

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden 3-Chlor-5-(1-methyl-4-piperidyliden)-5*H*-dibenzo[a, d]cyclohepten (III), 5-(3-Dimethylaminopropyliden)-5*H*-dibenzo[a, d]cyclohepten (IV) und 3-Chlor-5-(1-methyl-4-piperidyliden)-10,11-dihydro-5*H*-dibenzo[a, d]cyclohepten (VIII) in optische Antipoden gespalten und deren Racemisierungsgeschwindigkeiten bestimmt. Durch Einführung von grossen Substituenten in die Stellung 5 des 5*H*-Dibenzo[a, d]cycloheptens wird der Übergang von einer Konformation in die andere so stark erschwert, dass bei Zimmertemperatur Konformationsisomere gefasst werden können.

Pharmazeutisch-chemische Forschungslaboratorien
SANDOZ AG., Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 13. Mitteilung: A. EBNÖTHER & E. JUCKER, *Helv.* 47, 745 (1964).
- [2] F. A. L. ANET, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 458 (1964); F. R. JENSEN & L. A. SMITH, *ibid.* 86, 956 (1964); K. CONROW, M. E. H. HOWDEN & D. DAVIS, *ibid.* 85, 1929 (1963); R. E. DAVIS & A. TULINSKY, *Tetrahedron Letters* (London) 1962, 839.
- [3] W. TOCHTERMANN, U. WALTER & A. MANNSCHRECK, *Tetrahedron Letters* (London) 1964, 2981.
- [4] K. MISLOW & H. D. PERLMUTTER, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 3591 (1962).
- [5] W. TOCHTERMANN & H. KÜPPERS, *Angew. Chem.* 77, 173 (1965).
- [6] D. Y. CURTIN, C. G. CARLSON & C. G. McCARTY, *Canad. J. Chemistry* 42, 565 (1964).
- [7] MERCK & Co., US Pat. 3014911.
- [8] HOFFMANN-LA ROCHE, Schweiz. Pat. 356759/60.
- [9] W. TREIBS & H.-J. KLINKHAMMER, *Chem. Ber.* 83, 367 (1950); 84, 671 (1951).
- [10] D. Y. CURTIN, R. C. TUITES & D. H. DYBVIG, *J. org. Chemistry* 25, 155 (1960).
- [11] R. F. FELDKAMP, A. FAUST & J. CUSHMAN, *J. Amer. chem. Soc.* 74, 3833 (1952).
- [12] C. F. H. ALLEN & J. W. GATES, *J. Amer. chem. Soc.* 65, 419 (1943).
- [13] W. BRADLEY & L. J. WATKINSON, *J. chem. Soc.* 1956, 319.
- [14] S. M. McELVAIN & K. RORIG, *J. Amer. chem. Soc.* 70, 1826 (1948).
- [15] A. W. SMITH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 24, 4025 (1891).
- [16] D. F. SMITH, *J. Amer. chem. Soc.* 49, 43 (1927).
- [17] G. F. BUNNET in A. WEISSBERGER, *Technique of Organic Chemistry*, Vol. VIII, Part I, S. 199 (1961), Interscience Publishers, Inc., New York.

137. Salzkryoskopie III.

Eine verbesserte Apparatur zur Bestimmung der Depression
des Umwandlungspunktes von GLAUBER-Salz

von B. Magyar und G. Schwarzenbach

(28. V. 65)

A. Allgemeines. – In der Chemie der Metallkomplexe kommt der Bestimmung des relativen Gewichtes der Komplex-Ionen von Salzen die gleiche Bedeutung zu wie der Bestimmung des Molekulargewichtes bei Stoffen, welche Molekeln zu Bausteinen haben. Die üblichen kryoskopischen und ebullioskopischen Methoden sind für Salze aber praktisch unbrauchbar, weil Lösungen mit Ionen in molekularen Lösungsmitteln (z. B. Wasser) sich selbst bei sehr kleinen Konzentrationen ($c > 10^{-4}$) nicht mehr ideal

verhalten. Dass dabei sämtliche Ionen des zu untersuchenden Salzes zur Gefrierpunktsdepression bzw. Siedepunktserhöhung beitragen und nicht nur dasjenige, dessen Gewicht bestimmt werden soll, ist ein weiterer Nachteil.

Lösungen von Salzen in Salzschnmelzen sollten sich wieder eher ideal verhalten, doch bedingen die hohen Arbeitstemperaturen, die man wegen der hohen Schmelzpunkte der Salze in Kauf zu nehmen hat, neue Schwierigkeiten. Deshalb ist es zweckmässig, bei der Salzkryoskopie Zweikomponentensysteme als Lösungsmittel einzusetzen, nämlich gesättigte Lösungen eines Inertsalzes. Systeme, die thermodynamisch keinen Freiheitsgrad mehr besitzen, enthalten dann vier Phasen, nämlich neben dem Dampf z. B. festes Inertsalz, Eis und Lösung (eutektische Gemenge), oder zwei feste Salze (Anhydrid und Hydrat des Inertelektrolyten) und Lösung. Die exakt festgelegte Temperatur solcher Fixpunkte wird durch Fremdstoffe in analoger Weise erniedrigt, wie der Schmelzpunkt eines Einkomponentensystems bei der üblichen Kryoskopie.

