

20. Salzebullioskopie II¹⁾

Die Gültigkeit des salzebullioskopischen und salzkryoskopischen Grenzgesetzes in verschiedenen Inertsalz-Fremdsalz-Systemen

von **B. Magyar**

Laboratorium für Anorg. Chemie, ETH, Zürich

(6. XII. 67)

Summary. The vapor pressure of a saturated salt solution (the salt acting as inert electrolyte) is lowered by foreign solutes by an amount which is proportional to the molal concentration of the foreign solute. Any ion not in common with the inert electrolyte is acting as a foreign solute. This effect is used in salt ebullioscopy, a new procedure for the determination of the relative weights of ions which has been described recently [2]: The number ν of foreign ions per formula unit of the solute is determined experimentally and permits the evaluation of relative ionic weights. It was found that the apparent number $\nu(m_2)$ of foreign ions per mole of solute determined at different concentrations of the solute shows a linear dependence on concentration: $\nu(m_2) = \nu_0 + N \cdot m_2$. The linearity has been tested on 31 systems differing in the pair foreign salt – inert salt. The largest deviation of ν_0 from the true value of ν was 0,1. It is shown theoretically that the slope N is the sum of a stöchiometric term N^* , and of a term caused by the change of the activity coefficient γ_2 of the solute. Therefore, γ_2 can be calculated from $(N - N^*)$. The nuclearity ($n = 1/\nu$) of the antimony complex in the compound potassium antimony tartrate was found to be 2.

Einleitung. Zur Kenntnis des ionischen Aufbaus eines Komplexsalzes $[(MB_bC_c \dots)_n]G_{n \cdot g}$ ($G =$ Gegenion) muss neben den Atomverhältnissen $a, b \dots$ und g , die mit quantitativen analytischen Methoden bestimmt werden, auch noch die Zahl n gefunden werden. Sie wird die Nuklearität des Komplexes genannt. Der reziproke Wert von n ($1/n = \nu$) ist also die Anzahl freibeweglicher Partikeln, die pro Metall beim Lösen des Komplexsalzes neben den g Gegenionen auftreten. Sind sowohl $a, b, \dots g$ als auch n bekannt, so kann das Ionengewicht des Complexions angegeben werden. Es beträgt natürlich die n -fache Summe der Atomgewichte A_i , $n(A_M + b \cdot A_B + c \cdot A_C + \dots)$, wobei A_i das Atomgewicht des betreffenden Elementes bedeutet. Daher wird für die Ermittlung von n gelegentlich auch der Begriff «Bestimmung von Ionengewichten» verwendet. Wenn der Komplex beim Lösen dissoziiert, wird $\nu > 1$, d. h. $n < 1$. In diesem Fall kann natürlich nur ein mittleres Ionengewicht ermittelt werden.

In der Chemie der Metallkomplexe kommt also der Bestimmung von ν die gleiche Bedeutung zu wie der Bestimmung des Molekulargewichtes bei Stoffen, welche Molekeln zu Bausteinen haben. Die Möglichkeit zur Bestimmung von Molekulargewichten und Ionengewichten bietet sich in den Grenzgesetzen der verdünnten Lösungen. Für niedermolekulare Stoffe werden meistens die Kryoskopie und die Ebullioskopie herangezogen. Führt man die Messung von Gefrierpunktserniedrigung bzw. Siedepunktserhöhung an Lösungen der untersuchten Stoffe aus, die an einem Inertsalz gesättigt sind, so spricht man von Salzkryoskopie bzw. von Salzebullioskopie. Salzkryoskopische Messungen in schmelzendem Glaubersalz als Lösungsmittel wurden

¹⁾ Erste Mitteilung: [1].

erstmal im Jahre 1895 von Löwenherz [2] ausgeführt. Salzebullioskopie wurde erstmals 1965 in unserem Institut [1] zur Ermittlung der Anzahl von Ionen in Komplexsalzen verwendet.

Die Salzebullioskopie weist im Vergleich zu der normalen Ebullioskopie dieselben Vorteile auf wie die Salzkryoskopie gegenüber der Kryoskopie mit Einkomponenten-Medien: Als Lösungsmittel dient wieder eine Salzlösung hoher ionaler Stärke, in welcher ein Fremdteilchen, auch wenn es geladen ist, weitgehend ideales Verhalten zeigt. Weiterhin besteht, wie bei der Salzkryoskopie, der grosse Vorteil, dass die Ionen des Inertsalzes ohne ebullioskopischen Effekt sind, so dass man das interessierende Komplex-Ion ohne Störung durch die Gegenionen untersuchen kann, indem man das Gegenion bzw. das Inertsalz entsprechend wählt. Ist z. B. Chlorid-Ion das Gegenion, so wählt man als Inertsalz ein Chlorid, oder bei komplexem Anion ein Natriumsalz, wenn Na^+ das Gegenion ist. Im Gegensatz zur Salzkryoskopie kann man bei der Salzebullioskopie das Inertsalz ohne messtechnische Schwierigkeiten wechseln, da alle Systeme bei gleicher Temperatur untersucht werden können. Für die Salzebullioskopie benötigt man weiter wesentlich kleinere Substanzmengen, was ebenfalls ein Vorteil ist. Die Leistungsfähigkeit der Salzebullioskopie kann aber erst beurteilt werden, wenn sich ein grösseres Tatsachenmaterial angesammelt hat. In dieser Arbeit wurde daher dem Studium von möglichst vielen Salzen mit bekanntem ionischem Aufbau besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

