

215. Salzkryoskopie I. Eine Apparatur zur Bestimmung von Ionengewichten mit kleinen Substanzmengen

von G. Parissakis und G. Schwarzenbach

(28. VIII. 58)

Allgemeines. Im Jahre 1895 hat LÖWENHERZ¹⁾ im Laboratorium von VAN 'T HOFF erstmals ein schmelzendes Salz als kryoskopisches Medium verwendet, nämlich GLAUBER-Salz, welches bei 32,384° zu einer Suspension zusammenschmilzt, mit 63,4% des Na₂SO₄ in homogener Lösung und 36,6% als festes Anhydrid in Suspension. Fremdstoffe erniedrigen diesen Umwandlungspunkt um etwa 3,3° pro Mol in 1000 g Schmelzsuspension, und es zeigte sich die bemerkenswerte Tatsache, dass dabei weder das Natrium noch das Sulfat, ebensowenig wie das Wasser des Fremdstoffes kryoskopisch wirksam sind. Salze, wie NaCl, Na₂CO₃, Na₂CrO₄, MgSO₄, ZnSO₄ usw., zeigen also pro Formelgewicht eine einfache Depression wie Nichtelektrolyte (z. B. wie Harnstoff oder Glykokoll); KCl, H₂SO₄ (→ H⁺ + HSO₄⁻), Li₂SO₄ eine doppelte; CuCl₂, Cu(NO₃)₂, K₂CO₃ eine dreifache Depression usw. Die Regel, dass nur die fremden Ionen kryoskopisch ansprechen, wurde auch bei der Verwendung anderer Salzhydratschmelzen als Medium wiedergefunden²⁾, z. B. bei CaCl₂·6H₂O; LiNO₃·3H₂O; Na₂CrO₄·10H₂O usw. SACKUR zeigte³⁾, dass sie auch für die durch Fremdstoffe bewirkte Depression der mehrere hundert Grade betragenden Schmelzpunkte anhydrischer Salze gilt, z. B. für die Schmelzen von NaCl, KCl, KNO₃, NaClO₃. Eine dritte Möglichkeit der Salzkryoskopie besteht in der Verwendung eutektischer Gemische von festem Salz und Eis⁴⁾, die im Gleichgewicht mit der g sättigten Lösung eine genau fixierte Temperatur unter Null annehmen, die wiederum durch Fremdstoffe um einen Betrag gesenkt wird, welcher der molaren Konzentration proportional ist. Auch bei solchen eutektischen Gemischen sind nur die Fremdionen, die das als Bodenkörper verwendete Salz nicht enthält, kryoskopisch wirksam⁵⁾.

Es liegt auf der Hand, diese Erscheinungen zur Bestimmung der Ionengewichte und damit bei der Untersuchung des Aufbaus von Komplexsalzen heranzuziehen. Merkwürdigerweise ist davon erst spät Gebrauch gemacht worden, zuerst in Frankreich⁶⁾ und erst in letzter Zeit auch in Deutschland⁷⁾.

¹⁾ R. LÖWENHERZ, Z. physikal. Chem. **18**, 71 (1895).

²⁾ J. LIVINGSTON, R. MORGAN & H. K. BENSON, Z. physikal. Chem. **55**, 261 (1907).

³⁾ O. SACKUR, Z. physikal. Chem. **78**, 550, 564 (1912), **83**, 297 (1913).

⁴⁾ P. H. J. HOENEN, Z. physikal. Chem. **83**, 513 (1913).

⁵⁾ E. CORNEC & H. J. MULLER, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **194**, 1735 (1932); H. J. MULLER, Ann. Chim. [11] **8**, 143 (1937).

⁶⁾ E. PIERRET, Bull. Soc. chim. France [4], **39**, 590 (1926); E. DARMOIS, *ibid.* [4], **39**, 621, 1515 (1926); P. SOUCHAY, Ann. Chim. [11] **18**, 169 (1943); J. BYE, Bull. Soc. chim. France [5] **9**, 517 (1942).

⁷⁾ E. KORDES *et al.*, Z. Elektrochem. **55**, 600 (1951); **58**, 168 (1954); **60**, 629 (1956); K. F. JAHR *et al.*, Z. Elektrochem. **56**, 65 (1952); Z. anorg. allg. Chem. **270**, 240, 257 (1952).

Die Salzkryoskopie hat gegenüber der Kryoskopie in Wasser zwei entscheidende Vorteile⁸⁾. Erstens kann man das Gegen-Ion des interessierenden Komplexes so auswählen, dass es kryoskopisch nicht in Erscheinung tritt. Das ist von besonderer Bedeutung für die Bestimmung des Polymerisationsgrades von Polynuklearen. Wenn das Gegen-Ion nicht wirksam ist, bekommen wir pro Metallatom bei Mononuklearen, Binuklearen, Trinuklearen, Tetranuklearen usw. Depressionen von $1, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}$ usw. des Normalwertes. Bei der Kryoskopie in Wasser, wo das Gegen-Ion auch anspricht, sind die Unterschiede zwischen den verschiedenen Polymerisationsgraden viel kleiner und betragen, wenn das Komplex-Ion pro Metallatom einfach geladen ist, $2, 1\frac{1}{2}, 1\frac{1}{3}, 1\frac{1}{4}$ usw., und wenn zwei Gegen-Ionen auf ein Metallatom kommen, $3, 2\frac{1}{2}, 2\frac{1}{3}, 2\frac{1}{4}$ usw. Der zweite eminente Vorteil der Salzkryoskopie wird dadurch bedingt, dass das Medium eine Lösung hoher ionaler Stärke ist, die durch das Fremdsalz nur wenig verändert wird, so dass $\Delta T/C$ (ΔT = Gefrierpunktserniedrigung, C = Konzentration des Fremdstoffes in der Schmelze) sich nur wenig und linear mit C verändert. Demgegenüber steigt, wenn ein Salz in Wasser kryoskopisch untersucht wird, die ionale Stärke mit C gewaltig an und die Aktivitätskoeffizienten der Ionen verkleinern sich entsprechend. Deshalb verlangt die notwendige Extrapolation von $\Delta T/C$ auf $C = 0$ die Verwendung sehr verdünnter Lösungen und stellt damit extrem hohe Anforderungen an die Genauigkeit der Temperaturmessung.