Ein für die Salzkryoskopie besonders geeignetes Zweikomponentensystem liefert das GLAUBER-Salz, welches bei 32,384°C zu einer Suspension zusammenschmilzt, wobei 63,4% des Na_2SO_4 in homogener Lösung bleiben und 36,6% als festes Anhydrid ausfallen. Zusätze zu der Schmelze, welche eine fremde Partikel in die Lösung hineinbringen, erniedrigen diesen Umwandlungspunkt. Bei Natriumsalzen ist also nur das Anion und bei Sulfaten nur das Kation des Fremdsalzes kryoskopisch wirksam, da Na^+ und SO_4^{2-} keine Fremdpartikeln sind. Neben Na^+ und SO_4^{2-} erzeugt natürlich auch H_2O keine Depression, während andere molekulare Fremdstoffe (z. B. Harnstoff oder Zucker) kryoskopisch so aktiv sind wie Fremdionen. Zur Bestimmung des Ionengewichtes eines komplexen Anions wird man also sein Natriumsalz, und zur Untersuchung eines komplexen Kations sein Sulfat verwenden; dann wirken sich weder das Gegenion noch eventuell vorhandenes Kristallwasser auf die Depression ΔT des Umwandlungspunktes von GLAUBER-Salz aus. Diese hängt nur noch von der molaren Konzentration $i \cdot c$ des Fremdions ab. An zahlreichen Stoffen mit bekanntem Aufbau ist gezeigt worden, dass $\Delta T/i \cdot c$ sich nur wenig und linear mit der Konzentration ändert [1]:

$$\Delta T/i \cdot c = K_0 + a \cdot c \quad (1)$$

ΔT : Depression des Umwandlungspunktes

c : Molalität des Fremdsalzes in Formelgewichten pro kg Dekahydrat

i : Zahl der Fremdionen pro Formel Fremdsalz

K_0 : Kryoskopische Konstante bei unendlicher Verdünnung

a : empirische Konstante.

Im Gegensatz zu der normalen Kryoskopie (in Wasser) kann man wegen des linearen Verlaufes ohne Schwierigkeit auf die Konzentration $c = 0$ extrapolieren, und bei Kenntnis von K_0 findet man derart i , womit die ionische Einheit in der Formel des zu untersuchenden Komplexsalzes erkannt ist. Leider besteht aber noch eine gewisse Unsicherheit in bezug auf den zu verwendenden Wert von K_0 , was der Anwendung dieser Kryoskopie bisher recht enge Grenzen gesetzt hat.

Wenn man das RAOULTSche Gesetz als gültig annimmt, so liefert die Thermodynamik den folgenden Ausdruck für die kryoskopische Konstante:

$$K_0 = RT^2/W \quad (2)$$

W = Umwandlungswärme von 1 kg Dekahydrat = 58550 cal [2].

Damit erhält man: $K_0 = 3,16^\circ$. Durch die bisherigen Messungen ist dieser theoretische Wert aber nur ungefähr bestätigt worden, indem als Ordinatenabschnitt beim Auftragen der Geraden $\Delta T/c$ versus c von Salz zu Salz etwas variierende Zahlen zwischen 3,1 und 3,6 gefunden worden sind. SCHWARZENBACH & PARISSAKIS [1] haben aus diesem experimentellen Befund den Schluss gezogen, dass das RAOULT'sche Gesetz für Ionen als Fremdpartikeln selbst bei unendlicher Verdünnung nicht mehr genau gelte, was keineswegs ein Verstoß gegen die Thermodynamik wäre.

Demgegenüber hält es TOBIAS [3] für wahrscheinlicher, dass es unrichtig ist, die Extrapolation von $\Delta T/c$ auf die Grenzkonzentration $c = 0$ linear vorzunehmen, gemäss dem allgemeinen experimentellen Verlauf der Funktion. In der Tat ist nicht bewiesen, ob der bei grösseren Konzentrationen festgestellte lineare Verlauf nach (1) bis hinunter zu den kleinsten Konzentrationen anhält. Es ist denkbar, dass sich die Gerade in dem für Messungen nicht mehr zugänglichen Bereich umbiegt und dass bei sämtlichen Fremdstoffen die Ordinate immer im gleichen Punkt mit $(\Delta T/i \cdot c)_{c=0} = 3,16$ trifft, womit die Gültigkeit des RAOULT'schen Ansatzes als Grenzgesetz erfüllt wäre.

Als Argument gegen die Ansicht von TOBIAS kann man anführen, dass der Zusatz kleiner Mengen eines Fremdsalzes zu der GLAUBER-Salzschnmelze die ionale Stärke dieser konzentrierten Elektrolytlösung praktisch nicht verändert, so dass die Aktivität des Lösungsmittels sich nur wenig und linear mit der Menge des Zusatzes verändern sollte, so wie es in (1) zum Ausdruck kommt. Ob man aber Abweichungen von der Linearität (1) oder gewisse Abweichungen von der Gültigkeit des Ansatzes von RAOULT für wahrscheinlicher hält, ist eine Ermessensfrage. Experimentell lässt sich keine Entscheidung treffen.

Die GLAUBER-Salz-Kryoskopie ist aus dem einen oder dem andern Grund mit einer Unsicherheit behaftet, die sich oft störend auswirkt. Wenn man an die strenge Konstanz von K_0 glaubt, so besteht die Unsicherheit in der Extrapolation auf $c = 0$ und im andern Fall in der Unsicherheit des jeweils zu verwendenden Wertes für K_0 . Praktisch hat dies zur Folge, dass die experimentell zu ermittelnde Zahl i mit einer Unsicherheit von etwa 15% belastet ist. Die Salzkryoskopie wendet man ja vor allem bei Polynuclearen an, wobei etwa c die analytische Konzentration des Metalls bedeutet und man durch die Bestimmung von i die Anzahl der Metallatome im Komplex-Ion ermitteln will, welche durch $1/i$ gegeben ist. Natürlich muss $1/i$ eine ganze Zahl sein, so dass eine Unsicherheit des i -Wertes von 15% nur zu einem eindeutigen Resultat führt, wenn der Kondensationsgrad $1/i$ weniger als 4 bis 5 beträgt. Man kann also nicht mehr eindeutig zwischen Kondensationsgraden 5 oder 6, 6 oder 7, usw. unterscheiden. Die Salzkryoskopie hat denn auch bei Polyvanadaten, Polymolybdaten und Polywolframaten oft zu falschen Schlussfolgerungen geführt. Es sind mehrheitlich zu kleine Kondensationsgrade gefunden worden, was wahrscheinlich damit zusammenhängt, dass hochgeladene Fremdionen gewöhnlich kryoskopisch wirksamer sind, als es die Gleichung (2) voraussehen lässt ($K_0 > 3,16^\circ$).

