

Über eine neue, für die Reinheit von Normalsalzen charakteristische Größe

Der Äquiadsorptionspunkt der Natrium- und Kalium-
halogenide

Von

D. Trendafelow und A. Saprjanowa

Lehrkanzel für anorganische und analytische Chemie der Pharmazeutischen
Fakultät Sofia, Bulgarien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 28. November 1966)

Die Größe Äquiadsorptionspunkt, d. h. pH der bei 25° C gesättigten Lösung der leichtlöslichen Normalsalze, wird als Charakteristikum ihrer Reinheit vorgeschlagen. Man erreicht sie durch mehrfaches Umkristallisieren p. A.-reiner Salze unter realen Bedingungen: Zutritt von Atmosphärenluft, die CO₂ enthält, und Arbeiten mit bidestilliertem Wasser. Salzpräparate, die nicht auf ihren Äquiadsorptionspunkt gebracht sind, können einen sehr verschiedenen pH-Wert ihrer gesättigten Lösungen ergeben, denn dieser hängt stark von der Menge der festen Phase ab.

Die binären Systeme Salz/H₂O werden als Synklinale des entsprechenden ternären Systems betrachtet, gebildet aus alkalischem Oxid, (Hydroxid), Säure, Wasser. Es wird gezeigt, daß der Äquiadsorptionspunkt eine Folge der stärker aussalzenden Wirkung der Säure bzw. des Hydroxids auf die Salzlösungen ist. Seine praktische Bedeutung liegt darin, daß er ein objektives Charakteristikum der Reinheit von Salzen — H⁺ oder OH⁻ gegenüber — darstellt. Die üblichen Angaben über den pH-Wert verdünnter Lösungen als Charakteristikum für die Reinheit von Salzen sind unbegründet.

A novel measure of the purity of soluble salts is being proposed: The pH of saturated aqueous solutions at 25°, called "equi-adsorption point". It is obtained from reagent grade salts, with repeated recrystallisations in double distilled water under free access of atmospheric CO₂. Salt preparations, which are

not brought to their equi-adsorption points can give saturated solutions of rather differing pH-values.

The double system salt/H₂O can be regarded as synclinal curve of the corresponding triple system, the alkaline oxide (hydroxide), acid and water. It can be shown that the equi-adsorption point follows from the relative salting out effect of the hydroxide, or acid upon the water solution. It is of practical value as an objective measure of the purity of salts with respect to H⁺ or OH⁻. The usual quotations of pH-values of diluted solutions as characteristic for the purity of salts are not supported.

Die pH-Messung bei nicht-gepufferten verdünnten wäßrigen Lösungen von leicht löslichen Normalsalzen ist von einer Reihe von Autoren gemacht worden. So haben *Ellis* und *Kiehl*¹ in einer 0,05 *m*-Kaliumchloridlösung, erhalten durch dreimaliges Umkristallisieren des Salzes, den pH 5,86 gemessen; *Edwards* und *Evans*² haben für eine 0,01 *m*-Kaliumchloridlösung den pH-Wert 6,75 gefunden, während *Brown* und *Cranston*³ für eine 0,1 *m*-Lösung desselben Salzes den Wert pH = 6,45 erhielten. Indem er eine Reihe von experimentellen Schwierigkeiten beseitigte und die Messungsmethode präziser machte, hat *Lux*⁴ bei der Messung und mehrmaligem Umkristallisieren der Salze ein sogenanntes „pH-reines Wasser“ eingeführt. Ihm ist es gelungen — durch Umkristallisieren der Salze aus pH-reinem Wasser und in Abwesenheit von CO₂-haltiger Luft — Präparate zu erhalten, deren verdünnte Lösungen einen pH-Wert aufweisen, der sehr nahe 7 ist. So kam der Begriff „pH-reines Salz“ in Gebrauch. *Lux* hat gefunden, daß bei Konzentrationserhöhung einer Lösung, die aus einem Präparat des „pH-reinen Salzes“ bereitet wurde und beim Vermeiden des Einflusses der atmosphären CO₂, der pH-Wert der verdünnten Lösung schnell abfällt. Auf Grund anderer Untersuchungen haben die konzentrierten Lösungen einen niedrigeren pH-Wert, infolge der Erhöhung der Säurefunktion mit der Zunahme der Ionenstärke der Lösung⁵⁻⁷.