Theorie. In der ersten Abhandlung [1] dieser Serie wurde gezeigt, dass die Salzebullioskopie eine gleichwertige theoretische Berechtigung wie die Salzkryoskopie besitzt. Man formulierte das Grenzgesetz auf die folgende Weise: «Zwei gesättigte Inertsalzlösungen mit festem Inertsalz als Bodenkörper, von denen die eine noch etwas Fremdstoff enthält, können nur dann den gleichen Partialdruck besitzen, wenn die Lösung mit dem Fremdstoff eine um dT höhere Temperatur hat.» Dabei ist dT durch die folgende Gleichung gegeben (die Komponenten Wasser, Fremdstoff und Inertsalz sind mit den Indices 1, 2, 3 gekennzeichnet):

$$\frac{dT}{dm_2} \cdot \frac{W}{RT^2} = m_2 \frac{\partial \ln a_2}{\partial m_2} + m_2 \frac{\partial \ln a_2}{\partial m_3} \cdot \frac{dm_3}{dm_2}. \quad (1)$$

Das Symbol «d» bedeutet das Totaldifferenzial, « ∂ » die partielle Ableitung, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, m_2 bzw. m_3 die Molalität (Formelgewichte pro kg Wasser) des Fremdstoffes bzw. des Inertsalzes und a_2 die Aktivität des Fremdstoffes. W ist die Verdampfungsenthalpie für 1 kg Wasser aus der gesättigten Inertsalzlösung.

Diese Gleichung ist thermodynamisch streng gültig. Sie kann aber erst dann als Grundlage zur Ableitung eines Grenzgesetzes dienen, wenn die Aktivität a_2 mit Hilfe eines willkürlichen Ansatzes in Zusammenhang mit der unabhängigen Variablen m_2 gebracht wird. Die Notwendigkeit des Heranziehens ausser-thermodynamischer Annahmen über die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitäten zur Ableitung der Grenzgesetze wurde von HAASE [3] sehr eindrucksvoll demonstriert.

Wir wollen annehmen, dass der Fremdstoff beim Lösen in ν_p Teilchen der Sorte p , ν_q Teilchen der Sorte q und in ν_{23} Teilchen der Sorte (23) dissoziiert, welche die Komponente 2 mit der Komponente 3 (Inertsalz) gemeinsam hat. Zudem nehmen wir an,

dass seine Aktivität a_2 durch das folgende Produkt von Teilchen-Aktivitäten gegeben ist:

$$a_2 = a_p^{\nu_p} \cdot a_q^{\nu_q} \cdots a_{23}^{\nu_{23}} = m_p^{\nu_p} \cdot m_q^{\nu_q} \cdots m_{23}^{\nu_{23}} \cdot \gamma_2. \quad (2)$$

Der Aktivitätskoeffizient γ_2 des Fremdsalzes wird willkürlich auf die reine gesättigte Inertsalzlösung bezogen:

$$\gamma_2 = \gamma_p^{\nu_p} \cdot \gamma_q^{\nu_q} \cdots \gamma_{23}^{\nu_{23}} \longrightarrow 1, \text{ wenn } m_2 \longrightarrow 0. \quad (3)$$

Wenn die Dissoziation vollständig ist, sind die Partikelkonzentrationen durch die folgenden Zusammenhänge gegeben:

$$m_x = m_2 \cdot \nu_x, \quad x = p, q, \dots, \text{ und } m_{23} = m_2 \cdot \nu_{23} + m_3 \cdot \nu_{32}. \quad (4)$$

ν_{32} ist dabei die Zahl der Ionen, welche die Komponente 3 mit dem Fremdstoff 2 gemeinsam hat.

Nach Einsetzen der partiellen Ableitungen, die aus den Ansätzen (2) und (4) gebildet werden, nimmt Gleichung (1) die folgende Form an:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dT}{dm_2} \cdot \frac{W}{RT^2} &= (\nu_p + \nu_q + \cdots) + m_2 \left[\frac{(\nu_{23})^2}{m_{23}} + \beta_{22} + \frac{dm_3}{dm_2} \left(\frac{\nu_{23} \nu_{32}}{m_{23}} + \beta_{23} \right) \right] \\ \text{mit } \beta_{22} &= \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial m_2} \quad \text{und} \quad \beta_{23} = \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial m_3}. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Der Ansatz (2) bedeutet nicht nur eine willkürliche Annahme über die Konzentrationsabhängigkeit von a_2 , sondern auch die Nichtberücksichtigung der möglichen Wechselwirkungen zwischen den Ionen des Fremdstoffes und dem Wasser. Die Gültigkeit der Gleichung (5) kann daher nur experimentell geprüft werden. Diese Gleichung erlaubt zudem, in ihrer differentiellen Form nur über den Grenzwert der experimentellen $\Delta T/m_2$ -Werte eine Aussage zu machen. Aus dem allgemeinen Verhalten von Elektrolytlösungen (s. [3]) erwartet man, dass beim Übergang $m_2 \rightarrow 0$, d. h. $\gamma_2 \rightarrow 1$ und damit $\ln \gamma_2 \rightarrow 0$, die β -Werte nicht unendlich gross werden. Dann verschwindet nämlich das zweite Glied auf der rechten Seite von Gleichung (5), und man erhält:

$$\lim_{m_2 \rightarrow 0} \left[\frac{\Delta T}{m_2} \right] = \left[\frac{dT}{dm_2} \right]_{m_2=0} = \frac{RT^2}{W} \cdot \nu \quad (6)$$

mit $\nu = \nu_p + \nu_q + \cdots = \nu_2 - \nu_{23}$, wobei ν_2 die Gesamtzahl der Ionen und ν die Anzahl der Fremdionen pro Formel Fremdstoff bedeuten.