Obwohl in zahlreichen Laboratorien schon sehr viele Messungen ausgeführt worden sind, kann man noch immer nicht sagen, ob die Salzkryoskopie wirklich nicht mehr zu leisten imstande ist. Wir haben uns deshalb entschlossen, die Genauigkeit, mit der ΔT und c bestimmt werden können, erneut zu untersuchen. Insbesondere

wäre es wertvoll, wenn die Messungen noch bei kleineren Konzentrationen als bisher ausgeführt werden könnten.

B. Messprinzip. – Bei der GLAUBER-Salz-Kryoskopie besteht die Aufgabe darin, eine Lösung des zu untersuchenden Komplexes (Fremdsalz) in einer gesättigten Lösung von Natriumsulfat ins endgültige Gleichgewicht mit festem Anhydrid und festem Dekahydrat von Na_2SO_4 zu bringen und die Depression $\Delta T = (T_0 - T)$ gegenüber dem Umwandlungspunkt T_0 von reinem GLAUBER-Salz, sowie die Konzentration c des Fremdstoffes in der flüssigen Phase (Mischphase) möglichst genau festzustellen. Dabei kommt eine zeitraubende analytische Bestimmung von c in der Mischphase natürlich praktisch nicht in Frage.

Üblicherweise wird das Fremdsalz in Wasser gelöst, die Lösung etwas oberhalb des Umwandlungspunktes mit Na_2SO_4 gesättigt und dann die Temperatur festgestellt, bei der sich beim Abkühlen festes Dekahydrat abzuscheiden beginnt; die Konzentration c wird aus der Einwaage an Fremdsalz berechnet. Diese, der konventionellen Kryoskopie mit molekular gebauten Stoffen nachgebildete Methode ist bei der GLAUBER-Salz-Kryoskopie bedenklich, weil sich das Gleichgewicht zwischen Lösung und den zwei festen Phasen viel langsamer einstellt als dasjenige zwischen Schmelze und Kristall bei molekularen Medien. Wenn sich beim Abkühlen Dekahydrat abscheidet, muss ja gleichzeitig Anhydrid in Lösung gehen, was Zeit benötigt. Bei kontinuierlicher Abkühlung des Systems steht diese Zeit nicht zur Verfügung. Man ist zudem stets im ungewissen über die Menge des ausgeschiedenen Dekahydrates und damit die Menge der verbleibenden Mischphase, also die wirkliche Konzentration c . Zu ganz falschen Ergebnissen muss es dann kommen, wenn die Fremdionen in das sich ausscheidende Dekahydrat eingebaut werden.

Wir haben deshalb schon im Artikel I [4] ein anderes Vorgehen beschrieben, bei dem die Lösung des Fremdsalzes in der mit Na_2SO_4 gesättigten Lösung nur bis zu einer wenig über T liegenden Temperatur abgekühlt und jetzt unter möglichst adiabatischen Bedingungen mit festem Dekahydrat in Berührung gebracht wird. Vom GLAUBER-Salz schmilzt nun eine kleine Menge, und die dazu benötigte Schmelzwärme wird dem System entzogen, was die Temperatur auf T sinken lässt. Bei diesem Schmelzprozess können sich keine Mischkristalle bilden, und wenn man vor der Zugabe des Dekahydrates nahe an T herangeht, so ist die schmelzende Menge so klein, dass die Konzentration c des Fremdstoffes dadurch nur unwesentlich erniedrigt wird. Sie nimmt übrigens mit c zu, so dass der dadurch entstehende Fehler der Konzentration c proportional und bei der Extrapolation von $\Delta T/c$ gegen $c = 0$ automatisch ausgeschaltet wird. Wichtig ist, dass man nach dem Einbringen des festen Dekahydrates das System adiabatisch völlig isolieren kann, um das Gleichgewicht zwischen den drei Phasen abzuwarten.

Bei der im Jahre 1958 beschriebenen Ausführung wurde schmelzendes GLAUBER-Salz in einem mit Vakuummantel umgebenen Rohr auf eine als Boden dienende Glasfritte gebracht, der NTC¹⁾ als Temperaturfühler eingetaucht und die Apparatur in das Wasser eines Thermostaten getaucht. Nach Einstellen des Temperaturgleichgewichtes (T_0) wurde der geschmolzene Teil des Salzes durch die Fritte abgesaugt, der Bodenkörper (Anhydrid und Dekahydrat) mit einem ersten Teil der mit Na_2SO_4 ge-

¹⁾ Abkürzung für Negative Temperature Coefficient (resistor), vgl. [4], S. 2045.

sättigten Lösung des Fremdstoffes gewaschen, dann in einem zweiten Teil der Lösung aufgeschlämmt und die sich nachher einstellende niedrigere Temperatur (T) abgelesen. Ungewiss war bei diesem Verfahren die Menge der am Bodenkörper anhaftenden Mutterlauge, welche eine Verkleinerung der Fremdstoffkonzentration verursacht.

