

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

Freiheitsgrad mehr. Fremdstoffe erniedrigen diesen Fixpunkt in gleicher Weise wie den Schmelzpunkt eines Einkomponentensystems, und hierauf beruht die Salzkryoskopie [1].

Gesättigte Salzlösungen haben aber auch einen exakt festgelegten Siedepunkt, denn wenn man den Druck festlegt, so besteht schon bei Anwesenheit von drei Phasen (festes Salz, Lösung, Dampf) kein Freiheitsgrad mehr. Fremd-Partikel in der Lösung eines solchen Systems erniedrigen den Wasserdampfdruck in gleicher Weise wie den Dampfdruck von Einkomponentensystemen. Dem entspricht eine durch Fremdstoffe bewirkte Siedepunktserhöhung der gesättigten Salzlösung, die ebenfalls zur Bestimmung des relativen Gewichtes des Fremdteilchens herangezogen werden kann. Für diese Methode möchte ich den Ausdruck «Salzebullioskopie» einführen.

Die Vorteile der Salzebullioskopie im Vergleich zu der normalen Ebullioskopie sind dieselben wie die Vorteile der Salzkryoskopie [1] gegenüber der Kryoskopie mit Einkomponenten-Medien: Als Lösungsmittel dient wieder eine Salzlösung hoher ionaler Stärke, und das Einbringen des Fremdteilchens, auch wenn es ein Ion ist, ändert praktisch nichts am Zustand, in welchem sich das Wasser in diesem ionischen Milieu befindet. Die Aktivität des Wassers, also der Wasserdampfdruck, sollte sich deshalb wieder proportional der molaren Konzentration des Fremdteilchens ändern (RAOULT'scher Ansatz), also weitgehend ideales Verhalten vorliegen. Auch besteht, wie bei der Salzkryoskopie, der grosse Vorteil, dass die Ionen des Inertsalzes ohne ebullioskopischen Effekt sind, so dass man ein interessierendes Komplex-Ion bei geeigneter Wahl seines verwendeten Salzes ohne die Störung durch die Gegenionen untersuchen kann.

**2. Theorie (Thermodynamik).** – Die Salzebullioskopie kann zur Ionengewichtsbestimmung nur dann verwendet werden, wenn alle Fremdstoffe immer dieselbe Siedepunktserhöhung  $\Delta T$  der gesättigten Inertsalzlösung bewirken, d. h. wenn  $\Delta T$  wenigstens im Grenzfall unendlicher Verdünnung nur von der molaren Konzentration  $i \cdot m$  der Fremdpartikeln abhängt ( $m$  = Molalität des Fremdsalzes, welches pro Formelgewicht  $i$  Fremddionen enthält):

$$\left( \frac{\Delta T}{i \cdot m} \right)_{m \rightarrow 0} = \text{Konst.} \quad (1)$$

Diese Gleichung kann mit Hilfe der Thermodynamik ohne gewisse willkürliche Annahmen nicht abgeleitet werden. Im folgenden sollen daher die Bedingungen beschrieben werden, unter welchen die Gültigkeit der Gleichung (1) theoretisch zu erwarten ist. Man wählt dazu die Betrachtungsweise von SCATCHARD [2] und TOBIAS [3], welche die osmotischen bzw. kryoskopischen Gesetzmässigkeiten in ionischen Medien aus dem allgemeinen Verhalten von Elektrolytlösungen ableiteten.

Als salzebullioskopisches Medium soll die gesättigte Lösung von NaCl im Wasser betrachtet werden, wobei also noch ungelöstes Natriumchlorid als Bodenkörper anwesend ist. Die Komponenten bzw. Phasen sollen wie folgt bezeichnet werden:

<i>Komponenten:</i> 1: Wasser	<i>Phasen:</i> flüssig: kein Index
2: Fremdstoff	fest (NaCl): Index (")
3: Inertsalz (NaCl)	Gas (H <sub>2</sub> O): Index (')

Als unabhängige Variable wählt man die Molalität des Fremdstoffes (Formelgewichte Fremdstoff per kg Wasser), und es soll die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen

den beiden Lösungen (gesättigte Natriumchloridlösung mit und ohne Fremdstoff) untersucht werden, die eintreten muss, wenn über beiden Lösungen der gleiche Druck herrscht.