Wie erwähnt, gilt Gleichung (6) für endliche Konzentrationen m_2 nicht mehr; sie gibt aber leider auch keine Auskunft darüber, nach welchem Gesetz der Messwert $\Delta T/m_2$ sich mit m_2 ändert, so dass man auf $m_2 = 0$ extrapolieren könnte. Man kann nun aber über die Neigung der experimentellen Kurve eine Aussage machen, wenn ΔT aus Gleichung (5) durch Integration ermittelt wird. Wenn man annimmt, dass W von T unabhängig ist, sowie m_3 im Messbereich $m_2 \ll m_3^0 = m_3(m_2 = 0)$ konstant ist und damit m_{23} den Betrag $m_{23} \simeq m_3^0 \cdot \nu_{32}$ annimmt, sowie dass $dm_3/dm_2 = 0$ ist, ergibt die Integration zwischen den Werten T_0 und T bzw. $m_2^0 = 0$ und m_2 die folgende Gleichung:

$$\frac{W}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \simeq \frac{W}{RT_0^2} \cdot (T - T_0) = \nu \cdot m_2 + m_2^2 \frac{\nu_{23}^2}{2 \cdot \nu_{32} \cdot m_3^0} + \int_0^{m_2} m_2 \cdot \beta_{22} \, dm_2. \quad (7)$$

Die Grösse $RT_0^2/W = E$ wird die ebullioskopische Konstante genannt. Da das zweite und dritte Glied auf der rechten Seite dieser Gleichung nicht Null sind, kann nur eine scheinbare Teilchenzahl $\nu(m_2)$ durch die Messung von $\Delta T = (T - T_0)$ bestimmt werden:

$$\frac{\Delta T}{E \cdot m_2} \equiv \nu(m_2) = \nu + m_2 \cdot \frac{\nu_{23}^2}{2 \cdot \nu_{32} \cdot m_3^0} + \int_0^{m_2} \beta_{22} dm_2. \quad (8)$$

Diese Funktion stellt eine Gerade dar, wenn β_{22} konstant, eventuell gleich Null ist. Der letztgenannte Fall bedeutet, dass der Aktivitätskoeffizient γ_2 von der Konzentration unabhängig ist, d. h., dass sich der Fremdstoff ideal verhält. Die Neigung N^* der $\nu(m_2)$, m_2 -Geraden beträgt dann:

$$N^* = \nu_{23}^2 / (2 \cdot \nu_{32} \cdot m_3^0). \quad (9)$$

Haben Fremdsalz und Inertsalz keine gemeinsamen Ionen, so ist ν_{23} und damit auch N^* Null. Man erwartet aus dem allgemeinen Verhalten von Elektrolytlösungen, dass β_{22} dann konstant oder sogar Null und damit $\nu(m_2)$, m_2 eine Gerade werden, wenn der Messbereich (Variation von m_2) und der Inertelektrolyt so gewählt werden, dass m_2/m_3^0 möglichst klein bleibt.

Man hat experimentell gefunden, dass die scheinbare Teilchenzahl im grossen Bereich von m_2 linear abhängt. Die Neigung N der experimentellen $\nu(m_2)$, m_2 -Geraden ist aber in den meisten Fällen von N^* verschieden. Das bedeutet, dass β_{22} nicht Null, aber doch konstant ist. Aus Gleichung (8) folgt dann, dass der Unterschied ($N - N^*$) mit β_{22} identisch ist. Nimmt man ferner an, dass die Temperaturabhängigkeit von γ_2 im Messbereich vernachlässigbar ist, so kann die partielle Ableitung β_{22} dem Differentialquotienten $d \ln \gamma_2 / d m_2$ gleichgesetzt werden. Dann kann aber der Aktivitätskoeffizient aus der Gleichung (10) berechnet werden:

$$(1/m_2) \cdot \log \gamma_2 = (N - N^*) / 2,303, \quad \text{wenn } d m_3 / d m_2 = 0 \quad \text{und} \quad \partial \ln \gamma_2 / \partial T = 0. \quad (10)$$

Schliesslich sei noch vermerkt, dass die Gleichung (8) auch die Konzentrationsabhängigkeit der salzkryoskopisch bestimmten scheinbaren Teilchenzahlen wiedergeben müsste. Natürlich muss dann E durch die kryoskopische Konstante ersetzt werden, und ΔT bedeutet dann die Depression des Fixpunktes.

Die experimentelle Bestimmung von $\nu(m_2)$. In der vorangehenden Veröffentlichung [1] wurde gezeigt, dass $\nu(m_2)$ nach HILL bestimmt werden kann. Zwei vorthermostatierte Inertsalzlösungen mit festem Inertsalz als Bodenkörper, von denen die eine noch etwas Fremdstoff enthält, werden in kleinen Tellerchen¹⁾, in deren Stiel je ein Temperaturfühler (Thermistor) untergebracht ist, im Gasraum der gesättigten Inertsalzlösung sich selbst überlassen. Dann stellt sich nach 20–40 Min. zwischen den beiden Lösungen ein stationär bleibender Temperaturunterschied ΔT_{st} ein, welcher zum theoretischen Temperaturunterschied ΔT_{th} proportional ist. ΔT_{st} wird durch die Änderung ΔR des Messwiderstandes einer WHEATSTONEschen Brücke, in welche die beiden Thermistoren eingeschaltet sind, angezeigt. Für kleine Temperaturdifferenzen ist ΔR zu ΔT proportional. So erhält man zwischen ΔR und $\nu(m_2)$ mit Hilfe von Gleichung (8) die folgende Beziehung:

$$\Delta R^0 = R_g^0 - R_g = \alpha \cdot R_0 \cdot \eta \cdot E \cdot m_2 \cdot \nu(m_2) = C \cdot m_2 \cdot \nu(m_2). \quad (11)$$

¹⁾ Die in der ersten Arbeit verwendeten Stahltellerchen wurden gegen Tellerchen aus Tantal ausgetauscht. Das Wasser im Thermostatenraum wurde bis zur Hälfte durch Quecksilber ersetzt. So konnte man auf die Umwälzung des Wassers verzichten. Für die Messungen mit KNO_3 als Inertsalz wurden imprägnierte Röllchen aus Glasfaserpapier (WHATMAN GF 83) verwendet.