Im folgenden wird ein neues Verfahren beschrieben, bei welchem nicht filtriert wird. Die Lösung des Fremdstoffes in der gesättigten Na_2SO_4 -Lösung wird in einem zunächst offenen, kleinen DEWAR-Gefäß im Innern eines Luftthermostaten auf die Temperatur T' gebracht, welche zwischen T_0 und T liegt. Jetzt wird das Gefäß mit einem Deckel verschlossen, um dessen Inhalt von der Umgebung zu isolieren, und zugleich ein Körbchen mit einem Gemisch von festem Anhydrid und Dekahydrat in die Lösung getaucht, wobei deren Temperatur auf T sinkt. Diese Operationen können bei geschlossenem Thermostaten vorgenommen werden. Der ausgezeichneten Konstanz der Thermostaten-temperatur, dem Problem des guten Wärmeaustausches zwischen Thermostatenluft und Lösung vor der adiabatischen Isolierung und dem guten Kontakt zwischen Lösung und den festen Salzen im isolierten Gefäß wurde besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

C. Die Apparatur. – a) *Der Thermostat* (Fig. 1) ist ein geschlossenes Gefäß aus Aluminium, da die Wand gut wärmeleitend sein soll. Die Wand von 3 cm Dicke weist vier Bohrungen mit den Heizkörpern (H) auf, sowie eine Bohrung für das Kontaktthermometer (T). Ein dünner Becher aus rostfreiem Stahl (SB) schützt innen die Aluminiumwand vor Korrosion. Die Heizkörper bestehen aus Platindrähtchen ($\varnothing = 0,1$ mm), welche zwischen Glimmerblättchen ausgespannt sind und im Vergleich zur Metallmasse der Thermostatenwand eine verschwindende Wärmekapazität besitzen. Das Gefäß ist mit einer Hülle (AW) aus Asbestwolle isoliert, in welcher eine Rohrspirale

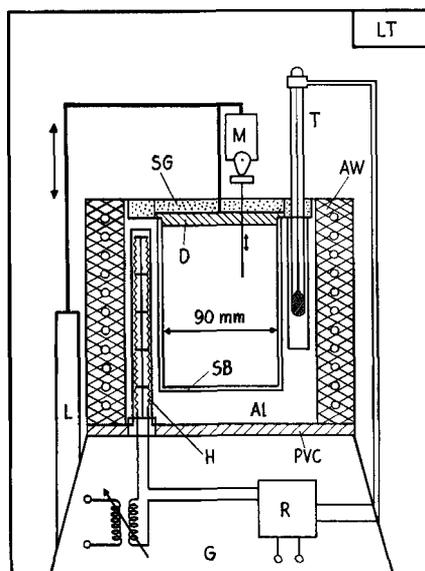


Fig. 1. *Thermostat*

liegt, die mit einem Umlaufthermostaten auf einer gewünschten Temperatur gehalten werden kann. Ein dicker, mit Schaumgummi (SG) isolierter Metalldeckel (D) schliesst den Thermostaten ab. Das Metallgefäß ruht auf einem Blechgestell (G), von diesem isoliert durch eine Polyvinylchloridplatte (PVC). Gewöhnlich wurde im Innern des Isoliermaterials AW eine Temperatur auf-

recht erhalten, welche um 2° tiefer war als diejenige der Metallmasse, und der Strom für die Heizung von H so eingestellt, dass das Relais (R), welches die Signale vom Kontaktthermometer T bekommt, in etwa gleichen Zeitintervallen aus- und einschaltet. Dieser Metallthermostat wurde noch in einen grösseren Luftthermostaten (LT) montiert, um den Einfluss von Schwankungen der Zimmertemperatur zu vermeiden. Derart wurde erreicht, dass die Temperaturschwankungen im Innern des Metallblocks über längere Zeit kleiner als $0,002^\circ$ und über kürzere Zeiten unter $0,001^\circ$ waren.

Das Gestell mit den Messzellen ist am Thermostatendeckel befestigt, der auch den Motor (M) zur Bewegung der Körbchen (siehe b) und überhaupt sämtliche Einrichtungen trägt, welche für die Messung benötigt werden. Dieser Deckel D kann mit einem Lift (L) herausgehoben werden zum Montieren der Messzellen.

b) *Messzelle mit NTC¹) und Pulsatorvorstoss* (Fig. 2). Zwei kleine DEWAR-Gefässe (D) sind auf einen Teller (T) aufgesetzt, wie es aus Fig. 2a hervorgeht, welche den Querschnitt durch die eine Hälfte des Thermostaten-Innern zeigt, deren andere Hälfte spiegelbildlich identisch ist. In der mit 2a wiedergegebenen Stellung ist der Dewar mit der Lösung mit der Verschlusskappe V, die mit einem Schaumgummibelag dicht auf dem Glasrand aufsitzt, bedeckt. Die Kappe wird von einem am Thermostatendeckel befestigten Rohr getragen, durch welches die Zuführungen zum NTC gehen, der als Temperaturfühler dient. Durch die Kappe geht auch das Teflonstäbchen (St), welches das Platinkörbchen (K) mit dem Gemisch der zwei festen Salze trägt. Die Stange, an welcher das Stäbchen mit dem Körbchen befestigt ist, durchstösst oben den Thermostatendeckel und kann, durch einen Motor über einen Exzenter angetrieben, in eine langsame Auf-Ab-Bewegung versetzt werden, deren Amplitude durch den eingezeichneten Pfeil mit Doppelkopf angedeutet ist. Der Teller T, auf dem die DEWAR-Gefässe ruhen, ist am Bolzen (Bo) befestigt, welcher den Thermostatendeckel im Zentrum durchstösst, so dass der Teller bei geschlossenem Thermostaten gesenkt und gedreht werden kann. Beim Senken des Tellers mit dem Dewar bleibt der NTC mit Kappe und Körbchen in der gezeichneten Stellung.