Bei der isothermen Umkristallisation von KCl aus „pH-reinem“ Wasser hat *Lux* entdeckt, daß die ersten Kristallfraktionen ein niedrigeres pH aufweisen, was er mit einem eventuellen Austausch des K⁺ im Kristallgitter durch H₃O⁺ erklärte, so daß die Mutterlauge an Wasserstoffionen ärmer wird. Wenn das Umkristallisieren aus pH-reinem Wasser, aber beim Zutritt von Atmosphärenluft, enthaltend CO₂, vorgenommen wird, hat man Kalium- und Natriumchloridpräparate erhalten, deren verdünnte

¹ *S. B. Ellis* und *S. I. Kiehl*, *J. Amer. Chem. Soc.* **57**, 2145 (1935).

² *E. G. Edwards* und *D. T. Evans*, *J. Chem. Soc. [London]* **1937**, 1938.

³ *H. F. Brown* und *J. A. Cranston*, *J. Chem. Soc. [London]* **1940**, 578.

⁴ *H. Lux*, *Z. Elektrochem.* **48**, 210 (1942).

⁵ *I. I. Moiseev* und *R. M. Flid*, *Zh. Prikl. Khim.* **27**, 1110, 1145 (1954).

⁶ *G. Kortüm*, *Z. Elektrochem.* **48**, 145 (1942).

⁷ *G. Akerlöf*, *Z. Physik. Chem.* **98**, 260 (1921).

Lösungen einen pH-Wert aufwiesen, der bedeutend niedriger war als 7; so z. B. hatte eine 0,12 *m*-KCl-Lösung pH unter 5,31. Auch diese Tatsache ist nach *Lux* dem Umstand zuzuschreiben, daß KCl eine gewisse, wenn auch sehr kleine, H_3O^+ -Menge in sein Kristallgitter einbaut. Die Wasserstoffionen werden in diesem Fall aus der Kohlensäure erhalten, d. h. infolge der Reaktion des „pH-reinen“ Wassers mit dem atmosphärischem CO_2 . Unter der Voraussetzung, daß in Lösungen von Alkalichloriden keine Hydrolyse stattfindet, d. h. $c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-}$, haben *Bjerrum* und *Unmack*⁸ berechnet (die von ihnen ermittelten Werte von f_{H^+} in Rechnung setzend), daß $-\lg a_{\text{H}^+}$ bis zu 1 *m*-Konzentration nahezu 7 sein muß. Die experimentellen Ergebnisse aber weichen bedeutend von den theoretischen Voraussagen ab. So nimmt z. B. bei Erhöhung der Konzentration über 0,1 *m* der pH-Wert einer Lösung, die aus pH-reinem Kalium- und Natriumchlorid und pH-reinem Wasser bereitet wurde, beständig ab, wobei er sich von 7 entfernt. Der Gang des experimentell gefundenen Zusammenhangs zwischen pH der Lösung und der Konzentration unterscheidet sich sehr von dem theoretisch abgeleiteten. Diese Tatsache wird dadurch erklärt, daß man $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_x]^+$ und $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_x]^+$ als schwache Säuren betrachtet, d. h. es wird angenommen, daß ein Hydrolyseprozeß stattfindet. Auf Grund von experimentellen Daten verhält sich das hydratisierte Natriumion als eine stärkere Säure als das hydratisierte Kaliumion. Es ist uns aber nicht bekannt, daß auch Messungen mit konzentrierten und gesättigten Lösungen von leicht löslichen pH-reinen Salzen gemacht worden sind.