Wegen dieser beiden grossen Vorteile gegenüber der üblichen Kryoskopie lassen sich mit der Salzkryoskopie Ionengewichte ebenso einfach bestimmen wie Molekulargewichte nichtsalzartiger Stoffe. So konnte gezeigt werden⁹⁾, dass die Persulfate, Dithionate, Dithionite und Hypophosphate die Anionen $S_2O_8^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, $P_2O_6^{4-}$ enthalten und nicht die mononuklearen Ionen SO_4^- , SO_3^- , SO_2^- , PO_3^{2-} . Im Gegensatz dazu wurde gefunden, dass die Disulfite $Na_2S_2O_5$ in Lösung als Hydrogensulfite mit dem Ion HSO_3^- vorliegen⁹⁾.

Die Salzkryoskopie hat bei der Ermittlung der grossen Ionengewichte hochkondensierter Teilchen aber offensichtlich auch schon zu Fehlschlüssen geführt. So findet SOUCHAY¹⁰⁾, dass in den Lösungen der orangefarbenen Vanadate ein hexamer Teilchen vorkomme, während Gleichgewichtsmessungen¹¹⁾ gezeigt haben, dass sie die miteinander im Gleichgewicht stehenden dekameren Teilchen $H_2V_{10}O_{28}^{4-} \rightleftharpoons HV_{10}O_{28}^{5-} \rightleftharpoons V_{10}O_{28}^{6-}$ enthalten. Wir konnten inzwischen zeigen¹²⁾, dass sich in der Strömungsapparatur¹³⁾ das Dekamere $V_{10}O_{28}^{6-}$ als zweiprotonige Base titrieren lässt, bevor es abgebaut wird, und damit dessen Existenz sicher beweisen, so dass das von SOUCHAY salzkryosko-

⁸⁾ P. SOUCHAY, Bull. Soc. chim. France [5] **14**, 914 (1947); **15**, 143 (1948); K. F. JAHR & R. KUBENS, Z. Elektrochem. **56**, 65 (1952).

⁹⁾ H. J. MULLER, Ann. Chim. [11] **8**, 143 (1937).

¹⁰⁾ P. SOUCHAY & G. CARPÉNI, Bull. Soc. chim. France [5] **13**, 160 (1946).

¹¹⁾ F. J. C. ROSSOTTI & H. ROSSOTTI, Acta chem. Scand. **10**, 957 (1956).

¹²⁾ Vorgetragen Sommertagung Schweiz. Chem. Gesellschaft, Glarus 1958, s. Chimia 1958, im Druck.

¹³⁾ J. MEIER & G. SCHWARZENBACH, Helv. **40**, 907 (1957).

pisch erhaltene Resultat nicht richtig sein kann. Der Salzkryoskopie haftet offenbar noch eine gewisse Unsicherheit an, die sich auf die Schlussfolgerungen besonders ungünstig auswirkt, wenn der zu ermittelnde Kondensationsgrad hoch ist. Wir glauben, dass diese Unstimmigkeiten auf eine Unsicherheit in bezug auf den jeweils zu verwendenden Wert für die normale Gefrierpunkts-erniedrigung $K_0 = (\Delta T/i \cdot C)_{C=0}$ (i = Anzahl der der Schmelze fremden Teilchen pro Formelgewicht) zurückgeht. Wenn man die für Salze bekannter Konstitution mitgeteilten Werte für K_0 miteinander vergleicht, so findet man deutliche Unterschiede, die wahrscheinlich nicht einfach auf Messfehler zurückzuführen sind. Im Falle der Glaubersalzschnmelze sind z. B. für K_0 Werte zwischen $3,1^\circ$ und $3,4^\circ$ angegeben worden.

Es ist unsere Überzeugung, dass die nicht absolute Konstanz von K_0 auf Abweichungen vom RAOULT'schen Gesetz zurückgeht. Dieses wird, wie wir in einem zweiten Artikel näher ausführen werden, bei der Ableitung der Gleichung (1) benötigt, kann aber selbst nicht thermodynamisch begründet werden.

$$K_0 = \Delta T/i \cdot C = RT^2/W \quad (1)$$

ΔT = Erniedrigung des Umwandlungspunktes durch C
Formelgewichte Fremdstoff pro kg Medium

T = Umwandlungspunkt in °Kelvin

C = Formelgewichte Fremdstoff pro kg Medium

i = Zahl der dem Medium fremden Ionen pro Formel des Fremdstoffes

W = Umwandlungswärme pro kg Medium

R = Gaskonstante

Gleichung (1) erlaubt es, die molare Gefrierpunktserniedrigung aus der Schmelzenenthalpie theoretisch zu berechnen. Sie liefert mit dem neuesten Wert für die Schmelzwärme von GLAUBER-Salz (18873 cal pro Formelgewicht $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ oder 58550 cal pro kg)¹⁴⁾ den Betrag von $3,16^\circ$ für K_0 . Die meisten experimentell bestimmten Werte sind deutlich höher. Schon LÖWENHERZ findet einen Durchschnittswert von $3,26^\circ$.

Mit welcher Annäherung das RAOULT'sche Gesetz gültig ist, kann nur die Erfahrung lehren. Bisher sind erst verhältnismässig wenige einfache Salze mit sicher bekannter Konstitution salzkryoskopisch untersucht worden. Wir haben uns deshalb die Aufgabe gestellt, die Salzkryoskopie auf eine möglichst grosse Zahl solcher Salze anzuwenden. Die Komplexchemie bietet dazu eine Fülle von Stoffen völlig feststehender Konstitution an. Die meisten von ihnen sind allerdings nicht käuflich, und es ist mit Mühe und erheblichen Kosten verbunden, sich grössere Mengen davon zu beschaffen. Deshalb haben wir eine Apparatur gebaut, die es uns erlaubt, salzkryoskopische Messungen mit wenigen ml einer Salzlösung auszuführen. Eine Methode, welche die Bestimmung des Ionengewichtes mit kleinen Salzmengen erlaubt, ist natürlich auch für die Verwendung als Forschungswerkzeug in der Komplexchemie von grosser Wichtigkeit.