Wenn man den gesenkten Teller um 90° dreht, so kommt jedes der beiden DEWAR-Gefässe unter einen Pulsatorvorstoss (G), welcher beim Heben des Tellers in die Lösung eintaucht, wie es von Fig. 2b gezeigt wird. Diese Vorrichtung dient dem Temperatenausgleich zwischen der zunächst

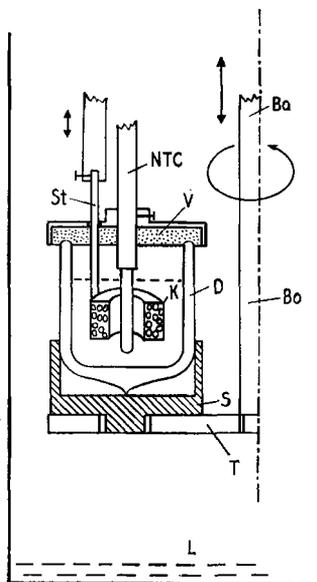


Fig. 2a. Messzelle mit Temperaturfühler und Salzkörbchen

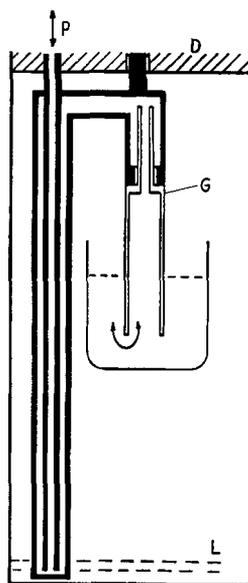


Fig. 2b. Messzelle in der Stellung zur Erreichung der Thermostattemperatur

etwas zu warmen Lösung und der Thermostatenluft vor dem Einbringen des Dekahydrates. Der Vorstoss G ist ein vergoldetes Messingrohr, welches am Ende des dick ausgezogenen Rohres sitzt, das ebenfalls am Thermostatenendeckel D befestigt ist. Sein Inneres ist mit einer sich ausserhalb des Thermostaten befindenden Medizinalspritze verbunden, deren Stempel, durch einen Motor angetrieben, mit einer Frequenz von etwa 30 Pulsschlägen pro min hin- und herbewegt wird. Durch dieses Pulsieren wird die Lösung gerührt, indem sie periodisch etwas in den Vorstoss eingesaugt und wieder ausgestossen wird mit einem Hubvolumen von etwa 1 ml. Die Konstruktion und Länge des den Vorstoss tragenden Rohres (Fig. 2 b) sorgt dafür, dass die durch den Pulsator von aussen eingepresste Luft sicher die Temperatur des Thermostaten angenommen hat, bevor sie mit der Lösung in Berührung kommt.

c) Das Funktionieren dieser mechanischen Einrichtungen wird durch die Beschreibung des Verlaufs einer Messung deutlich:

1. Die Einwaage von E mg der zu untersuchenden Substanz, die auch in Form einer Standardlösung eingesetzt werden kann, wird in 3,5 g Wasser gelöst, mit 3,5 g Na_2SO_4 -Anhydrid versetzt und die Suspension bei 35° durch mechanisches Bewegen in einem kleinen Kolben während 30 min äquilibriert. Die analytische Konzentration des Metalls in dieser Suspension beträgt $c = 0,559 \cdot E \cdot (\% M)/A \cdot 350$ Grammatome Metall pro kg GLAUBER-Salz, wobei % M den Metallgehalt des Komplexes in Prozenten und A das Atomgewicht des Metalls bedeutet. Die Zahl 0,559 trägt dem Umstand Rechnung, dass aus 180,16 g Wasser 322,21 g GLAUBER-Salz entstehen.

2. Diese Lösung kommt in das eine der auf dem Teller montierten zwei DEWAR-Gefässe, und in das andere werden 4,5 g GLAUBER-Salz als Schmelze gegeben. Der Teller und die DEWAR-Gefässe kommen durch Hochheben des Deckels direkt vorher aus dem Metallthermostaten, wo sie dessen Temperatur angenommen haben, und nach dem Eingiessen der Lösungen wird der Deckel

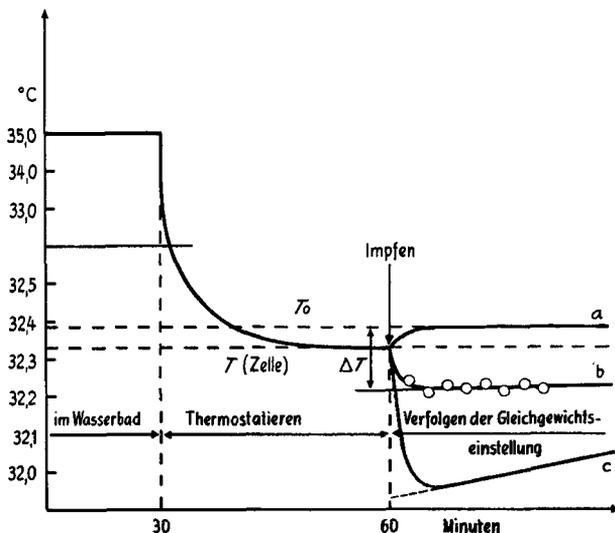


Fig. 3. Schematischer Temperatur-Zeit-Verlauf

a: ohne Fremdstoff; b: mit wenig Fremdstoff; c: mit viel Fremdstoff

wieder gesenkt und der Thermostat damit verschlossen. Auf dem Boden des Thermostaten befindet sich eine gesättigte Lösung (L) von Natriumsulfat, damit im Innern stets der richtige Wasserdampfdruck besteht. Die Lösungen müssen nun auf die Thermostatenatemperatur kommen, die gewöhnlich $32,33^\circ$ betrug. Die Stellung des Tellers ist so gewählt, dass die DEWAR-Gefässe sich unter den im Abschnitt b beschriebenen Vorstössen befinden, und durch Heben des Tellers werden diese nun in die Lösungen eingetaucht (Stellung gemäss Fig. 2b). Der in Betrieb gesetzte Pulsator sorgt nun für eine gute Bewegung der beiden Anhydrid-Suspensionen, was deshalb wichtig ist,