R_g ist der Wert des Messwiderstandes, wenn sich die Thermistoren im Gasraum befinden, wobei der Messthermistor von der Lösung mit Fremdstoff umgeben ist; R_g^0 ist der Widerstandswert R_g ohne Fremdstoff ($m_2 = 0$). $\eta = T_{st}/T_{th}$ wird die Temperatúrausbeute genannt.

Da die Temperatúrausbeute nicht nur von den thermodynamischen Eigenschaften des Lösungsmittels, sondern auch von der Konstruktion der Messzelle abhängt, kann C nur mit Hilfe einer Eichsubstanz bestimmt werden. Die Umrechnung von ΔR in ΔT wäre daher auch sinnlos. Für die Bestimmung der Eichkonstante C verwendet man zweckmässig ein Fremdsalz mit $\nu = 1$. Die $(\Delta R^0/m_2)$ -Werte werden nun auf $m_2 = 0$ linear extrapoliert, und man erhält C als den Grenzwert von $(\Delta R^0/m_2)$ bei der Konzentration Null. Als Inertsalze (Komponente 3) dienten NaCl, KNO_3 und $NaNO_3$ und als Eichsubstanz KCl für die Mess-Serien mit den beiden ersten sowie KNO_3 für die Mess-Serie mit dem zuletzt genannten Inertsalz.

Die Bestimmung von R_g^0 in Gleichung (11) kann entweder durch Extrapolation der R_g -Werte auf $m_2 = 0$ erfolgen, oder aber durch direkte Messung, indem man die beiden Thermistoren mit dem reinen salzgesättigten Lösungsmittel umgibt. Bei derartiger Bestimmung von ΔR^0 müssen der Thermostat und die Messbrücke eine sehr gute langfristige Stabilität aufweisen, da zwischen der Ermittlung von R_g^0 und derjenigen der einzelnen R_g -Werte bis zu 10 Std. verstreichen. Man kann aber diese Zeit auf ca. 15 Min. verkürzen, wenn man nach dem Erreichen des stationären Zustandes R_g misst und anschließend beide Thermistoren ins Quecksilber taucht. Nach dem Einstellen des neuen thermischen Gleichgewichtes gleicht man nun die Brücke wieder ab. Der Messwert R_q des Messwiderstandes im Quecksilber und derjenige R_g im Gasraum ergeben die Differenz $\Delta R = R_q - R_g$, welche stets um einen konstanten Faktor kleiner ist als ΔR^0 .

Der Temperaturunterschied zwischen beiden Lösungen bildet sich nämlich derart aus, dass sich an der Oberfläche der Lösung mit dem Fremdstoff infolge erniedrigtem Partialdruck des Wassers Wassermolekeln kondensieren. Diese Kondensation hört beim Eintauchen ins Quecksilber nicht auf. Am Vergleichsthermistor findet dagegen keine Kondensation statt. Wegen der begrenzten Wärmeleitfähigkeit des Tellermaterials und des Quecksilbers entsteht zwischen den Orten der beiden Quecksilber-Tellerchen-Kontakte ein Temperaturgefälle. Dies hat zur Folge, dass die Temperatúrausbeute in Gleichung (11) erniedrigt wird. Zudem können scheinbare Temperaturdifferenzen auch dann auftreten, wenn beide Thermistoren mit der gleichen Lösung oder mit dem reinen Lösungsmittel umgeben werden. Dieses ist eine Folge von Veränderung der Wärmeübertragungsverhältnisse an den Kontaktstellen während der Ermittlung von R_g und R_q . In solchen Fällen schneidet die $\Delta R(m_2)$ -Gerade nicht genau den Nullpunkt des ΔR , m_2 -Koordinatensystems. Wenn dies eintritt, ist man einheitlich so vorgegangen, dass man aus den bei kleiner Konzentration gemessenen ΔR -Werten zuerst den Ordinatenabschnitt b bestimmte. Manchmal wurde b auch direkt gemessen, indem man beide Thermistoren mit der reinen Inertsalzlösung versah und $\Delta R(m_2 = 0) = b$ ermittelte. Dann wurden alle ΔR -Werte mit b korrigiert: Zuzählen des negativen bzw. Abzählen des positiven b -Betrages. Ersetzt man in Gleichung (11) ΔR^0 durch den korrigierten ΔR^* , so muss natürlich eine neue Eichkonstante A eingeführt werden:

$$\Delta R^* = (\Delta R \pm b) = A \cdot m_2 \cdot \nu(m_2) = A \cdot m_2 \cdot \nu + n^* \cdot m_2^3 + \dots \quad (12)$$

Zur Ermittlung von A müssen die $(\Delta R^*/m_2 \cdot \nu)$ -Werte auf $m_2 = 0$ linear extrapoliert werden, da n^* im allgemeinen nicht Null ist. Die Messungen von ΔR waren besser reproduzierbar als diejenigen von ΔR^0 . Daher wurden alle Messungen nach Gleichung (12) ausgewertet. Vergleichsweise wurden $\nu(m_2)$ -Werte für einige Substanzen auch nach Gleichung (11) ermittelt. Die auf $m_2 = 0$ linear extrapolierte ν_0 -Werte stimmen dabei auf einige Prozente miteinander überein, die Neigung der $\nu(m_2)$, m_2 -Geraden dagegen nur auf ca. 10%.

Man kann leicht zeigen, dass zwischen den Eichkonstanten C und A einerseits und zwischen den extrapolierten R_g^0 , R_q^0 und b andererseits die folgenden einfachen Beziehungen bestehen:

$$C = (\eta_c/\eta_d) \cdot A = Q + A, \quad b = R_q^0 - R_g^0. \quad (13)$$

Dabei bedeutet Q die anfängliche Neigung der $R_q(m_2)$ -Kurve. Q betrug rund 10% von C . Für b konnte in den meisten Fällen Null gesetzt werden und betrug auch in extremen Fällen nicht mehr als 2% von $A \cdot m_2 \cdot \nu$ für $\nu \cdot m_2 = 1$.