Die Frage nach dem pH-Wert von Lösungen leicht löslicher Normalsalze wird von uns aus einem anderen Aspekt betrachtet⁹⁻¹¹. Die Messungen werden bei freiem Zutritt von Atmosphärenluft, die CO_2 enthält, durchgeführt und es wird mit bidestilliertem Wasser (pH = 5,60) gearbeitet. Es wurde das pH der gesättigten wäßrigen Lösungen einer Reihe von Salzen gemessen: Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Kaliumbromid, Kaliumsulfat, Ammoniumchlorid, Natriumjodid u. a., bei $25 \pm 0,02^\circ \text{C}$ mit einer Glaselektrode und „Seibold“ pH-Meter GV-52. Die gesättigten Lösungen wurden in speziellen Jenaer Glasgefäßen bereitet, die mit einem Mantel zur Thermostatierung versehen waren. In diesen Gefäßen wurde eine bestimmte Salzmenge und destilliertes Wasser vermengt, wobei das abgeschlossene System vier Stunden lang gerührt wurde. Nachdem sich die

⁸ *N. Bjerrum* und *A. Unmack*, Kgl. Danske Vidensk. Selskab. Math.-phys. Meddelelser **9**, 1 (1929).

⁹ *D. Trendafelow* und *M. Rajnow*, Jahresber. Sofia Univ. **51**, Chem., H. 3, 1956/57, 141.

¹⁰ *D. Trendafelow* und *M. Nedeltschewa*, ebenda, 75.

¹¹ *D. Trendafelow* und *A. Saprijanowa*, C. R. Acad. bulg. Sci. **18**, 1129 (1965).

Kristalle bei konstanter Temperatur etwa eine Stunde abgesetzt hatten, wurde ein Teil der klaren flüssigen Phase entnommen, in ein anderes, bei derselben Temperatur thermostatiertes Gefäß gebracht, und der pH-Wert bestimmt.

Es wurde festgestellt, daß ein und dasselbe Salz (Reinheit p. a.) in Abhängigkeit von seiner Herkunft ein sehr verschiedenes pH der gesättigten Lösung aufweist. So wurden folgende Ergebnisse erhalten (Tab. 1).

Tabelle 1. pH-Werte (25°) für die gesätt. Ausgangslösungen der Natrium- und Kaliumhalogenide (Reinheit p. a.)

NaCl: 2,72; 3,76; 6,90;	NaBr: 4,76; 5,16; 7,50;	NaJ: 5,80; 6,96
KCl : 3,88; 8,70;	KBr : 5,00; 5,26; 6,90;	KJ : 7,90; 9,20

Nach 3 oder 4 Umkristallisationen erhält man aber einen für jedes Salz charakteristischen pH-Wert der gesättigten Lösungen (Tab. 2).

Tabelle 2. Werte des Äquiadsorptionspunkts der Natrium- und Kaliumhalogenide

NaF: 8,25:	NaCl: 4,60	NaBr: 4,25	NaJ: 6,00
KF : 8,75:	KCl : 6,05	KBr : 5,65	KJ : 6,65

Diese Werte ändern sich bei weiterer Umkristallisation nicht mehr, sie charakterisieren die Reinheit der Salze, bezüglich der pH-bestimmenden H⁺- und OH⁻-Ionen, bei den gewählten reellen Arbeitsbedingungen: Zutritt von Atmosphärenluft und Arbeiten mit bidestilliertem Wasser. Diese neue für die Reinheit von Normalsalzen charakteristische Größe wurde „Äquiadsorptionspunkt“ genannt. Der pH-Wert der gesättigten Lösung im Äquiadsorptionspunkt ist das Gesamt-Resultat der Einwirkung von einigen Faktoren: der Hydrolyse des Salzes, dem Einfluß der Ionenstärke der Lösung auf die Aktivität des H⁺, der Pufferkapazität des destillierten, Kohlensäure und Ammoniumbicarbonat enthaltenden Wassers (die nicht zu vernachlässigen ist), der Adsorption oder dem Einbau von Wasserstoffkationen ins Kristallgitter des Salzes usw. Unabhängig davon ist der Äquiadsorptionspunkt mit genügender Genauigkeit zu bestimmen; sein Wert ist vollkommen reproduzierbar und ist für die Praxis von Bedeutung.