weil beim Abkühlen von 35° auf die Thermostattemperatur etwas Na_2SO_4 in Lösung gehen muss, da dessen Löslichkeit mit fallender Temperatur ansteigt. Die Lösungen bleiben eine halbe bis eine Stunde unter den Pulsatorvorstössen und haben nachher eine Temperatur, die etwa 0,05° niedriger ist als der Umwandlungspunkt von reinem GLAUBER-Salz. Wegen der grossen Neigung, unterkühlte Schmelzen zu bilden, scheidet sich dabei auch in dem Gefäss ohne Fremdstoff kein kristall. Dekahydrat aus.

3. Nun wird der Teller gesenkt, um 90° gedreht und wieder gehoben, womit die DEWAR-Gefässe in die Stellung der Fig. 2a kommen. Sie werden damit geschlossen und die NTC-Temperaturfühler sowie die Körbchen mit krist. Dekahydrat eingetaucht. Letztere werden durch Einschalten des Motors in Bewegung gesetzt. In dem einen Dewar steigt die Temperatur nun auf T_0 , und im andern sinkt sie auf T ab. Die Differenz dieser Temperaturen wird dann abgelesen, indem man die Brücke (s. Abschnitt D) wieder ins Gleichgewicht einstellt. Die Fig. 3 zeigt den Temperaturverlauf in den beiden DEWAR-Gefässen (Kurven a und b oder a und c), die 30 min nach der Herstellung der Lösungen beschickt werden (Abszissenwert). Die Differenz ΔT stellt sich wenige Minuten nach dem Impfen ein und bleibt dann gewöhnlich über 20–40 min erhalten, so dass sie sehr genau gemessen werden kann. Bei Lösungen mit sehr grosser Fremdstoffkonzentration sinkt die Temperatur beträchtlich unter diejenige des Thermostaten ab (Verlauf c, Fig. 3), und da die Abschirmung nicht völlig adiabatisch ist, beginnt sie wieder langsam zu steigen (etwa 0,01° pro Stunde). Dieser Anstieg erfolgt aber linear mit der Zeit, so dass sehr gut auf die Zeit null (Eintauchen der Körbchen beim Abszissenwert 60) extrapoliert werden kann.

D. Temperaturmessung. – Wegen ihrer robusten Bauart wurden Thermistoren vom Typ FS₂ (Standard Telephone) verwendet. Sie erwiesen sich nach einer gewissen Alterung als ausgezeichnet konstant in bezug auf Widerstand und Temperaturkoeffizient. Der Widerstand eines Thermistors hängt nicht nur von der Temperatur T des Mediums ab, in welche der Thermistor taucht (Temp. der Umgebung des Fühlers), sondern auch von der Leistungsaufnahme der Halbleiterperle, da diese durch den Mess-Strom auf eine Temperatur T_{Th} aufgeheizt wird, welche etwas höher ist als T . Es gilt Gleichung (3), welche besagt, dass die Widerstandsänderung nur dann der zu beobachtenden Temperaturdifferenz proportional ist, wenn die Leistungsaufnahme konstant bleibt ($dW = 0$).

$$dR = \alpha \cdot R \cdot dT + (\alpha \cdot R/C) \cdot dW \quad (3)$$

$\alpha = \frac{1}{R} \cdot \frac{dR}{dT} = -\frac{B}{T^2}$: Temperaturkoeffizient des Thermistors, welcher innerhalb kleiner

Temperaturbereiche konstant ist.

$C = W/(T_{Th} - T)$: Wärmeverlustkoeffizient des Thermistors.

W = Leistungsaufnahme des Thermistors.

Das führte zu der Verwendung einer Zwillingsbrücke nach Fig. 4, in welcher die beiden Thermistoren Th_1 und Th_2 ständig unter konstant bleibender Belastung gehalten wurden. Die Schaltung

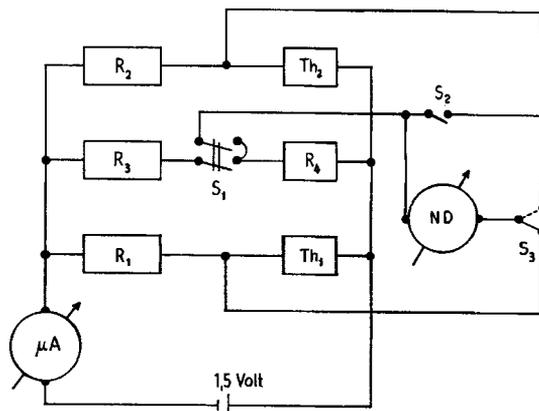


Fig. 4. Brücke zur Temperatur-Messung

kann je nach der Stellung der Schalter S_1, S_2, S_3 als zwei einfache WHEATSTON'sche Brücken mit je einem Thermistor oder als Differentialbrücke mit zwei Thermistoren verwendet werden. Als Nullinstrument diente der «D.C. Null Detektor» von LEEDS-NORTHRUP (cat. 9834). Bei Werten von ca. 110 Kilo-Ohm der verschiedenen Widerstände (R_1, R_2, R_3) und bei einer Brückenspannung von 1,5 Volt erlaubte dieser Detektor den Nachweis von Widerstandsänderungen bis hinunter zu $0,2 \Omega$. Diese Empfindlichkeit entspricht bei Verwendung von Thermistoren mit einem Temperaturkoeffizienten von 3,3% einer Temperaturdifferenz von $5 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ$.