Nach den Gesetzen der Thermodynamik herrscht dann Gleichgewicht in einem Mehrkomponentensystem, wenn das chemische Potential der Komponenten in allen Phasen gleich ist. Dieses Gesetz kann mathematisch für den vorliegenden Fall folgendermassen formuliert werden:

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dm_2} \left( m_1 \frac{\partial \ln a_1'}{\partial T} - m_1 \frac{\partial \ln a_1}{\partial T} + m_3 \frac{\partial \ln a_3''}{\partial T} - m_3 \frac{\partial \ln a_3}{\partial T} \right) = \\ = m_2 \frac{\partial \ln a_2}{\partial m_2} + m_2 \frac{dm_3}{dm_2} \frac{\partial \ln a_2}{\partial m_3}, \end{aligned} \quad (2)$$

worin das Symbol «d» das Totaldifferenzial, «∂» die partielle Ableitung bezeichnet.  $m_1$ ,  $m_2$  und  $m_3$  bedeuten die Anzahl Mole der Komponenten 1, 2 und 3 per 1 kg Wasser (= Molalität). Mit  $a$  ist die Aktivität bezeichnet, welche willkürlich auf die reine gesättigte NaCl-Lösung bezogen wird.

Bei der Ableitung dieser Gleichung wurde das chemische Potential üblicherweise in einen temperatur- und druckabhängigen und einen konzentrationsabhängigen Teil aufgespalten. Weiterhin wurden die Aktivitätsänderungen des Wassers und des Natriumchlorides mit Hilfe der GIBBS-DUHEM-Gleichung durch die Aktivitätsänderung des Fremdstoffes substituiert.

Auf der linken Seite der Gleichung (2) setzt man nun die Temperaturabhängigkeit der Aktivitäten gemäss folgender Gleichung ein:

$$\left[ \frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right]_p = - \frac{(\bar{H}_i - \bar{H}_i^0)}{RT^2}, \quad i = 1 \text{ bzw. } 3. \quad (3)$$

Hier bedeuten:  $\bar{H}_i$  die partielle molare Enthalpie der Komponente  $i$  in der flüssigen Mischphase, und  $\bar{H}_i^0$  die partielle molare Enthalpie des Wassers bzw. des Natriumchlorides in gesättigter NaCl-Lösung.

Auf der rechten Seite der Gleichung 2 bringt man nun die Aktivität des Fremdsalzes  $a_2$  mit der unabhängigen Variablen  $m_2$  durch den folgenden Ansatz in Beziehung:

$$\ln a_2 = \nu_2 \cdot \ln m_2 + \nu_{23} \cdot \ln m_{23} + \ln \gamma_2, \quad (4)$$

worin:

$a_2$  = Aktivität des Fremdsalzes =  $m_2 \cdot \gamma_2$

$\gamma_2$  = Aktivitätskoeffizient des Fremdsalzes

$\nu_2$  = Anzahl der Fremdionen pro Formel Fremdstoff

$\nu_{23}$  = Zahl der Ionen, welche der Fremdstoff 2 pro Formel mit Komponente 3 gemeinsam hat

$\nu_{32}$  = Zahl der Ionen, welche die Komponente 3 pro Formel mit dem Fremdstoff 2 gemeinsam hat  
(Da der Inertelektrolyt NaCl ist, beträgt  $\nu_{32}$  immer 1, da man stets das Chlorid bzw. das Natriumsalz eines Komplex-Ions einsetzt)

$m_{23} = m_{32} = \nu_{23} \cdot m_2 + \nu_{32} \cdot m_3$  = Molalität des gemeinsamen Ions.