¹⁴⁾ G. BRODALE & W. F. GIAUQUE, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2042 (1958).

Messprinzip. Als kryoskopisches Medium diene GLAUBER-Salz. Die Aufgabe besteht darin, in der Schmelze dieses Salzes das zu untersuchende Fremdsalz zu lösen und die Lösung mit festem, reinem Dekahydrat ins Gleichgewicht zu setzen. Gesucht sind die Temperatur T des entstehenden Gemenges gegenüber der Temperatur des Umwandlungspunktes von reinem GLAUBER-Salz T_0 , sowie die Konzentration C des Fremdstoffes im flüssigen Anteil. ΔT ist dabei leichter exakt zu bestimmen als C zu kennen.

Üblicherweise geht man so vor, dass man das Fremdsalz oberhalb der Umwandlungstemperatur in der Schmelze löst und diese dann abkühlt, bis sich bei T die ersten Kristalle ausscheiden. Diese Methode kann aber zur Mischkristallbildung führen¹⁵⁾, und wir haben beobachtet, dass das Temperaturgleichgewicht nur langsam exakt erreicht wird. Offenbar rührt das davon her, dass die Bildung von festem Dekahydrat aus der Schmelze von einer Auflösung des Anhydrides begleitet sein muss, da das Dekahydrat ja prozentual weniger Wasser enthält als die homogene Lösung. Die Einstellung dieser heterogenen Gleichgewichte in der viskosen Flüssigkeit erfordert aber Zeit.

Wir haben deshalb ein anderes Vorgehen gewählt. Die Lösung des Fremdstoffes in der Schmelze wird dabei nur bis zu einer wenig über T liegenden Temperatur abgekühlt und jetzt unter möglichst adiabatischen Bedingungen mit festem Dekahydrat in Berührung gebracht. Vom GLAUBER-Salz schmilzt nun eine kleine Menge und die dazu benötigte Schmelzwärme wird dem System entzogen und lässt die Temperatur auf T sinken. Bei diesem Schmelzprozess können sich natürlich keine Mischkristalle bilden. Die Menge des schmelzenden GLAUBER-Salzes muss dabei möglichst klein gehalten werden, damit C nicht merklich verändert wird. Man erreicht dieses damit, dass die Schmelzlösung vor der Zugabe von GLAUBER-Salz vorerst in einem Thermostaten auf eine Temperatur gebracht wird, die nur wenig von T abweicht. Nachdem sie zum festen Dekahydrat zugegeben worden ist, wird für einen möglichst guten Wärmeschutz gesorgt, dass das System möglichst keine Energie mehr verlieren oder aufnehmen kann. Deshalb müssen auch die Wärmekapazitäten des Behälters und des Gerätes zur Temperaturmessung möglichst klein sein.

Temperaturmessung. Das BECKMANN'sche Thermometer mit seinen grossen Quecksilbervolumen ist wegen seiner grossen Wärmekapazität unbrauchbar. Wir verwenden die sog. NTC-Widerstände (negative temperature coefficient resistors), von denen die kleinsten Handelsformen ideal kleine Wärmekapazitäten besitzen¹⁶⁾. Es handelt sich um Spinelle mit Halbleitereigenschaften, deren Widerstand mit steigender Temperatur pro Grad um etwa 3% abnimmt. Die Spinellperle hat nur die Grösse eines Stecknadelknopfes und ist an das untere Ende eines Glasröhrchens von etwa 3 mm Durchmesser angeklebt, durch welches die Stromzuführungen gehen. Der Widerstand der von uns gebrauchten Gerätchen beträgt etwa 1000–1500 Ω . Wir haben es mit drei andern Wider-

¹⁵⁾ K. F. JAHR & R. KUBENS, Z. Elektrochem. **56**, 69 (1952).

¹⁶⁾ Grundlegende Eigenschaften der Thermistoren: J. A. BECKER, C. B. GREEN & G. L. PEARSON, Trans. AJEE **65**, 711 (1946). Verwendung in der Kryoskopie: R. K. McMULLEN & J. D. CORBETT, J. chem. Educ. **33**, 313 (1956). – Wir verwendeten die NTC-Widerstände Type B 8 32005 P der Firma PHILIPS.

ständen derselben Grössenordnung in der Schaltung einer WHEATSTONE'schen Brücke verwendet und diese mit 2 Volt Gleichspannung betrieben. Durch den NTC fliesst dann ein Strom von etwa 10^{-3} Amp., entsprechend der Produktion einer elektrischen Energie von 10^{-3} Joule/sec oder etwa $2 \cdot 10^{-4}$ cal/sec. Die Menge GLAUBER-Salz von etwa $3 \cdot 10^{-6}$ g/sec, die man mit dieser JOULE'schen Wärme zum Schmelzen bringen kann, ist also völlig vernachlässigbar, da sie pro Std. nur eine Konzentrationsänderung des Fremdstoffes in der Schmelze (Menge 2–3 g) von höchstens 1% bedingt. Eine Temperaturänderung am NTC bringt die WHEATSTONE'sche Brücke aus dem Gleichgewicht, und, um dieses wieder zu erreichen, benötigt man die Änderung des Widerstandes eines der Rheostaten der Brücke, die pro Grad Temperaturänderung 20–30 Ω ausmacht. Anstatt die WHEATSTONE'sche Brücke wieder ins Gleichgewicht zu bringen, kann bei kleinen Temperaturunterschieden direkt der Ausschlag des Brücken-Galvanometers in Skalenteilen (Skt.) abgelesen werden, welcher der Temperaturdifferenz ΔT proportional ist. Die Vorrichtung wurde periodisch immer wieder geeicht, indem ein hochempfindlicher BECKMANN-Thermometer und der NTC in der betreffenden Schaltungsanordnung, beide im Wasser eines Thermostaten sich befindend, miteinander verglichen wurden. Die Tab. 1 gibt die Zahlen einer solchen Eichmessung und Fig. 1 zeigt die entsprechende Eichkurve, aus der hervorgeht, dass der NTC in der erwähnten Schaltung Temperaturänderungen von 10^{-3} Grad noch mit Sicherheit zu messen erlaubt. Dessen Wärmekapazität beträgt dabei höchstens 0,002 cal pro Grad.