Der Name „Äquiadsorptionspunkt“ hat in gewissem Sinne einen bedingten Charakter, weil es nicht bewiesen ist, ob es sich um eine Adsorption von H⁺ oder OH⁻ an den äußeren und inneren Oberflächen des Salzkristalles handelt¹² oder aber um den Einbau von H⁺ in das Kristall-

¹² D. Balarew, Der disperse Bau der festen Systeme, Dresden u. Leipzig 1939.

gitter. Diese Frage, die theoretisch von großem Interesse ist, könnte durch Bestimmung des Verteilungskoeffizienten des H^+ zwischen der festen und flüssigen Phase geklärt werden.

Die auf ihren Äquiadsorptionspunkt gebrachten Kristalle von Salzen geben gesättigte Lösungen, deren pH von der Menge der festen Phase — die im Gleichgewicht mit der gesättigten Lösung steht — nicht abhängig ist. Wenn das Salzpräparat nicht in seinem Äquiadsorptionspunkt ist, so wird das pH der gesättigten Lösung, je mehr das Präparat von diesem

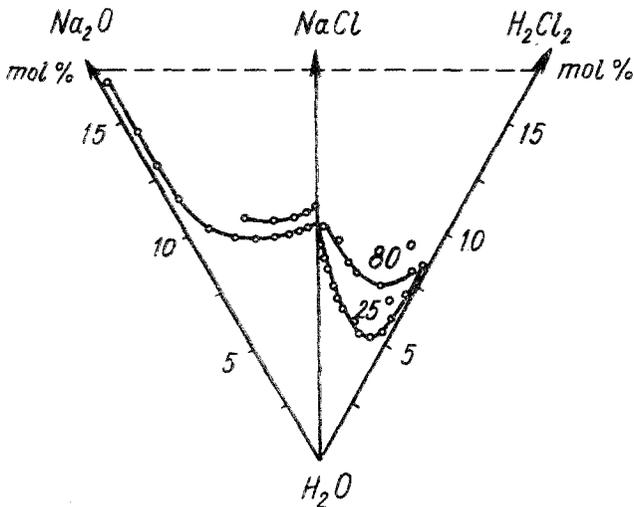


Abb. 1. Gibbsches Diagramm des Systems $Na_2O/HCl/H_2O$. Isothermen bei 25° und 80°

Punkt entfernt ist, desto mehr von der Menge der Kristalle beeinflusst, die im Gleichgewicht mit der Lösung sind, von welcher die Probe zur Messung entnommen wird. Diese experimentell ermittelte Tatsache kann erklärt werden, wenn man in Betracht zieht, daß die Verunreinigungen von der Kristallmasse in die Lösung diffundieren, indem letztere ihnen gegenüber ungesättigt bleibt, während sie bezüglich des Grundsalzes sehr schnell gesättigt wird. Das oben Gesagte kann mit folgendem Beispiel illustriert werden: 13,5 g Kaliumsulfat DAB 6, in 100 ml Wasser suspendiert, zeigen nach Einstellen des Gleichgewichts einen pH-Wert von 6,92; 30 g desselben Salzes, ebenfalls in 100 ml Wasser suspendiert, zeigen nach Einstellen des Gleichgewichts einen pH-Wert von 8,35.

Wegen der Unmöglichkeit, das Zusammenwirken von Elektrolyten in konzentrierten Lösungen analytisch zu interpretieren, benutzten wir die graphische Methode der physikalisch-chemischen Analyse. Zu diesem Zweck wurden die binären Systeme Salz/Wasser als ternäre Systeme betrachtet: z. B. Oxid/Säure/Wasser, wobei das binäre System Salz/Wasser

als die Synklinale erscheint. In solchen Diagrammen vom Neutralisationstyp kann die aussalzende Wirkung der Säure wie auch die des Hydro-