Nach Einsetzen der Temperaturabhängigkeit der Aktivitäten sowie der partialen Ableitungen, die aus dem Ansatz (4) gebildet werden, nimmt Gleichung (2) die folgende Form an:

$$\frac{dT}{dm_2} \left[ m_1 \frac{H_1' - \bar{H}_1}{RT^2} + m_3 \frac{H_3'' - \bar{H}_3}{RT^2} \right] = \nu_2 + m_2 \left[ \frac{(\nu_{23})^2}{m_{23}} + \beta_{22} + \frac{dm_3}{dm_2} \left( \frac{\nu_{23} \cdot \nu_{32}}{m_{23}} + \beta_{23} \right) \right], \quad (5)$$

$$\text{mit } \beta_{22} = \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial m_2} \quad \text{und} \quad \beta_{23} = \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial m_3}.$$

Das erste Enthalpieglied auf der linken Seite der Gleichung (5) bedeutet die Änderung der molaren Enthalpie des Wassers beim Übergang aus der Lösung in die Dampfphase (Verdampfungswärme). Das zweite Glied stellt die Kristallisationswärme des Natriumchlorides (= differentielle Lösungswärme bei der Sättigungskonzentration) dar. Verdampfen von 1 kg Wasser aus diesem System zieht das Auskristallisieren von  $m_3$  Formelgewichten Natriumchlorid nach sich. Im Grenzfall, wo  $m_2 = 0$ , ist  $m_3 = m_3^0$ , nämlich gleich der Löslichkeit des Natriumchlorides in 1 kg Wasser. Die beiden Enthalpieglieder bedeuten also zusammen die Verdampfungsenthalpie für 1 kg Wasser aus gesättigter NaCl-Lösung, wenn  $m_2 \rightarrow 0$ . Diese soll mit  $W$  bezeichnet werden (= Enthalpieänderung einer Mediummenge, welche 1 kg Wasser enthält).

Beim Übergang  $m_2 \rightarrow 0$  verschwinden alle Glieder aus der rechten Seite der Gleichung (5), ausgenommen  $\nu_2$ , da die  $\beta$ -Werte kleine Zahlen sein werden. (Jedenfalls kann dies aus dem allgemeinen Verhalten von Elektrolytlösungen erwartet werden.) Setzt man  $dT = T - T_0 = \Delta T$  ( $T_0$  ist der Siedepunkt, bzw. die einem bestimmten Partialdruck zugehörige Gleichgewichtstemperatur der gesättigten NaCl-Lösung) und ändert  $m_2$  zwischen den Grenzen  $m_2 = 0$  und  $m_2 = m$ , so entsteht die Gleichung (6), wobei  $\nu_2 = i$  gesetzt worden ist.

$$\left( \frac{\Delta T}{i \cdot m} \right)_{m \rightarrow 0} = \frac{RT^2}{W} = E. \quad (6)$$

Der Siedepunkt von der gesättigten Elektrolytlösung wird also durch Zugabe eines Formelgewichtes Fremdsalz derart erhöht, dass die molale Siedepunktserhöhung der Anzahl der Fremdionen in der Formel des Fremdsalzes proportional wird, so wie es eingangs verlangt worden ist. Die Thermodynamik liefert zudem eine Zahl für die Konstante in Gleichung (1). Die Salzbullioskopie besitzt also eine gleichwertige theoretische Berechtigung wie die Salzkryoskopie.

Gleichung (6) gilt natürlich auch dann, wenn der Partialdruck des Wassers den Atmosphärendruck nicht erreicht, d. h. auch wenn kein Sieden stattfindet. Es muss aber die Bedingung erfüllt sein, dass über der Lösung mit dem Fremdstoff und dem Lösungsmittel derselbe Wasserdampfdruck besteht. Daher formuliert man die Aussagen der Gleichung (6) allgemein folgendermassen: *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  $\Delta T$  höhere Temperatur hat.*