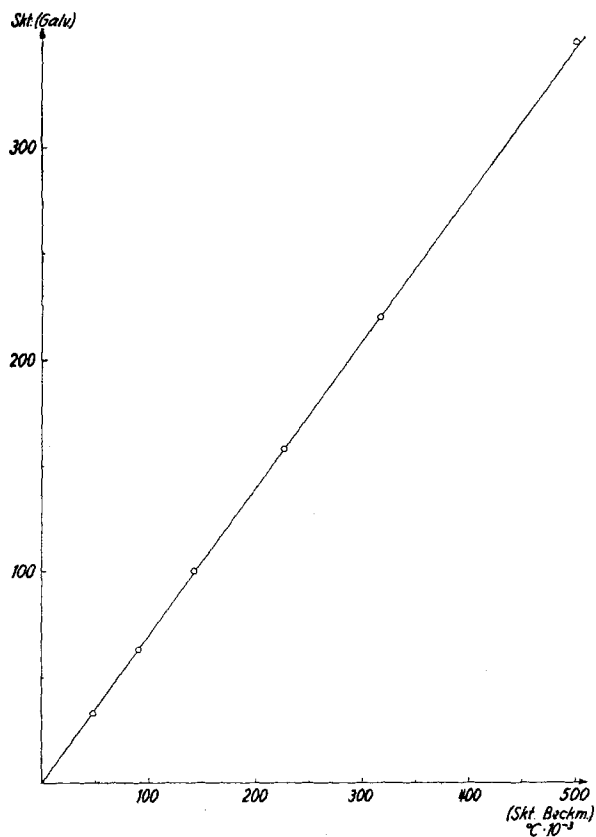


Fig. 1
Eichkurve

Tabelle 1. *Eichung des NTC als Temperaturfühler*

Ablesung am BECKMANN	Δt° BECKMANN	Δ Skt.	Grad/Skt.
0,316	0,182	128	0,0014
0,498	0,092	62	0,0015
0,590	0,084	59	0,0014
0,674	0,052	36	0,0014
0,726	0,04	30	0,0014
0,768	0,048	33	0,00145
0,816			

Messzelle. (Fig. 2). Das Gemisch aus Schmelze und Festkörper, dessen Temperatur gemessen werden soll, befindet sich in einer Menge von 2–3 g oberhalb der Fritte a. In die Schmelze hinein ragt das zentrale Röhrchen b des NTC als Temperaturfühler. Da die NTC-Widerstände sehr empfindlich sind gegen Erschütterungen, weil sich bei solchen die heiklen Kontakte zwischen Metall und Spinell lockern können, wird die Rührung durch einen Pulsator besorgt: Der NTC ist von einem Rohr c umgeben, welches ebenfalls in die Schmelzsuspension eintaucht, dessen Innenraum über den Schriff d luftdicht mit einer kleinen Medizinalspritze verbunden ist, deren Stempel durch einen Motor über einen Exzenter hin und her bewegt wird mit einer Frequenz von etwa 30 Pulsschlägen pro Min. (in Fig. 3 mit P bezeichnet) und einem Hubvolumen von etwa 1 ml. Der Betrieb dieses Pulsators bewirkt ein periodisches Einsaugen und Ausstossen der Schmelzsuspension durch das Rohrende von C und rund um den NTC-Kopf, ohne dass dieser dabei irgendwelche Erschütterungen erleidet.

Der untere Teil des Messraumes mit dem NTC-Fühler ist von einem hochevakuierten Mantel e umgeben, um ihn zu isolieren. Der obere Teil trägt zwei nicht wärmeisolierte Ansätze f. Bei Beginn der Messung wird das Zentralrohr mit etwas Anhydrid, festem GLAUBER-Salz und etwa 2 ml seiner reinen Schmelze beschickt, während die Ansätze f die homogene Lösung des Fremdstoffes in der Schmelze aufnehmen bei einer Temperatur, die oberhalb des Umwandlungspunktes liegt. Nun wird mit dem das Pulsatorrohr und den NTC tragenden Stopfen g verschlossen und das Gerät völlig im Thermostatenwasser versenkt, das eine um $0,5^\circ$ tiefere Temperatur gegenüber dem Umwandlungspunkt T_0 besitzt. Beim NTC herrscht nun die Temperatur T_0 , während die Lösungen in den Ansätzen f auf die Thermostaten temperatur abgekühlt werden. Während diesem Temperaturausgleich wird die WHEATSTONE'sche Brücke ins Gleichgewicht gebracht, so dass bei der Temperatur T_0 des NTC kein Strom durch das Galvanometer fließt. Dann wird die GLAUBER-Salzschmelze in die Birne h abgesaugt, das auf der Fritte liegende Gemenge von festem GLAUBER-Salz und Anhydrid mit der Lösung aus einem der Ansätze f zuerst ausgewaschen, die Waschflüssigkeit wieder abgesaugt und der Rückstand schliesslich durch Zugiessen der Flüssigkeit aus dem andern Ansatz endgültig mit der gewünschten Lösung in Berührung gebracht. Nun stellt sich beim NTC die Temperatur T ein.

