4 , CoSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, NaH_2PO_4 und Na_2HPO_4 wurden reinste *Analar*-Produkte verwendet. Um die Lösung von Na_3PO_4 zu erhalten, wurde Na_2HPO_4 mit einem Mol NaOH versetzt. Bei $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ wurde von technischen Produkten der CHEMISCHEN FABRIK UETIKON ausgegangen, die mehrmals umkristallisiert und dann analysiert wurden. Natriumtrimetaphosphat gewannen wir nach

BRAUER¹⁰⁾ durch Tempern von GRAHAM-Salz, Tetrametaphosphat durch Eintragen von Phosphorpentoxyd in Eiswasser¹¹⁾ und Neutralisation der entstandenen Säure. Für das Dinatriumsalz der Nitrilotriessigsäure wurde von Komplexon I und für $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ sowie Na_4Y von Komplexon III ausgegangen. Die Nitrilotriacetate CrX und AlX gewannen wir in ausgezeichnet kristall. Zustände als Hexahydrate durch Umsatz der Metallchloride mit dem Silbersalz der Nitrilotriessigsäure¹²⁾. Die Äthylendiamintetraessigsäure-Komplexe von Cd, Cu, Co, Zn und Mn entstanden durch Auflösen der frisch gefällten und ausgewaschenen Metallcarbonate in H_4Y (Komplexon II), Neutralisation der entstandenen Lösung mit NaOH und Kristallisation durch Eindampfen. Alle Produkte wurden analysiert und zeigten die von der Theorie geforderte Zusammensetzung. Für $[\text{Co}(\text{en})_3]_2(\text{SO}_4)_3$ wurde vorerst das komplexe Chlorid hergestellt¹³⁾, dessen Lösung mit der stöchiometrischen Menge Ag_2SO_4 umgesetzt wurde, worauf das äusserst wasserlösliche Sulfat durch Zugabe von Alkohol zur Kristallisation gebracht wurde. Uranylsulfat wurde durch Abrauchen des Uranylchlorides mit konz. H_2SO_4 erhalten und dann aus Alkohol-Äther umkristallisiert. Natriumalaun gewannen wir aus Na_2SO_4 und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Die meisten von diesen Salzen wurden natürlich vorerst als Hydrate erhalten, vor der Verwendung aber im Hochvakuum bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet und analysiert.

SUMMARY

Thermodynamics furnish a relation between the depression of the freezing point of a solvent and the depression of its activity, both caused by the addition of small amounts of a solute. In order to carry out cryoscopic determinations of particle weights, the assumption of validity of RAOULT's law is needed in addition to the thermodynamic relation mentioned. For $\{\text{Na}_2\text{SO}_4, 10 \text{H}_2\text{O}\}$ as a solvent, it can be shown theoretically that only particles other than H_2O , Na^+ and SO_4^{2-} give a depression of the transition point at 32,384°. The observed depressions are however somewhat larger on the average than the values calculated thermodynamically using RAOULT's law. Especially cations and anions with high and localized charges are cryoscopically considerably more active than expected according to RAOULT's law. This finding has to be taken into account for the cryoscopic determination of the degree of condensation of polynuclear ionic species.

Zürich, Anorganisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule

¹⁰⁾ G. BRAUER, Handbuch der präp. anorg. Chemie, 1954.

¹¹⁾ R. N. BELL, L. F. AUDRIETH & O. F. HILL, Industrial Eng. Chemistry **44**, 568 (1952).

¹²⁾ Dissertation A. HITZ, ETH Zürich 1958.

¹³⁾ S. M. JÖRGENSEN, J. pr. Chem. [2], **39**, 8 (1889); J. B. WORK, Inorg. Synthesis **2**, 221 (1946).