Die erhaltenen $\nu(m_2)$ -Werte wurden schliesslich gegen m_2 aufgetragen. In allen Fällen erhielt man Geraden, deren Neigung und Ordinatenabschnitte jedoch rechnerisch nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt wurden. Man bevorzugte die rechnerische Auswertung, um jede Willkür beim Zeichnen zu eliminieren. Man berücksichtigte dabei, dass m_2 genauer bekannt ist als $\nu(m_2)$ und verwendete die Rechnungsmethode mit Schwerpunktskoordinaten.

Resultate und Diskussion. Gemäss Gleichung (8) sollte der Grenzwert ν_0 der gemessenen scheinbaren Teilchenzahlen $\nu(m_2)$ mit der wirklichen Teilchenzahl ν übereinstimmen, nämlich der Anzahl der Fremdteilchen pro Formel Fremdstoff. Keine Fremdpartikel sind Wassermolekeln und solche Ionen, die auch im Inertsalz enthalten sind. In Fig. 1 sind die gemessenen $\nu(m_2)$ -Werte für einige Nitrats graphisch gegen m_2 aufgetragen. Als Medium diente bei der Messung die gesättigte NaCl-Lösung. Da sowohl das Metall-Ion als auch das Nitrat Fremd-Ionen sind, sollte für die Stoffe NaNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ und $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ ν_0 die Werte 1, 2, 3, 4 und 5 annehmen.

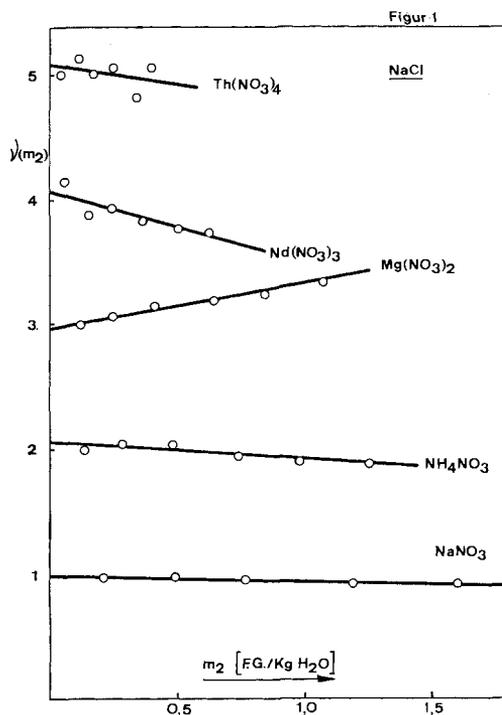


Fig. 1. Messungen in gesättigter NaCl-Lösung als Inertelektrolyt

Die oberen 4 Geraden sind Beispiele für ein System ohne gemeinsames Ion

Dies trifft mit einigen Prozenten Abweichung auch zu. Löst man diese Nitrats dagegen in gesättigter NaNO_3 -Lösung als Inertelektrolyt, dann ist das Nitrat-Ion kein Fremdteilchen mehr, so dass mit allen diesen Fremdsalzen für $\nu_0 = 1$ gefunden werden muss. Abgesehen von der 10-proz. Abweichung für das Thoriumnitrat ist das auch in der Tat der Fall (s. Fig. 2). Die durch lineare Regression ermittelten Werte für ν_0 und

für die Neigung N der $\nu(m_2)$, m_2 -Geraden sind zusammen mit den zugehörigen Standardabweichungen $s(\nu_0)$ und $s(N)$ für 31 Fremdstoff-Inertsalz-Systeme in einer Tabelle zusammengestellt. Wenn keine Neigung angegeben ist, bedeutet ν_0 den Mittelwert der einzelnen $\nu(m_2)$ -Werte. Man beachte, dass die Mittelwertbildung als eine lineare Extrapolation mit der Neigung Null aufgefasst werden darf. Zur Berechnung von $s(\nu_0)$ und $s(N)$ wurde angenommen, dass die Abweichungen um die Regressionsgerade normal verteilt sind.

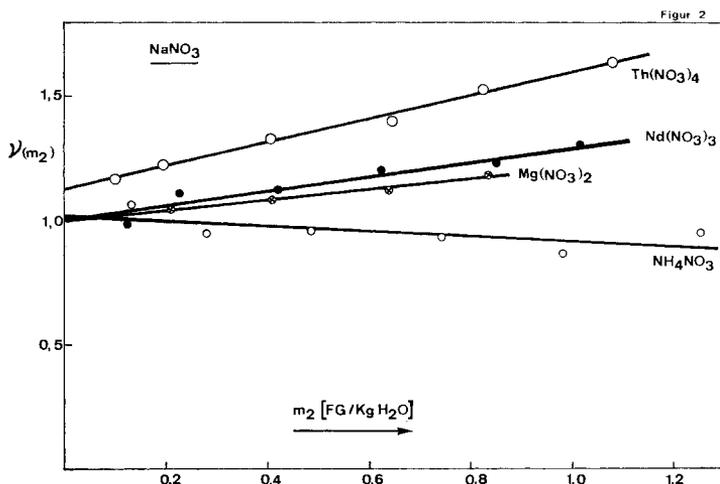


Fig. 2. Messungen in gesättigter NaNO_3 -Lösung als Inertelektrolyt
Der Einfluss der Ladung (= ν_{23}) auf die Neigung der Geraden ist deutlich erkennbar

Um die Gültigkeit von Gleichung (8) zu prüfen, müssen die Abweichungen ($\nu_0 - \nu$) näher betrachtet werden. Wir wollen dazu festlegen, dass die Gleichung (8) nur dann gültig ist, wenn der absolute Betrag von ($\nu_0 - \nu$) die Fehlerbreite von ν_0 sicher nicht überschreitet. Formelmässig lautet diese Bedingung:

$$|\nu_0 - \nu| > t \cdot s(\nu_0), \quad \text{wobei } t = 9,92, 5,84, 4,60, 4,03, 3,71 \\ \text{für } z = 4 \quad 5 \quad 6 \quad 7 \quad 8$$

z bedeutet dabei die Zahl der Messpunkte und t den Wert der t -Funktion [4] für 99-proz. Sicherheit. Betrachtet man nun alle 31 experimentellen ν_0 -Werte, so findet man, dass Gleichung (8) in zwei Fällen nicht gültig ist. Diese Fremdsalz-Inertsalz-Systeme sind: $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{NaCl})$ und $\text{Th}(\text{NO}_3)_4(\text{NaNO}_3)$.