Die Räume h und i unter- und oberhalb der Fritte sind während der Beobachtung der Temperatur über den Teflonhahn k miteinander in Verbindung, so dass die Flüssigkeit rund um den NTC nur infolge ihres Eigengewichtes durch die Fritte durchtropfen kann, was wegen der hohen Viscosität ein sehr langsamer Vorgang ist. Nur für die Filtrationen wird das Kückchen des Hahnes k so gedreht, dass die Birne h mit der Leitung l in Verbindung kommt, die zu einem Kolben führt, in welchem vorher ein passendes Vakuum

erzeugt worden ist. Vor dem Zufügen der Lösungen aus den Ansätzen f wird jeweils wieder Druckausgleich zwischen den Räumen ober- und unterhalb der Fritte hergestellt. Das auf der Fritte während der Filtration festgedrückte GLAUBER-Salz und Anhydrid kann nach Zugabe der Lösungen aus den Ansätzen mit dem Platinlöffelchen m wieder in die Schwebel gebracht werden, so dass es beim Pulsieren wieder mitgenommen wird. Das Löffelchen ist zur Isolation an einem Polyvinylchloridstäbchen n befestigt, durch welches es betätigt werden kann.

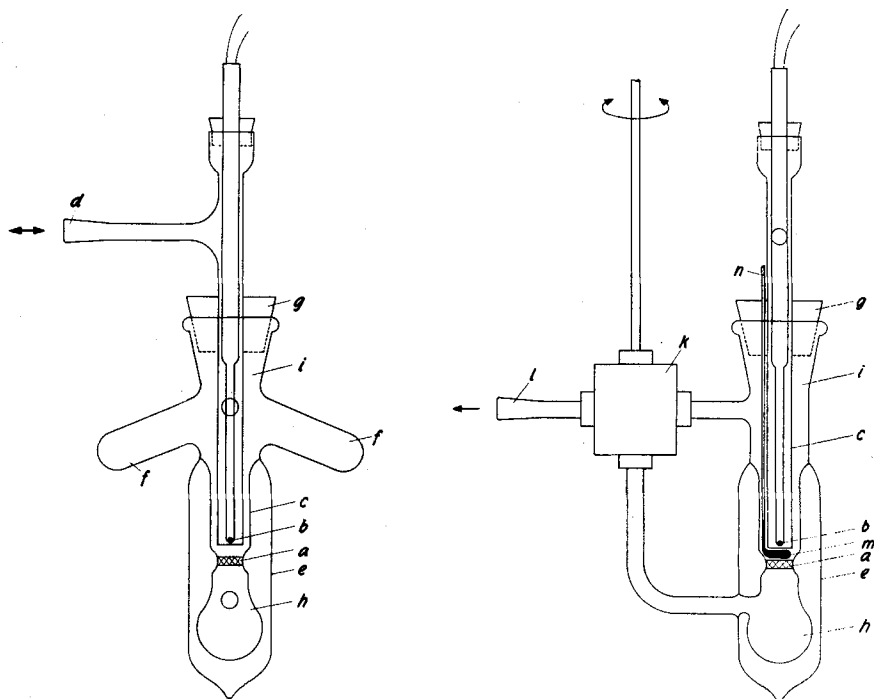


Fig. 2

Kryoskopisches Gefäss

- | | |
|-----------------------|----------------------------|
| a. Fritte | h. Birne für Filtrat |
| b. NTC - Spinellperle | i. Messraum |
| c. Pulsatorrohr | k. Teflonhahn |
| d. zum Pulsator | l. zur Vakuum-Birne |
| e. Vakuum-Mantel | m. Platinlöffel |
| f. Ansätze für Lösung | n. Polyvinylchlorid-Schaft |
| g. Gummistopfen | |

Gesamttapparatur. (Fig. 3). Es wurde ein grosser Wasserthermostat W mit etwa 200 l Inhalt gewählt, um eine grosse Trägheit gegen Temperaturänderungen zu erzeugen. Die Beheizung geschieht durch grosse eintauchende Nickelbleche N, auf denen die Netzspannung von 220 Volt liegt, durch die elektrolytische Leitfähigkeit des Bades, so dass die Wärme nicht an einem lokalen Ort erzeugt wird. Die Heizung wird über das Relais R durch das einstellbare Kontaktthermometer T gesteuert. An einem BECKMANN-Thermometer B kann die Temperaturkonstanz kontrolliert werden; sie erwies sich besser als $\pm 0,002^\circ$. Diese gute Konstanz wird dadurch erreicht, dass der Wasserthermostat im Luftthermostat L steht, dessen Temperatur auf $25^\circ \pm 1^\circ$ konstant gehalten wird.

Die Messzelle M ist an einem Stativ befestigt, welches in eine drehbare Achse (senkrecht zur Zeichenebene) eingesteckt werden kann. Die Bewegung geschieht durch Bedienen eines Knopfes an der Aussenwand des Luftthermostaten und bewirkt das Kippen der Messzelle nach links und rechts zum Eingiessen der Lösungen aus den Ansätzen f (Fig. 2). Auch der Teflonhahn k ist von aussen bedienbar.

Im Thermostatenwasser sind ferner untergebracht: eine lange Schlauchverbindung zwischen dem Pulsator P und der Messzelle, so dass beim Pulsieren keine kältere Luft in diese gelangen kann; der Vakuumrezipient V, der zum Absaugen des geschmolzenen GLAUBER-Salzes von den Kristallen dient; einer der zur WHEATSTONE'schen Brücke gehörenden Widerstände R_3 ; und schliesslich der Propeller zur Umrührung des Thermostatenwassers.

Im Luftthermostaten ist der Pulsator P montiert, sowie die variierbaren Widerstände R_1 und R_2 der WHEATSTONE'schen Brücke.