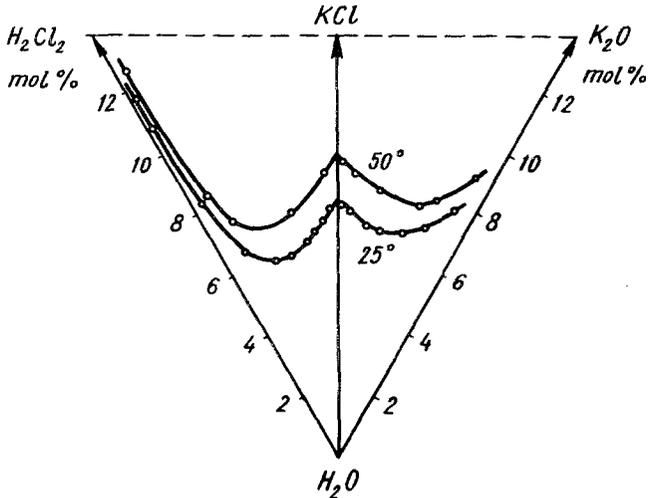


Abb. 2. Gibbsches Diagramm des Systems $K_2O/HCl/H_2O$. Isothermen bei 25° und 50°

xids auf die gesättigte Salzlösung für eine bestimmte Temperatur verfolgt werden. In Abb. 1 ist das System $Na_2O/HCl/H_2O$ dargestellt, wobei auf

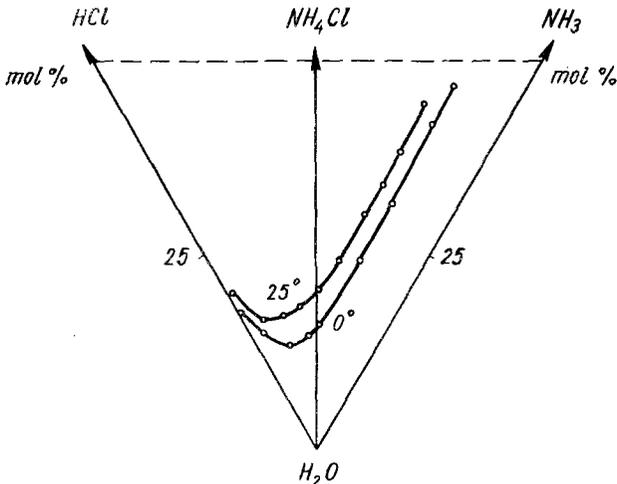


Abb. 3. Gibbsches Diagramm des Systems $NH_3/HCl/H_2O$. Isothermen bei 0° und 25°

der Synklinale $NaCl - H_2O$ die Löslichkeit des Salzes im Wasser für die Temperaturen 25° und $80^\circ C$ angedeutet ist. Es ist daraus zu ersehen, daß HCl eine bedeutend stärker aussalzende Wirkung auf die $NaCl$ -Kristalle

aufweist als NaOH, weswegen die feste Phase HCl, bzw. H^+ adsorbiert. Dementsprechend liegt auch der Äquiadsorptionspunkt im sauren Gebiet. Ein ähnlicher Fall liegt beim System $K_2O/HCl/H_2O$ vor, das in Abb. 2 dargestellt ist. Auch hier ist die aussalzende Wirkung von HCl stärker als die von KOH. Bei den Ammoniumsalzen ist das Bild noch deutlicher, da NH_4OH überhaupt keine aussalzende Wirkung hat (Abb. 3).