Die zwei ausgewählten Thermistoren hatten einen Widerstand von etwa 1400Ω und im Messbereich von $32\text{--}33^\circ$ nahezu denselben Temperaturkoeffizienten α von 3,29 bzw. 3,28%. Sie nehmen bei der angegebenen Spannung 0,25 Microwatt Belastung auf, was einer Temperaturdifferenz $T_{Th} - T$ von ca. 10^{-4} ° entspricht. Die Differentialbrücke wird eingestellt, indem man einen Versuch mit reinem GLAUBER-Salz (ohne Fremdstoff) in beiden Gefässen ausführt (Eichstellung). Bei der Messung selbst muss dann einer der beiden Widerstände (R_1 oder R_2 , Fig. 4) variiert werden, um die Brücke wieder ins Gleichgewicht zu bringen. Wegen der gleichen α -Werte gilt dabei Gleichung (4), wobei ΔT die zu messende Temperaturdifferenz der beiden Lösungen bedeutet (R den variierbaren Widerstand und ΔR seine Widerstandsänderung):

$$\Delta T = \frac{1}{R} \cdot \frac{1}{\alpha} \cdot \Delta R. \quad (4)$$

E. Fehlerabschätzung. – Sowohl die Bestimmung von ΔT als auch die aus der Einwaage berechnete Konzentration c sind mit Fehlern behaftet. Es hat sich aber gezeigt, dass die grösste Ungenauigkeit im wichtigen Gebiet kleiner Konzentrationen dadurch entsteht, dass die drei Phasen (festes Na_2SO_4 , festes $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, flüssige

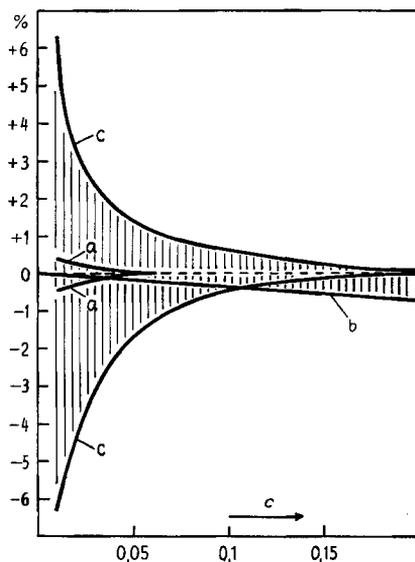


Fig. 5. Messfehler in Prozenten von $\Delta T/c$

Mischphase) auch bei den recht langen Äquilibrierungszeiten, welche die neue Apparatur erlaubt, noch nicht ganz ins endgültige Gleichgewicht kommen. Durch aufgenommene oder abgegebene Gase können keine Fehler entstehen, da die Löslichkeit der vorhandenen Gase in den Schmelzsuspensionen mit und ohne Fremdstoff praktisch identisch ist. Die abgeschätzten Fehler sind in Fig. 5 in Prozenten der Grösse $\Delta T/c$ als Funktion von c graphisch dargestellt.

a) *Die Genauigkeit der Temperaturmessung* ist besser als 10^{-4} °C, was erst bei Konzentrationen von $c < 0,003$ zu Fehlern von ΔT von über 1% führt. Dieser Fehler ist auf Fig. 5 mit den Linien a angedeutet.

b) *Der Konzentrationsfehler* entsteht dadurch, dass c einfach aus der Einwaage berechnet wird. Die wirkliche Konzentration ist etwas kleiner, weil nach dem Einbringen der Körbchen in die Lösung von der Thermostatentemperatur T' im nun adiabatisch abgeschlossenen Dewar die Temperatur auf T sinken muss, was durch Abschmelzen von etwas Dekahydrat zustande kommt. Da beim Schmelzen von 1 kg GLAUBER-Salz $W = 58550$ cal verbraucht werden, wird sich die flüssige Phase im Dewar um die Menge $dD = dQ \cdot 1000/W$ Gramm vermehren, wobei dQ die Wärmemenge bedeutet, die notwendig ist, um den Gefässinhalt von T' auf T zu bringen: $dQ = (T' - T) \cdot \sum q_i \cdot S_i$. Die spez. Wärmen der verschiedenen Substanzen sind mit S_i bezeichnet und ihre Mengen mit q_i . Die Summe umfasst 5 Stoffe, nämlich etwa 6 g gesättigte Natriumsulfatlösung ($S = 0,80$), etwa 1 g festes Na_2SO_4 ($S = 0,22$), etwa 0,5 g Dekahydrat ($S = 0,45$), 5,7 g Platin in Form des Körbchens ($S = 0,033$) und etwa 6 g Glas ($S = 0,22$) in Form der Innenwand des DEWAR-Gefässes und dem vorderen Teil des eintauchenden Thermistors. Damit erhält man für $\sum q_i \cdot S_i = 6,8$ cal pro Grad. Da die Thermostatentemperatur T' in der Nähe des Umwandlungspunktes von reinem GLAUBER-Salz gewählt wurde, kann man die Differenz $(T' - T)$ gleich ΔT und also gleich $i \cdot c \cdot K_0$ setzen. Es schmilzt also die Menge von $dD = i \cdot c \cdot K_0 \cdot 6,8/58,55 = i \cdot c \cdot 0,36$ g Dekahydrat beim Äquilibrieren, wenn die Versuche mit etwa 6 g Schmelze (entsprechend 3,5 g Wasser) ausgeführt werden. Die wahre Konzentration eines Fremdstoffes mit $i = 1$ beträgt also, nachdem die Temperatur auf T gesunken ist, nicht mehr c , sondern $c/(1 + 0,058 \cdot c)$. Der Fehler, der dadurch entsteht, dass man mit $\Delta T/c$ rechnet anstatt mit $(\Delta T/c) (1 + 0,058 \cdot c)$, ist in Fig. 5 mit der Linie b angegeben. Er erreicht erst oberhalb von $c = 0,3$ Werte von über 1% und wird mit sinkender Konzentration proportional kleiner. Dieser Fehler hebt sich also beim Extrapolieren von $\Delta T/c$ auf $c = 0$ automatisch weg.