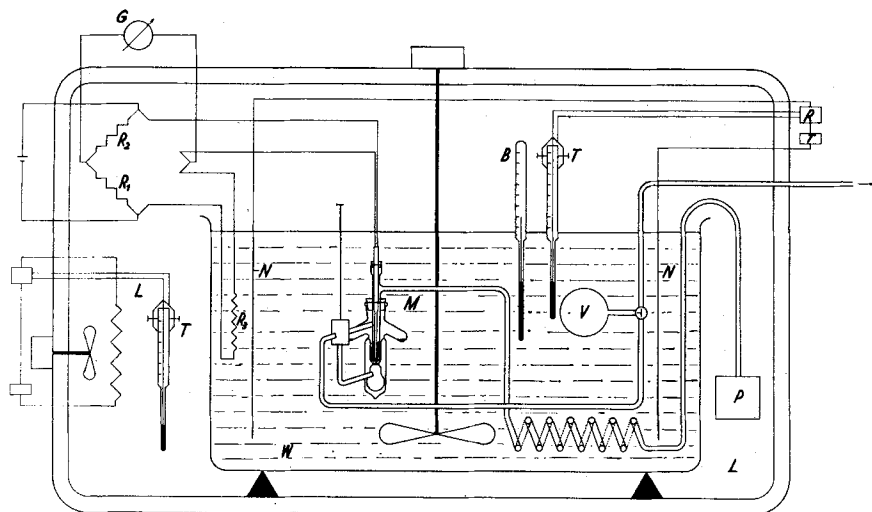


Fig. 3

Gesamtapparatur

W. Wasserthermostat	T. Kontaktthermometer
L. Luftthermostat	R. Relais
N. Heizbleche	B. BECKMANN-Thermometer
M. Messzelle (Fig. 2)	R_1, R_2, R_3 : Widerstände der
V. Vakuum-Birne	WHEATSTONE'schen Brücke
P. Pulsator	G. Galvanometer

Verlauf der Messung. – 1. Von der zu untersuchenden Substanz werden Lösungen mit bekannten Konzentrationen (Formelgewichten pro l Wasser) hergestellt. Die Konzentration dieser wässrigen Lösung bezeichnen wir mit C_W .

2. Zu 5 ml der wässrigen Lösung werden 4 g anhydriertes Natriumsulfat gegeben, was mit einem kleinen Überschuss diejenige Menge darstellt, die notwendig ist, um das Wasser in der Lösung vollständig in das Dekahydrat zu verwandeln. Die Konzentration des Fremdstoffes beträgt nun $C_D = C_W/1,79$ Formelgewichte pro 1000 g Dekahydrat (aus 180,16 g Wasser entstehen 322,21 g GLAUBER-Salz).

3. Die bei 2 entstandene Suspension wird auf einem Wasserbad längere Zeit bei 40° belassen und häufig umgerührt. Dann werden je 2 ml davon in die beiden seitlichen Ansätze f des Messgefässes (Fig. 2) eingefüllt. Dieses wird im absolut trockenen Zustande einem Trockenschrank entnommen, der das Gerät auf 32–33° vorgewärmt hat.

4. Das zentrale Rohr des Messgefäßes wird mit 2–3 g des Breies von teilweise geschmolzenem Dekahydrat beschickt und der Stopfen mit dem Pulsatorrohr und dem NTC aufgesetzt.

5. Nun werden die Schlauchverbindungen zum Pulsator und zur Vakuumbirne hergestellt (Schliffe d und l, Fig. 2) und die Messzelle ins Thermostatenwasser versenkt. Die Temperatur des Thermostaten betrug fast stets 31,75°.

6. Der NTC wird in die WHEATSTONE'sche Brücke eingeschaltet und diese ins Gleichgewicht gebracht. Während einer Std. wird das Brückengalvanometer kontrolliert. Es stellt sich während der ersten 10 Min. ein und bleibt dann absolut konstant.

7. Jetzt wird mit Hahn k die Verbindung zur Vakuumbirne hergestellt und beobachtet, wie die Schmelze durch die Fritte tropft. Nach 5–10 Min. ist das Festkörpergemisch von GLAUBER-Salz und Anhydrid «trocken» gesaugt.

8. Hahn k wird nun so gedreht, dass oberhalb und unterhalb der Fritte wieder gleicher Druck herrscht und die Messzelle gekippt, wobei die Waschlösung zum Niederschlag gelangt.

9. Der Festkörper wird durch kurzes Drehen des Löffelchens von der Fritte losgekratzt und die Pulsation wieder in Gang gesetzt. Nachdem gute Durchmischung eingetreten ist, wird erneut filtriert.

10. Die Operation 8 wird nun wiederholt, indem die Lösung aus dem anderen seitlichen Ansatz zum Niederschlag gegossen wird. Nach dem Loslösen desselben von der Fritte und nach Einschalten der Pulsation wird das Galvanometer der Brücke wieder beobachtet und nach Erreichen von Konstanz abgelesen. Aus einer Eichkurve kann aus dem Ausschlag direkt ΔT entnommen werden.

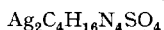
11. Die Erfahrung hat gezeigt, dass die Temperaturerniedrigung des NTC nach dem Aufschlännen des GLAUBER-Salzes in der Waschlösung 70–80% des Sollwertes beträgt. Nach dem Filtrieren dieser ersten Portion und dem Suspendieren des Rückstandes in der zweiten Portion der Lösung kann die Temperatur sofort abgelesen werden. Sie bleibt während etwa 15 Min. konstant und beginnt sich dann langsam der Thermostatentemperatur anzugleichen.