Bei den Fluoriden der beiden Alkalimetalle ist die Lage sehr verschieden. Der Äquiadsorptionspunkt des NaF ist 8,25, während der des

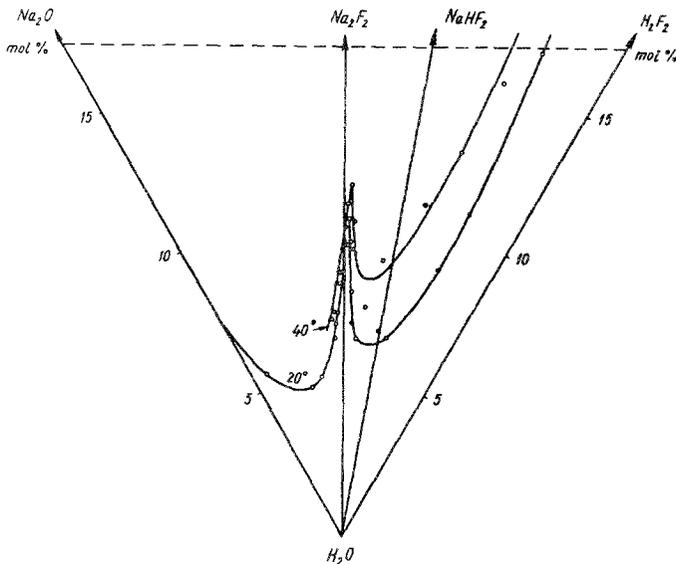


Abb. 4. *Gibbs*sches Diagramm des Systems $Na_2O/HF/H_2O$. Isothermen bei 20° und 40°

$KF = 8,75$ ist, d. h. die gesättigten Lösungen dieser Salze zeigen eine deutlich alkalische Reaktion. Aus dem *Gibbs*schen Diagramm (Abb. 4) für das System $Na_2O/HF/H_2O$, wo das binäre System NaF/H_2O als die Synklinale erscheint, ist offensichtlich, daß die NaOH-Lösungen stärker aussalzend auf die Salzlösungen einwirken als HF, oder aber auf den NaF-Kristallen wird eine Adsorption oder ein Einbau von OH^- stattfinden, was von dem höheren Wert des Äquiadsorptionspunktes des Salzes bestimmt wird.

Die aussalzende Wirkung der Säure bzw. des Hydroxids auf die Salzlösungen wird vor allem von der Hydrolyse derselben bei der entsprechenden Temperatur bestimmt sowie von der Stärke der Säure und des Hydroxids als Elektrolyte. Wenn diese Diagramme und die Werte des Äquiadsorptionspunktes verglichen werden, kann man schließen, daß KOH sich als eine stärkere Base als NaOH verhält, da die Äquiadsorp-

tionspunkte bei den Kaliumhalogeniden bedeutend höher liegen als die der Natriumhalogenide. Unter den Halogenwasserstoffsäuren sind die stärksten Elektrolyte HCl und HBr. Die Äquiadsorptionspunkte von KCl und KBr wie auch die von NaCl und NaBr stehen nahe beieinander, und bei beiden Salzpaaren weisen die Bromide einen niedrigeren Äquiadsorptionspunkt auf. Diese Tatsache könnte der erhöhten Säurefunktion des H_3O^+ zugeschrieben werden, wegen der bedeutend höheren Ionenstärke in gesättigten Natrium- und Kaliumbromidlösungen, im

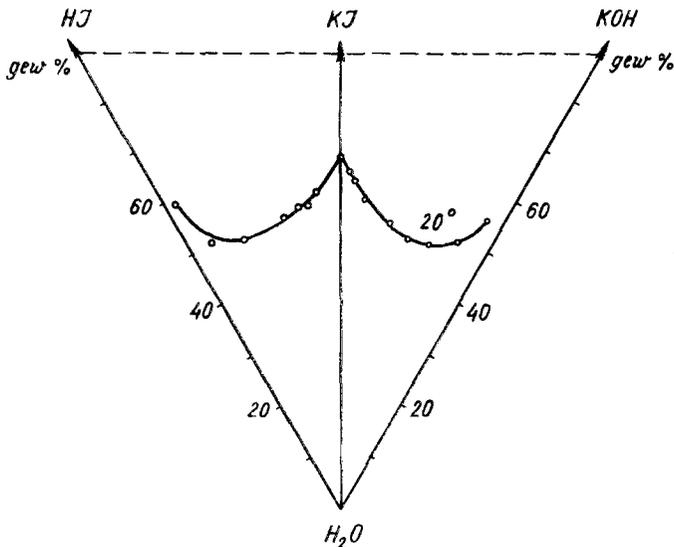


Abb. 5. Gibbsches Diagramm des Systems KOH/HJ/ H_2O . Isothermen bei 20°

Vergleich zu Lösungen ihrer Chloride, was deren bedeutend höherer Löslichkeit zu verdanken ist.