**3. Die HILL'sche Methode.** – Bei der praktischen Ausführung ebullioskopischer Messungen vergleicht man den Kochpunkt einer Lösung mit dem Kondensationspunkt des Dampfes. Letzterer ist aber nur bei Einkomponentensystemen mit dem Siedepunkt des Lösungsmittels identisch. Bei der Salzbullioskopie ist das Lösungsmittel eine gesättigte Salzlösung, und bei der Kondensation ihres Dampfes entsteht reines Wasser, also nicht das Lösungsmittel. Dieser Umstand zwingt dazu, salzebullioskopische Bestimmungen andersartig auszuführen. Man kann z. B. die HILL'sche Methode [4] anwenden. Diese besteht darin, dass man kleine Proben der Lösung und des Lösungsmittels in eine mit dem Lösungsmittel gesättigte Atmosphäre bringt. Es stellt sich dann eine über längere Zeit konstant bleibende Temperaturdifferenz zwischen den beiden Proben ein. Diese Temperaturdifferenz entsteht dadurch, dass der Partialdruck an der Oberfläche der Lösung kleiner ist als in der Atmosphäre, was eine

Kondensation von Lösungsmittelmolekeln nach sich zieht, wobei wegen der frei werdenden Kondensationsenthalpie eine Erwärmung der Lösung stattfindet. Das System erreicht bald einen quasi-stationären Zustand, bei dem die durch Kondensation der Lösung zugeführte Wärme durch Wärmeverluste infolge Wärmeleitung und Abstrahlung kompensiert wird. Die Geschwindigkeit der Kondensation, und dadurch die Erwärmung der Lösung, ist aber der Erniedrigung des Partialdruckes über der Lösung proportional. So ist es möglich, sehr kleine Partialdruckunterschiede durch Messung stationärer Temperaturdifferenzen recht genau zu ermitteln. Die HILL-Methode findet in letzter Zeit bei der Bestimmung von Molekulargewichten organischer Verbindungen eine verbreitete Anwendung (für einen Übersichtsartikel siehe [5]). Wie gezeigt werden soll, ist sie auch mit gesättigten Salzlösungen als Lösungsmittel anwendbar.

Bringt man zwei gesättigte wässrige Lösungen eines Inertelektrolyten mit festem Salz als Bodenkörper, deren eine neben dem Inertsalz noch etwas gelöstes Fremdsalz enthält, in eine gemeinsame Wasserdampfatosphäre, so ist zu erwarten, dass sich zwischen beiden Lösungen ein Temperaturunterschied ausbilden wird. Im thermodynamischen Gleichgewicht können die beiden Lösungen nach Gleichung (6) ja nur dann sein, wenn diejenige mit dem Fremdstoff um  $\Delta T$  wärmer ist als diejenige ohne Fremdstoff, da ja über beiden dieselbe Wasserdampfatosphäre vom gleichen Druck herrscht. Diese Temperaturerhöhung kommt durch Kondensation von Wasser an der Oberfläche der Lösung mit dem Fremdstoff zustande. Der theoretische Temperaturunterschied nach (6) wird sich natürlich nicht einstellen können, da man die Versuche nicht unter adiabatischen Verhältnissen ausführt. Der Wärmeverlust der wärmeren Probe ist aber für kleine Temperaturunterschiede zu dem  $\Delta T$  selber proportional. Das Verhältnis des tatsächlichen, quasi-stationären Temperaturunterschiedes zum theoretischen Unterschied nach Gleichung (6) wird daher eine Konstante ergeben, welche als Temperaturausbeute ( $\eta$ ) bezeichnet werden soll. Die salzebullioskopische Grundgleichung für die HILL-Methode lautet dann:

$$\Delta T_{\text{stat.}} = \eta \cdot \Delta T_{\text{Theor.}} = \eta \cdot \frac{RT^2}{W} \cdot m \cdot i = (\text{Konst}) \cdot m \cdot i. \quad (7)$$