Genauigkeit. Die Temperaturmessung ist so gut, dass der Wert von ΔT nur mit einer Unsicherheit von $\pm 0,001^\circ$ behaftet ist. Mit einer viel wesentlicheren Unsicherheit ist die Konzentration des Fremdstoffes behaftet. Stets wurde $C_D = C_W/1,79$ gesetzt, wobei C_W die ursprüngliche Molarität in Wasser bedeutet. Die wirkliche Konzentration ist aber sicher etwas kleiner als das derart berechnete C_D , und zwar nicht, weil wesentliche Mengen des festen Dekahydrates abschmelzen – diese Menge beträgt nur etwa 0,5 mg und verdünnt die Lösung nur um etwa 0,03% –, sondern weil dem Niederschlag Mutterlauge anhaftet, die wegen der hohen Viscosität beim Absaugen nur unvollkommen entfernt werden kann. Wir schätzen den Fehler in der Konzentration auf 2–3%, bringen aber keine Korrektur an. Die von uns bestimmten Gefrierpunkterniedrigungen werden deshalb stets etwas kleiner sein als der angenommenen Konzentration entsprechende wirkliche Wert. Dieser Fehler dürfte aber von der untersuchten Substanz unabhängig sein.

Ergebnisse. Als Beispiele seien an einer der untersuchten Verbindungen sämtliche Einzelheiten angegeben. Es handelt sich um das Sulfat des 1:1-Äthylendiaminkomplexes von Silber: $[Ag(en)]_2SO_4$.

Dieses Salz wurde durch Lösen von 0,05 Formelgewichten Ag_2SO_4 in der etwa 10-proz. Lösung von 0,1 Mol Äthylendiamin hergestellt, die Lösung im Vakuum konzentriert und das feste Komplexsalz durch Zugabe von Alkohol ausgefällt. Schliesslich wurde aus Alkohol

umkristallisiert und in der Trockenpistole bei 100°/1 Torr getrocknet. Der Silbergehalt des Produktes (potentiometrische Titration mit HCl) stimmt mit der Formel



überein. Durch Einwaage wurden die wässrigen Lösungen erhalten, deren Konzentration in Formelgewichten pro l in der ersten Kolonne von Tab. 2 verzeichnet ist. Die zweite Kolonne enthält C_D in Formelgewichten pro 1000 g GLAUBER-Salz, die für die mit dem Anhydrid gesättigte Lösung gilt. In der dritten Kolonne ist für jeweils mehrere Messungen der Ausschlag am Galvanometer der WHEATSTONE'schen Brücke verzeichnet. Jeder Skalenteil entspricht einer Temperaturdifferenz von $1,48 \cdot 10^{-3}$ Grad. Die 4. Kolonne enthält die Differenzen $T_0 - T$ und die 5. und 6. Kolonne das Verhältnis $\Delta T/C_D$.

Tabelle 2. *Ergebnisse für Äthylendiaminsilbersulfat*

C_W	C_D	Ausschlag (Skalenteile)	ΔT	$\Delta T/C_D$	Mittel		
0,1223	0,0683	129	0,190°	2,78°	2,98°		
		143	0,210°	3,09°			
		137	0,208°	3,06°			
0,1039	0,0581	127	0,182°	3,13°	3,13°		
		0,0917	0,0513	110		0,162°	3,16°
				105		0,154°	3,02°
0,0773	0,0432	105	0,154°	3,02°	3,06°		
		93	0,137°	3,17°			
		89	0,131°	3,03°			
0,06114	0,0342	77	0,113°	3,32°	3,04°		
		66	0,097°	2,85°			
		68	0,100°	2,94°			
0,0407	0,0227	42	0,062°	2,72°	2,89°		
		47	0,069°	3,05°			

Die Einzelwerte $\Delta T/C_D$ sind in Fig. 4 als Funktion von C_D aufgetragen. Man erkennt, dass dieses Verhältnis im gewählten Konzentrationsbereich nicht von der Konzentration abhängt. Der Mittelwert für $\Delta T/C_D$ beträgt 3,10°, was innerhalb der Grenzen der Werte liegt, die üblicherweise für Stoffe gefunden werden, welche pro Formelgewicht nur ein einziges kryoskopisch wirkendes Teilchen geben. Das ist ein Beweis, dass dem Komplex-Kation die Formel $\text{Ag}_2(\text{en})_2^{2+}$ zukommt und nicht $\text{Ag}(\text{en})^+$, denn dann wären zwei kryoskopisch wirksame Teilchen pro Formelgewicht enthalten und wir müssten einen Wert von etwa $2 \cdot 3,2^\circ$ finden für $\Delta T/C_D$. Auf die Existenz des offenbar einen 10-Ring bildenden Dimeren $\text{Ag}_2(\text{en})_2^{2+}$ wurde schon früher geschlossen bei der Aufklärung des Gleichgewichtes zwischen Ag^+ und en und deren Assoziaten¹⁷⁾.

Die Fig. 4 enthält noch 5 weitere Beispiele, nämlich ein weiteres 1:1-Sulfat, zwei 1:1- und zwei 2:1-Natriumsalze. Der Wert $\Delta T/C_D$ ändert sich stets nur wenig und linear mit der Konzentration, so dass man eine lineare Gleichung verwenden kann:

$$\Delta T/C_D = K_0 + a \cdot C_D \quad (2)$$

¹⁷⁾ G. SCHWARZENBACH, H. ACKERMANN, B. MAISSEN & G. ANDEREGG, *Helv.* **35**, 2337 (1952); G. SCHWARZENBACH, *Helv.* **36**, 23 (1953).

K_0 bedeutet dabei die normale Gefrierpunktserniedrigung bei unendlicher Verdünnung, also $(\Delta T/C_D)_{C_D=0}$. Als kryoskopisches Charakteristikum der Substanzen brauchen wir also nur noch K_0 und die Neigung a anzugeben, so wie es in den Tab. eines bald folgenden Artikels geschehen ist.