Abweichungen vom Grenzgesetz wurden in der Salzkryoskopie schon früher beobachtet. SCHWARZENBACH und PARISSAKIS [5] folgerten daraus, dass kleine hochgeladene Ionen eine erhöhte kryoskopische Wirksamkeit entfalten. ($\nu_0 - \nu$) beträgt +0,124 für das $\text{Th}(\text{NO}_3)_4(\text{NaNO}_3)$ - und -0,089 für das $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{NaCl})$ -System. Das würde also die Hypothese der genannten Autoren unterstützen. TOBIAS [6] hält jedoch für wahrscheinlicher, dass eine lineare Extrapolation der scheinbaren Teilchenzahlen auf unendliche Verdünnung nicht korrekt sei und sich daraus Abweichungen der

Tabellarische Zusammenstellung der Resultate

Fremdsalz (Inertsalz)	ν	ν_0	N	z	$s(\nu_0)$	$s(N)$	Konzentr. Bereich für m_2	$1/m_2 \times$ $\log \gamma_2$
NH ₄ Cl (NaCl)	1	1,002	0,007	8	0,003	0,003	0,184–2,382	– 0,032
NaNO ₃	1	0,985	– 0,035	6	0,008	0,006	0,205–2,032	– 0,050
NaAcetat	1	1,021	0,026	6	0,011	0,007	0,250–2,473	– 0,024
NaH ₂ PO ₄	1	0,911	– 0,124	6	0,009	0,006	0,210–2,312	– 0,089
MnCl ₂	1	0,977	0,199	6	0,013	0,009	0,243–2,500	– 0,054
MgCl ₂	1	0,963	0,192	6	0,013	0,010	0,182–2,428	– 0,057
NH ₄ NO ₃	2	2,074	– 0,151	6	0,030	0,040	0,131–1,251	– 0,066
Mg(NO ₃) ₂	3	2,964	0,349	6	0,010	0,016	0,118–1,072	0,152
Nd(NO ₃) ₃	4	4,080	– 0,608	6	0,069	0,180	0,059–0,626	– 0,264
Th(NO ₃) ₄	5	5,090	– 0,300	6	0,097	0,392	0,042–0,401	– 0,130
BaCl ₂	1	0,950	0,230	4	0,063	0,376	0,085–0,243	
NaOH	1	1,060	– 2,350	5	0,054	0,640	0,025–0,124	
Na ₂ HPO ₄	1	1,020		4	0,022		0,148–0,736	
Na ₂ -dipic	1	1,130		4	0,036		0,026–0,125	
Na-sal	1	0,940		5	0,019		0,026–0,122	
Na ₂ -d, WS	1	1,000		5	0,020		0,050–0,250	
NaCl (NaNO ₃)	1	0,978	0,020	6	0,016	0,016	0,235–1,861	– 0,010
NaH ₂ PO ₄	1	1,015	– 0,334	6	0,010	0,012	0,053–0,512	– 0,164
Na ₂ HPO ₄	1	0,967	– 0,209	6	0,049	0,072	0,049–0,507	– 0,167
NH ₄ NO ₃	1	1,011	– 0,091	6	0,042	0,056	0,131–1,251	– 0,059
Mg(NO ₃) ₂	1	0,995	0,211	4	0,017	0,097	0,210–0,833	0,015
Nd(NO ₃) ₃	1	0,997	0,292	6	0,028	0,044	0,123–1,016	– 0,045
Th(NO ₃) ₄	1	1,124	0,468	6	0,016	0,025	0,100–1,080	– 0,103
Na ₂ -d, WS	1	0,984		5	0,010		0,095–0,504	
KSbOC ₄ H ₄ O ₆	?	1,530	– 0,291	6	0,024	0,038	0,060–0,636	– 0,126
NaSbOC ₄ H ₄ O ₆	?	0,529	– 0,031	5	0,006	0,009	0,184–0,966	– 0,016
MgCl ₂	3	2,970	– 0,326	5	0,023	0,046	0,153–0,701	– 0,142
NaNO ₃ (KNO ₃)	1	0,980	0,001	5	0,010	0,012	0,195–1,684	– 0,047
Mg(NO ₃) ₂	1	1,020	0,640	5	0,010	0,017	0,116–0,848	0,086
Nd(NO ₃) ₃	1	1,051	0,665	6	0,033	0,087	0,061–0,626	– 0,142
Th(NO ₃) ₄	1	1,138	1,387	6	0,043	0,066	0,097–1,080	– 0,163
K ₄ /Fe(CN) ₆ /	1	1,020	0,286	5	0,020	0,049	0,169–0,574	– 0,611
K ₃ /Fe(CN) ₆ /	1	1,030	0,411	5	0,028	0,040	0,185–1,058	– 0,252

Abkürzungen: dipic = dipicolinat; sal = salicylat; d, WS = Anion der d-Weinsäure. Lösungen mit diesen Anionen wurden durch Auflösen der entsprechenden organischen Säure in NaOH hergestellt. Die Standardabweichung von $(1/m_2) \log \gamma_2$ beträgt $S(N)/2,3$. Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von 30° des Thermostaten und beim Atmosphärendruck ausgeführt.

kryoskopisch bestimmten Teilchenzahlen von den wahren Teilchenzahlen ergäben. In der Tat ist nicht bewiesen, ob der bei grösseren Konzentrationen festgestellte lineare Verlauf bis hinunter zu den kleinsten Konzentrationen anhält. Es ist denkbar, dass sich die Gerade in dem für Messungen nicht mehr zugänglichen Bereich umbiegt.