In erster Näherung kann man schließen, daß die Hydrolyse bei den Natrium- und Kaliumhalogeniden zur Bildung der entsprechenden Säure und des Hydroxids in der Lösung führt und auch zur Adsorption auf den Salzkristallen jenes Elektrolyts, der stärker ist und eine stärker aussalzende Wirkung auf die Lösungen des Salzes ausübt. Aus den oben angeführten experimentellen Daten über die Äquiadsorptionspunkte folgt, daß HCl und HBr stärkere Elektrolyte als NaOH und KOH sind, wie auch, daß NaOH und KOH sich als bedeutend stärkere Elektrolyte als HF erweisen. Bei NaJ und KJ wird ein gewisser Ausgleich der Stärke des Hydroxids und der Säure festgestellt, und der Äquiadsorptionspunkt liegt nahe bei 7. Wie aus Abb. 5 zu ersehen ist, haben KOH und HJ fast die gleiche aussalzende Wirkung auf das binäre System KJ/ H_2O .

Die Adsorption oder der Einbau von H^+ soll nicht für alle Bedingungen des Experiments verallgemeinert werden. So haben unsere Versuche¹³ beim Trocknen und Erhitzen von Natriumchloridpräparaten in einer feuchten Atmosphäre gezeigt, daß in diesem Fall auf der Oberfläche der Kriställchen eine intensive Hydrolyse stattfindet und die flüchtigere Komponente, nämlich HCl , in die Gasphase übergeht. Bei oberflächlichem Auswaschen der Kristalle erhält man eine ungesättigte Natriumchloridlösung mit $pH = 8,50-9,00$. Offensichtlich wird auf der Oberfläche der $NaCl$ -Kriställchen $NaOH$ (bzw. Na_2CO_3) angehäuft, was zur starken Erhöhung des pH -Wertes der Lösung führt.

Der Äquiadsorptionspunkt ist ein Charakteristikum für die Reinheit von leicht löslichen Normalsalzen. Den Wert dieser Größe erreicht man, sowohl von mit Säure verunreinigten wie auch mit Hydroxid verunreinigten Normalsalzen ausgehend, wenn man unter realen Bedingungen arbeitet: Zutritt von Luft- CO_2 und bidestilliertes Wasser. Alle Eigenschaften und das Verhalten der Normalsalze und deren wäßrigen Lösungen sollten bei Präparaten studiert werden, die auf ihren Äquiadsorptionspunkt gebracht worden sind. So z. B. haben unsere früheren Untersuchungen über die Löslichkeit gezeigt, daß sie von minimalen Verunreinigungen mit Säure oder Hydroxid meßbar beeinflußt wird. Diagramme der Zusammenhänge zwischen Zusammensetzung/Eigenschaften der binären Systeme Salz/Wasser, welche die Messung von Viskosität, Oberflächenspannung, elektrischer Leitfähigkeit u. a. einschließt sowie die Bestimmung der Temperaturen der Kristallisation und des Siedens der verdünnten Lösungen, sollten auch für Salze aufgenommen werden, die bis zu ihrem Äquiadsorptionspunkt gereinigt worden sind. Aus dem bisher Gesagten wird klar, daß der Äquiadsorptionspunkt bei einer bestimmten Temperatur — $25^\circ C$ — und für die gesättigte Lösung des Salzes zu definieren ist. Unter diesen Bedingungen haben alle charakteristischen Größen dieser Lösung, der pH -Wert eingeschlossen, eindeutig bestimmte Gleichgewichtswerte.

¹³ D. Trendafelow, M. Minasjan und A. Sapranowa, Wiss. Publik. d. VMI. (Acta Medica) 44/1/75 (1965).