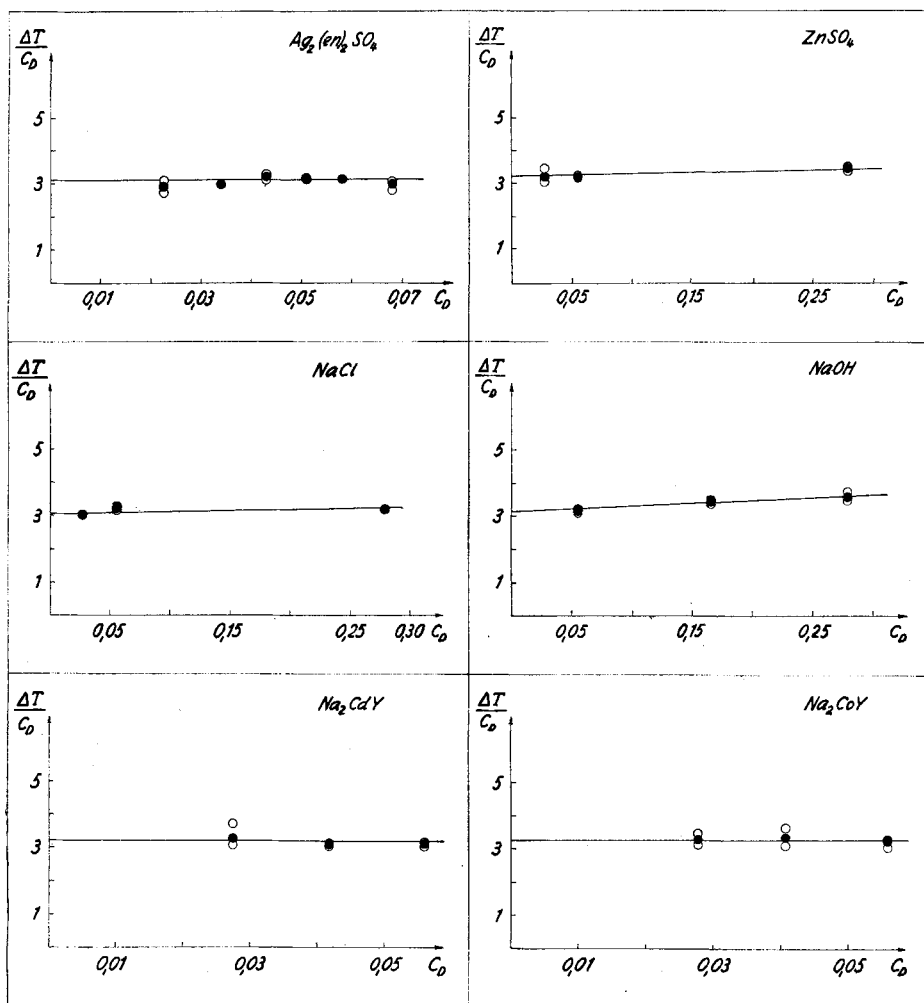


Fig. 4

Messwerte

In den Formeln bedeuten en = Äthylendiamin und Y = Anion der Äthylendiamintetraessigsäure. Leere Kreise: Messpunkte. Volle Kreise: Mittelwerte.

Den Herren A. HALBEIS, dipl. ing. chem. P. LIENHARD und dipl. ing. chem. B. MAGYAR danken wir für ihre Mithilfe.

SUMMARY

For the cryoscopic investigation of salt-like materials it is of great advantage to use, as solvents, melts of salts, transition points of salt hydrates or eutectic mixtures. An apparatus is described allowing such measurements to be carried out with small amounts of substance of the order of 10^{-3} formula weights. Data are given for NaCl, NaOH, ZnSO₄, Na₂CdY, Na₂CoY, [Ag₂(en)₂]SO₄ («en» = ethylenediamine; Y⁴⁻ = anion of EDTA), using Na₂SO₄·10H₂O as solvent. The ethylenediamine-silver complex is shown to contain the binuclear cation [Ag₂(en)₂]²⁺, in agreement with the result of equilibria measurements carried out earlier.

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule

216. Zur Kenntnis der Triterpene

196. Mitteilung¹⁾

Zur Konstitution der Sojasapogenole A, B, C und D

von G. Cainelli, J. J. Britt, D. Arigoni und O. Jeger

(1. IX. 58)

Die Sojasapogenole stellen Aglykone von Saponinen dar, welche erstmals aus der Sojabohne (*Soja hispida*) isoliert worden sind²⁾ und deren Vorkommen später auch im *Alfalfa*³⁾ und *Trifolium repens*⁴⁾ festgestellt werden konnte. MEYER, JEGER & RUZICKA⁵⁾ zeigten, dass im Sojasapogenol A, C₃₀H₅₀O₄, ein $\Delta^{12-3\beta,24,x,y}$ -Tetrahydroxy-oleanen vorliegt und beschränkten die Lagen der als x und y bezeichneten Atome auf die Stellungen 15 und 16 im Ring D bzw. 21 und 22 im Ring E des Gerüsts (vgl. I). Sowohl Sojasapogenol B, C₃₀H₅₀O₃, als auch Sojasapogenol C, C₃₀H₄₈O₂, konnten mit dem Sojasapogenol A auf eindeutigem Wege experimentell verknüpft werden, woraus sich für diese Verbindungen die Konstitutionen eines $\Delta^{12-3\beta,24,x}$ -Trihydroxy-oleanens bzw. eines $\Delta^{12;x,y-3\beta,24}$ -Dihydroxy-oleadiens ergaben (vgl. I).

Wir haben nun die Bearbeitung der Sojasapogenole erneut aufgenommen und bemühten uns zunächst, die Lage der als x und y bezeichneten Kohlenstoffatome zu ermitteln. Zu diesem Zweck gingen wir vom bekannten Δ^{12-24} -Nor-

¹⁾ 195. Mitt. Helv. **41**, 152 (1958).

²⁾ Cf. ELSEVIER'S «Encyclopedia of organic chemistry» (Elsevier, Amsterdam 1940) **14**, 592.

³⁾ G. C. POTTER & F. A. KUMMEROV, Science **120**, 224 (1954).

⁴⁾ E. D. WALTER, E. M. BICKOFF, C. R. THOMPSON, C. H. ROBINSON & C. DJERASSI, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4936 (1955).

⁵⁾ A. MEYER, O. JEGER & L. RUZICKA, Helv. **33**, 672, 687, 1835 (1950).