**4. Praktischer Teil.** – Die praktische Ausführung von salzebullioskopischen Messungen besteht darin, dass man den stationären Temperaturunterschied zwischen zwei Lösungsproben misst. Das geschieht im gleichen Thermostaten, der in der vorhergehenden Veröffentlichung [1] besprochen worden ist. Die verwendete Messzelle (s. Fig. 1) ist am Metalldeckel des Thermostaten, wie in der Fig. angedeutet, befestigt. Es ist ein Glasgefäss, dessen unterer Teil mit Quecksilber Q gefüllt ist. Zur besseren Wärmeübertragung wird der übrige Thermostatenraum ausserhalb der Zelle weitgehend mit Wasser gefüllt, so dass das Wasserniveau etwa bis zur Höhe der O-Ring-Dichtung (O) reicht. In der seitlichen Rinne (R) der Zelle befindet sich ein Filterpapierstreifen (FP), der mit NaCl imprägniert wird, während die Rinne gesättigte NaCl-Lösung enthält. Durch Einschieben oder Herausziehen des Bolzens (B) aus Teflon, welcher unten einen dickeren Stab (S) aus rostfreiem Stahl trägt, kann das Quecksilberniveau durch Eintauchen oder Herausziehen von S gehoben oder gesenkt werden.

Die Salzlösungen mit und ohne Fremdstoff sind in den Stahlunterlagen  $T_1$  und  $T_2$  untergebracht, von denen eines in Fig. 2 vergrössert dargestellt ist. Es ist wichtig, dass sie möglichst in der Mitte der Zelle und vollkommen symmetrisch eingebaut werden, da sonst Temperaturunterschiede infolge Verschiedenheit des Wärmeaustausches eintreten können. Das auf der Lösung mit Fremdstoff sich kondensierende Wasser muss möglichst rasch wieder mit NaCl gesättigt werden. Das wird dadurch erreicht, dass nicht nur im Tellerchen sich festes Salz befindet, sondern auch das Filterpapier mit solchem imprägniert ist. Die Bauart nach Fig. 2 gewährleistet einen guten Wärmekontakt zwischen Lösung und Thermistor. Der letztere taucht in einen Quecksilbertropfen in

einem Stahlröhrchen, über welches das Trägerrohr des Tellerchens gestülpt wird und welches wiederum mit dem feuchten, imprägnierten Filterpapier in Kontakt ist. Die Anordnung erlaubt auch eine rasche Reinigung und Vorbereitung für die neue Messung.

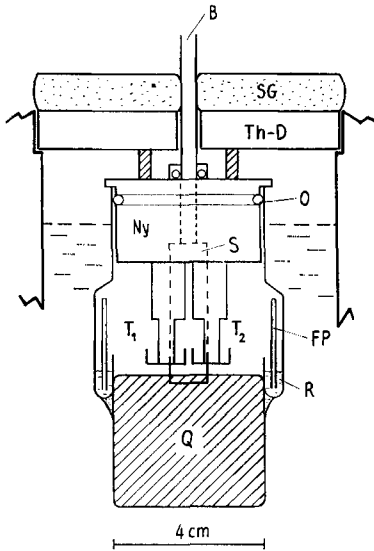


Fig. 1. Messzelle

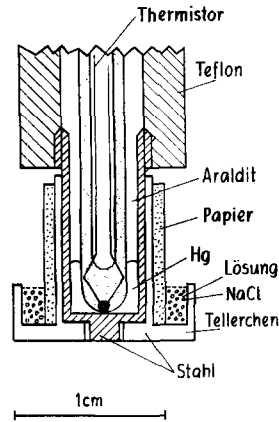


Fig. 2. Tellerchen mit eingebautem Thermistor

Der Papierstreifen wird wie folgt präpariert: Filterpapier für Chromatographie wird in Stücke von  $40 \times 8$  mm geschnitten. Diese werden auf einen dünnen Stab aufgerollt und in ein Stück Glasrohr eingeführt. Dann tränkt man sie mit gesättigter NaCl-Lösung und trocknet bei ca.  $120^\circ$ . Derart präparierte Papierröllchen können leicht über den Schaft der Tellerchen gestülpt und mit einem federartig gebogenen Platindraht befestigt werden.