c) *Abweichungen vom Phasengleichgewicht*. Wenn nur mit der Ungenauigkeit der Temperaturmessung und der Konzentration gerechnet werden müsste, so würden die Fehler der mit unserem Apparat bestimmten $\Delta T/c$ -Werte bis hinunter zu $c = 0,01$ unter 1% bleiben. Es hat sich aber gezeigt, dass die Reproduzierbarkeit wesentlich schlechter ist, entsprechend einer Unsicherheit von etwa 10% bei $c = 0,01$. Dass das nichts mit der Konzentrationsberechnung zu tun hat, geht daraus hervor, dass es nicht gelingt, den Umwandlungspunkt von reinem GLAUBER-Salz besser als $\pm 0,001^\circ$ einzustellen. Auch die Literatur gibt keinen genaueren Wert an. Wenn in beide DEWAR-Gefässe unserer Apparatur reine GLAUBER-Salzschnmelze eingefüllt wird, ergeben sich beim Impfen mit festem Dekahydrat stets Temperaturdifferenzen von der Grösse 10^{-3} °, die etwa 10mal so gross sind wie die Genauigkeit unserer Temperaturmessung. Das kann nur davon herrühren, dass die Umwandlung der Phasen erhebliche Zeit benötigt. Da das System nicht völlig adiabatisch gemacht werden kann, weil die Isolation nicht vollkommen ist und man durch Rühren dem System dauernd mechanische Energie zuführt, wird schliesslich nur ein Scheingleichgewicht erreicht, bei dem die zu- und weggeführten Energiemengen durch die Geschwindigkeit der Phasenumwandlung kompensiert werden.

Unsere Untersuchungen zeigen, dass man höchstens bis auf $0,001^\circ$ an die richtige Gleichgewichtstemperatur herankommen kann. Wir möchten sogar mit einem Fehler von $\pm 0,002^\circ$ rechnen, und wenn wir diesen in Prozenten von $\Delta T/c$ ausdrücken, erhält man die Linien c der Fig. 5. Weil sich das Gleichgewicht zwischen den zwei festen Salzen und der Schmelze nur annähernd richtig einstellt, entsteht ein Fehler bei der Kryoskopie mit GLAUBER-Salz, der im Gebiet kleiner Konzentrationen dominierend ist. Es ist also völlig zwecklos, Konzentrationen unterhalb 0,05 anzuwenden.

F. Resultate. – Die beschriebene neue Apparatur soll nun für eine grosse Zahl von Substanzen mit bekanntem ionischem Aufbau (bekannte Zahl i) eingesetzt werden. Die bisher erhaltenen Resultate zeigen, dass $\Delta T/c$ als Funktion von c wie früher innerhalb der Fehlergrenzen (Fig. 5) stets als Gerade geringer Neigung dargestellt werden kann (Gleichung 1). Bei der linearen Extrapolation auf $c = 0$ ergaben sich Werte für das scheinbare K_0 , die etwas besser als früher mit der Forderung der Gleichung (2) übereinstimmen. Zweifellos gibt es aber auch Fremdionen, welche im GLAUBER-Salz-System eine erhöhte kryoskopische Aktivität zeigen mit einem extrapolierten K_0 -Wert von über $3,16^\circ$. Das Material ist aber vorläufig noch zu wenig umfangreich, um als Grundlage für eine eingehende Diskussion dienen zu können.

SUMMARY

A new apparatus is described which allows the determination of the depression of the transition point of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, due to foreign solutes, with a higher precision than attained before. An investigation of the various sources of error shows that the greatest uncertainty is caused by the slowness with which the final equilibrium between the two solid phases and the liquid phase is reached.

Laboratorium für Anorganische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. SCHWARZENBACH & G. PARISSAKIS, *Helv. 41*, 2425 (1958).
- [2] G. BRODALE & W. F. GIAUQUE, *J. Amer. chem. Soc. 80*, 2042 (1958).
- [3] R. S. TOBIAS, *J. inorg. nucl. Chemistry 19*, 348 (1961).
- [4] G. PARISSAKIS & G. SCHWARZENBACH, *Helv. 41*, 2042 (1958).

138. Salzebullioskopie: Eine neue Methode zur Bestimmung des relativen Gewichtes von Ionen

von **B. Magyar**

(28. V. 65)

1. Einleitung. – Für die kryoskopische Bestimmung von Ionengewichten ist es zweckmässig, Zweikomponentensysteme als Medien einzusetzen, indem man gesättigte Lösungen von Inertsalzen als Lösungsmittel verwendet. Solche Systeme erstarrten bei einer streng fixierten Temperatur, weil dann eine neue Phase entsteht, z. B. Eis, und nach der Phasenregel besteht in solchen eutektischen Gemengen kein