Wir können aber einen solchen Verlauf der $\nu(m_2)$, m_2 -Kurve dann ausschliessen, wenn die experimentelle Neigung mit N^* aus Gleichung (9) übereinstimmt. Diese Übereinstimmung bedeutet nämlich, dass sich der Fremdstoff im untersuchten Konzentrationsbereich bereits ideal verhält, so dass $\beta_{22} = 0$ ist. Eine Abbiegung der Geraden wäre ja nach Gleichung (8) nur durch Änderung von β_{22} möglich. Würde man also solche Fremdstoff-Inertsalz-Systeme finden, für welche $N = N^*$ und zugleich $\nu_0 \neq \nu$ eintreten sollte, so könnte man die Frage beantworten, ob eine erhöhte salzebullioskopische (bzw. salzkryoskopische) Wirksamkeit existiert. Nun weichen die experimentellen und die idealen Neigungen gerade für die zwei obengenannten Systeme voneinander stark ab. Die Abweichungen $(N - N^*) = -0,237$ für das $\text{Th}(\text{NO}_3)_4(\text{NaNO}_3)$ - bzw. $-0,205$ für das $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{NaCl})$ -System haben die 99-proz. Sicherheitsgrenzen von $\pm 0,101$ bzw. $\pm 0,024$. Beide Systeme verhalten sich also sicher nicht ideal im untersuchten Konzentrationsbereich. Die Frage also, ob die sichergestellte Abweichung ($\nu_0 - \nu$) von unkorrekter Extrapolation oder von erhöhter bzw. erniedrigter ebullioskopischer Wirksamkeit herrührt, kann nicht beantwortet werden.

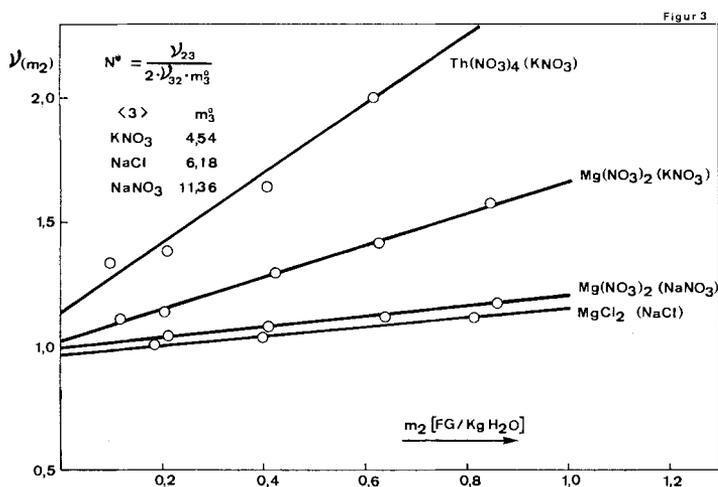


Fig. 3. Einfluss der Löslichkeit (m_2^0) des Inertsalzes und der Ladung ($= \nu_{23}$) des Fremd-Ions auf die Neigung (N) der Geraden

$N = N^*$, wenn sich das System ideal verhält

Sehr interessant ist die Tatsache, dass die Neigung einer experimentellen $\nu(m_2)$, m_2 -Geraden für verschiedene Inertsalze mit Hilfe der einfachen Beziehung (9) vorausgesagt werden kann. Demnach erwartet man grosse N -Werte für hochgeladene Ionen bei niedriger Konzentration des Inertsalzes. Dieses ist an einigen Beispielen in Figur 3 demonstriert. Es muss jedoch nochmals betont werden, dass diese Voraussagen nur für ein ideales oder beinahe ideales System zutreffen können. Man beachte, dass aus der Normierung der Aktivitätskoeffizienten (s. Gleichung (3)) nur $\gamma_2 = 1$ bei $m_2 = 0$ folgt, nicht aber $\beta_{22} = 0$. Die Neigung einer experimentellen $\nu(m_2)$, m_2 -Geraden muss daher gemäss Gleichung (8) nicht einmal bei $m_2 = 0$ mit N^* übereinstimmen. Es wäre ja auch sehr unwahrscheinlich, dass die Geraden mit negativer Neigung bei sehr klei-

nen, für die Messung nicht mehr zugänglichen Konzentrationen in eine Kurve und anschliessend nochmals in eine Gerade mit der positiven Neigung N^* übergehen würden. Wie bereits erwähnt, bedeutet $N \neq N^*$ nicht-ideales Verhalten. Es ist üblich, die Abweichungen von idealem Verhalten mit der Angabe von Aktivitätskoeffizienten zu beschreiben. Darum wurden Aktivitätskoeffizienten aus $(N - N^*)$ mit Hilfe von Gleichung (10) in Form des Ausdruckes $(1/m_2) \log \gamma_2$ berechnet und in der letzten Kolonne der tabellarischen Zusammensetzung angegeben. Sie sind natürlich nur für den untersuchten Konzentrationsbereich gültig.