Zur Messung des stationären Temperaturunterschiedes verwendete man eine Differentialbrücke, die schon früher beschrieben wurde (s. [1], Fig. 4). Die beiden verwendeten Thermistoren  $Th_1$  und  $Th_2$  (Typ FS1, Standard Telephone) besaßen folgende Temperaturkoeffizienten:

	$Th_1$	$Th_2$
Temp.-Koeff. $\alpha = \frac{1}{R} \cdot \frac{dR}{dT}$ (%)	-4,47	-4,44
Temp.-Bereich ( $^\circ\text{C}$ )	24–26	24–26
Belastung (Microwatt)	5	5
$T_{Th} - T$ (Temperatur-Erhöhung des Thermistormaterials gegenüber der Umgebung in $^\circ\text{C}$ )	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$

Die Empfindlichkeit der Temperaturmessung betrug  $4 \cdot 10^{-5}^\circ$ .

**Vorbereitung der Lösungen:** In den meisten Fällen stellte man durch Einwaage des zu untersuchenden Salzes (Fremdstoff) und des Wassers eine Lösung her, von der nur 1 ml benötigt wird. Die Lösung wird mit etwas überschüssigem NaCl versehen und damit gesättigt. Manchmal wurden die Lösungen auch durch Auflösen der eingewogenen Menge des Fremdsalzes in einer bekannten Menge gesättigter NaCl-Lösung hergestellt. Aus der Löslichkeit des NaCl bei der betreffenden Zimmertemperatur konnte man dann die Menge des anwesenden Wassers und dadurch die Molalität  $m$  des Fremdsalzes berechnen (Formelgewichte Fremdstoff per kg Wasser). Bei diesem Vorgehen ist die Lösung schneller an NaCl gesättigt, da sich beim Lösen des Fremdsalzes in vielen Fällen NaCl ausscheidet.

**Ausführung der Messungen:** Die Tellerchen werden zuerst mit festem NaCl und mit dem NaCl-imprägnierten Papier versehen (Fig. 2). Dann pipettiert man je 0,2 ml von gesättigter NaCl-Lösung

mit und ohne Fremdstoff in die Tellerchen. Nun stülpt man das Glasgefäß mit dem Quecksilber Q über den Nylonstopfen Ny mit dem O-Ring O und senkt das Ganze mit dem Deckel in den Thermostaten, der damit verschlossen ist. Die Tellerchen werden hierauf für 30 Minuten mit dem Queck-

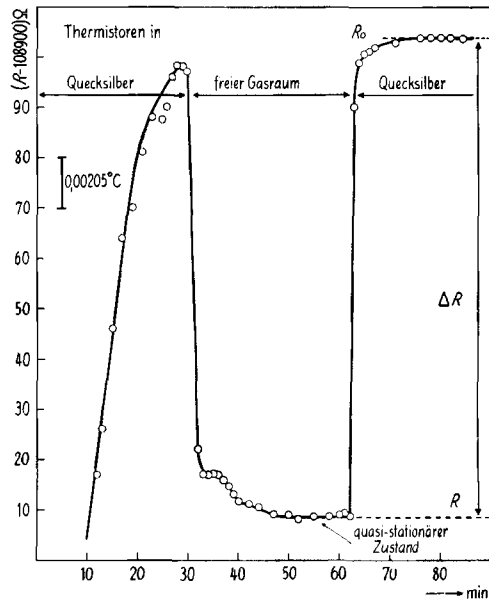


Fig. 3. Zeitlicher Temperaturverlauf (angezeigt durch den Widerstand  $R$ ) während einer salzbulloskopischen Messung. Die Tellerchen sind zur Zeit 0 beschickt worden. Der eine Thermistor ist umgeben von einer mit NaCl gesättigten Lösung von 0,3205 Fg KCl pro kg Wasser und der andere einfach mit gesättigter Kochsalzlösung. Die Tellerchen sind anfänglich in Berührung mit dem thermostatierten Quecksilber, um sie auf gleiche Temperatur zu bringen. Nach 30 Minuten wird das Quecksilberniveau gesenkt, so dass sich die Tellerchen im freien Gasraum befinden. Dabei stellt sich eine Temperaturdifferenz zwischen den Thermistoren ein, welche durch den Widerstand  $R$  angezeigt wird. Nach nochmals einer halben Stunde wird das Quecksilber wieder mit den Tellerchen in Berührung gebracht, so dass die Messbrücke bei gleicher Temperatur der Thermistoren ins Gleichgewicht gebracht werden kann ( $R_0$ ).

silber in Kontakt gebracht (Senken des Bolzens B in Fig. 1), um sie rasch auf dieselbe Temperatur zu bringen. Während dieser Zeit wird das Wasser im Thermostaten mit einem Pulsator gerührt. Nachher kann man den Nullwert des Messwiderstandes ( $R_0$ ) durch Abgleichen der Brücke ermitteln. Nach dieser Operation löst man den Kontakt zwischen dem Quecksilber und den Tellerchen, indem man das Hg-Niveau senkt (Heben des Bolzens B), und verfolgt dann die Einstellung des quasi-stationären Temperaturunterschiedes zwischen den beiden Thermistoren durch Abgleichen der Brücke mit dem Messwiderstand in Zeitintervallen von 5 Minuten. Das konstante Temperaturgefälle, erkennbar an der Konstanz von  $R$ , stellt sich meistens nach 20–40 Minuten ein. Man kann anschliessend den Nullwert nochmals kontrollieren, indem man die Tellerchen wieder mit dem Quecksilber in Berührung bringt und nach ca. 15 Minuten die Brücke abgleicht. Gewöhnlich wurde der zweite Mal bestimmte Nullwert zur Bildung der Differenz  $\Delta R (= R_0 - R)$  als  $R_0$  eingesetzt. In Fig. 3 ist der zeitliche Verlauf einer Messung graphisch dargestellt.

*Bemerkung:* Die beschriebene Methodik und Apparatur kann auch zur Molekulargewichtsbestimmung verwendet werden. Mit einer ähnlich konstruierten Apparatur konnte MÜLLER [6] sehr genaue Molekulargewichtsbestimmungen ausführen.

Mit der oben beschriebenen Apparatur können Messungen auch bei vermindertem Druck gemacht werden. Zu diesem Zweck wird die Messzelle über eine Waschflasche mit gesättigter NaCl-Lösung an einen Manostat angeschlossen. Dieser (Fig. 4) besteht aus einem Quecksilberkontaktmanometer (M), welches über das Relais (R) ein Magnetventil (MV) betätigt. Erreicht der Druck im Manometer (und zugleich in der Zelle) den gewünschten Wert, so schliesst das Magnetventil in Richtung zur Wasserstrahlpumpe (WSP) und öffnet in Richtung des Nadelventils (NV<sub>1</sub>). Da das Umschalten des Magnetventils beim Messen kleine induktive Störungen verursachte, wurde das Nadelventil (NV<sub>1</sub>) womöglich ganz geschlossen, um die störungsfreien Zeitintervalle zu verlängern. Bei grösserem Arbeitsdruck muss NV<sub>2</sub> etwas geöffnet werden, um Überevakuieren infolge zu starker Saugkraft der Pumpe und etwas verzögertem Umschalten des Magnetventils zu verhüten. Zwischen dem Puffergefäss (P) (3-l-Flasche) und dem Manometer M schaltet man zweckmässig eine Bremsstrecke (Kapillare, K) ein. Dadurch werden die Vibrationen der Quecksilberoberfläche im Manometer unterbunden und ein ruhiges Arbeiten des Relais wird ermöglicht. Im Bereich von 20–600 Torr erhielt man kleinere Schwankungen als  $\pm 0,1$  Torr.