Für viele der untersuchten Systeme weicht γ_2 sogar bei $m_2 = 1$ nicht wesentlich von 1 ab. Auffallendes Verhalten zeigen die Mg-Salze in allen drei Inertsalzlösungen. Dies deutet darauf hin, dass γ_2 zum grössten Teil durch das Verhalten des Fremd-Ions (F) bestimmt wird ($\gamma_{23} \simeq 1, \gamma_2 \simeq \gamma_F$). Die γ_2 -Werte lassen sich dann folgendermassen interpretieren: Im allgemeinen verhalten sich fremde Anionen viel weniger ideal als fremde Kationen. γ_2 ist in physikalischem Sinn ein Mass für die elektrischen Wechselwirkungen der Ionen. Die Fremdkationen besitzen offenbar eine stabile Hydrathülle (Aquokomplexe), so dass sie gegen die elektrischen Felder anderer Ionen besser abgeschirmt sind. Da die Anionen im allgemeinen grösser sind als die Kationen, erzeugen sie weniger starke elektrische Felder, und ihre Hydrathülle unterliegt deshalb grösseren Schwankungen, wenn die Konzentration innerhalb der starken Salzlösung ansteigt. Es resultiert eine grössere elektrische Wechselwirkung und damit eine grössere Abweichung des γ_2 von Eins. Bei Inertsalzen grösserer Löslichkeit werden die Ionen des Fremdsalzes voneinander durch Ionen des Inertsalzes besser abgeschirmt, so dass wiederum mehr ideales Verhalten resultiert.

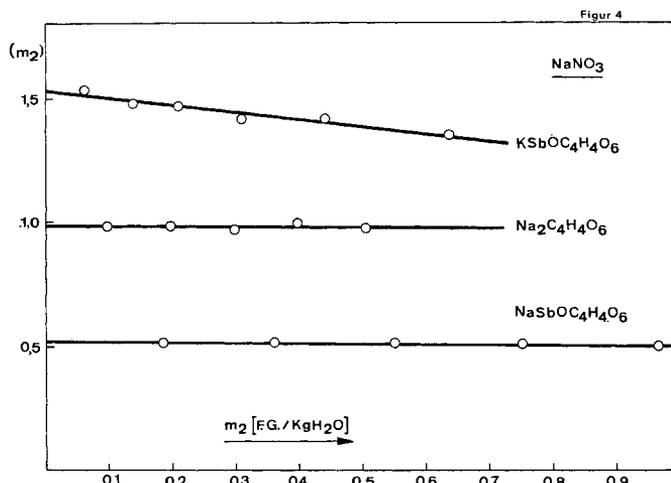


Fig. 4. Messungen am Tartrat- und am Antimontartrat-Anion in gesättigter NaNO_3 -Lösung

Als ein Anwendungsbeispiel sollen noch die Messungen am Brechweinstein kurz erwähnt werden. Sie sind in Fig. 4 graphisch dargestellt. Im NaNO_3 -Inertelektrolyt erhielt man einen ν_0 -Wert von 1,5 pro Sb. Nun wurde das Kalium-Ion mit Hilfe eines

Kationentauschers durch das Natrium-Ion ersetzt. Die Messungen an dem eingeeigneten Eluat ergaben $\nu_0 = 0,5$, da das Na^+ nicht aktiv ist. Damit ist eindeutig bewiesen, dass der Sb-Komplex im Brechweinstein die Nuklearität 2 besitzt. Zu der gleichen Folgerung gelangten auch ANDEREGG und MALIK aufgrund neuerer potentiometrischer Messungen [7].

Herrn Prof. G. SCHWARZENBACH danke ich bestens für sein Interesse an dieser Arbeit und für die Hilfe bei der Vorbereitung des Manuskriptes.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] B. MAGYAR, *Helv.* **48**, 1259 (1965).
 [2] L. LOEWENHERZ, *Z. physikal. Chem.* **18**, 71 (1895).
 [3] R. HAASE, «Thermodynamik der Mischphasen» (Springer Verlag, Berlin 1956).
 [4] A. LINDER, «Statistische Methoden» (Birkhäuser Verlag, Basel 1960).
 [5] G. SCHWARZENBACH & G. PARISSAKIS, *Helv.* **41**, 2425 (1958).
 [6] R. S. TOBIAS, *J. inorg. nucl. Chem.* **19**, 348 (1961).
 [7] G. ANDEREGG & S. MALIK, *Chimia* **21**, 541 (1967).

21. Experimentelle und theoretische Untersuchung der angeregten Elektronenzustände einiger substituierter Benzole: Berichtigung zur gleichnamigen, in *Helv.* **46**, 1314 (1963) erschiedenen Abhandlung

von H. Labhart und G. Wagnière

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(7. XII. 67)

In der Formel für $\langle \alpha | \vec{M} | \alpha \rangle$ auf S. 1325 sind zwei Vorzeichen zu ändern. Sie sollte lauten:

$$\langle \alpha | \vec{M} | \alpha \rangle = A^\alpha - 2 \left[- \sum_{m=N-K}^{N-1} \sum_{n=m+1}^N B_{mn}^\alpha + \sum_{r=N+1}^{N+K} \sum_{s=r+1}^{N+K+1} C_{rs}^\alpha \right].$$

Dadurch werden die Energien der Zustände sowie die Ladungsverteilung im Grundzustand nicht verändert. Hingegen werden die Ladungsverteilungen in den angeregten Zuständen beeinflusst. Die daraus errechneten Dipolmomente in angeregten Zuständen unterscheiden sich in ihrer Grösse von den ursprünglich publizierten. Der Sinn der Ladungsverschiebung und das Mass der Übereinstimmung mit den experimentellen Werten werden durch die Korrektur nicht beeinträchtigt. Die neuen Werte sind aus den nachfolgenden Tabellen zu entnehmen.

Wir danken Herrn Dr. U. WILD für seine Zusammenarbeit, welche zur Feststellung dieses Fehlers führte.

Fussnoten zu den Tabellen:

a) D: Dipolmoment in DEBYE-Einheiten

b) α : Winkel des Dipolmomentes mit der negativen x -Achse

Die Ladungen sind in Tausendstel der Protonenladung angegeben.