**4. Resultate und Diskussion.** – Die primäre Messgrösse  $\Delta R$  ist zum stationären Temperaturunterschied  $\Delta T_{\text{Stat.}}$  zwischen beiden Lösungen (gesättigte NaCl-Lösung mit und ohne Fremdstoff) proportional. Dieses  $\Delta T_{\text{Stat.}}$  sollte seinerseits zu dem aus der Molalität  $m$  des Fremdstoffes und der Anzahl  $i$  der Fremdionen pro Formel Fremdsalz gebildeten Produkt  $m \cdot i$  proportional sein.

$$\Delta R = \alpha \cdot R_0 \Delta T_{\text{Stat.}} \cdot A \cdot m \cdot i \quad (8)$$

( $\alpha$  bedeutet den Temperaturkoeffizienten desjenigen Thermistors, der durch die Lösung mit dem Fremdstoff umgeben ist).

Die Proportionalitätskonstante  $A$  kann nur mit Hilfe einer Eichsubstanz bestimmt werden, da sie nicht nur von den thermodynamischen Eigenschaften des Lösungsmittels, sondern auch von der Konstruktion der Messzelle abhängt. Die Umrechnung von  $\Delta R$  in  $\Delta T$  wäre daher auch sinnlos.  $A$  kann einfach als die Eichkonstante der Apparatur aufgefasst werden. Sie muss jedesmal neu bestimmt werden, wenn man Änderungen an der Apparatur oder an den Versuchsbedingungen vornimmt. Als Eichsubstanz diente immer KCl. Bei allen untersuchten Stoffen erhielt man Geraden, wenn man  $\Delta R$  gegen die aus der Einwaage berechnete Molalität (Formelgewichte Fremdsalz pro kg Wasser) graphisch auftrug (siehe Fig. 5). In einigen Fällen gehen jedoch diese Geraden nicht genau durch den Nullpunkt. Kleinere Abweichungen vom linearen Verlauf können auch bei höheren Konzentrationen des Fremdstoffes auftreten. Während eventuelle Abweichungen bei höherer Konzentration eindeutig auf nicht ideales Verhalten des untersuchten Stoffes hindeuten, kann das Auftreten eines scheinbaren Temperaturunterschiedes bei der Konzentration Null sowohl theoretische als auch experimentelle Gründe haben. Als eine theoretische Ursache könnte man angeben, dass eine lineare Extrapolation nicht gerechtfertigt oder das RAOULT'-

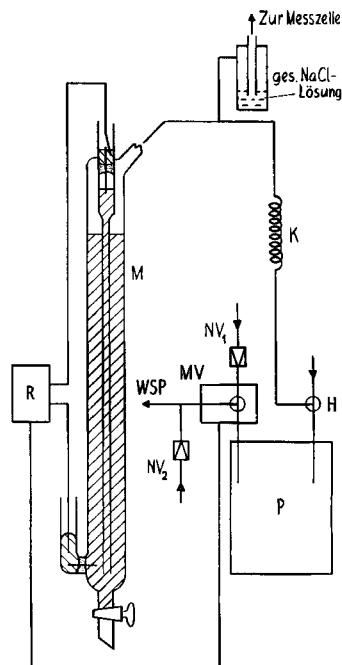


Fig. 4. Manostat



sche Gesetz nicht erfüllt ist. Die lineare Extrapolation ist nämlich nur dann erlaubt, wenn sich der Stoff im untersuchten Konzentrationsbereich ideal verhält. Die experimentelle Ursache dafür, dass die  $\Delta R(m)$ -Geraden nicht genau den Nullpunkt des  $\Delta R, m$ -Koordinatensystems durchlaufen, besteht einfach darin, dass sich die Wärmeübertragungsverhältnisse an den beiden Thermistoren während der Bestimmung von  $\Delta T$  etwas verändern (Konvektion in der Zelle, Änderung der Wärmeübertragung an Kontaktstellen usw.). Kleine, scheinbare Temperaturunterschiede kann man nämlich gelegentlich auch dann beobachten, wenn an beide Thermistoren dieselbe Lösung oder das reine Lösungsmittel gelegt wird. Der Ordinatenabschnitt  $b$  der  $\Delta R(m)$ -Geraden betrug aber auch in extremen Fällen nicht mehr als ca. 10 Ohm, d. h. ca. 3% vom  $A$ .

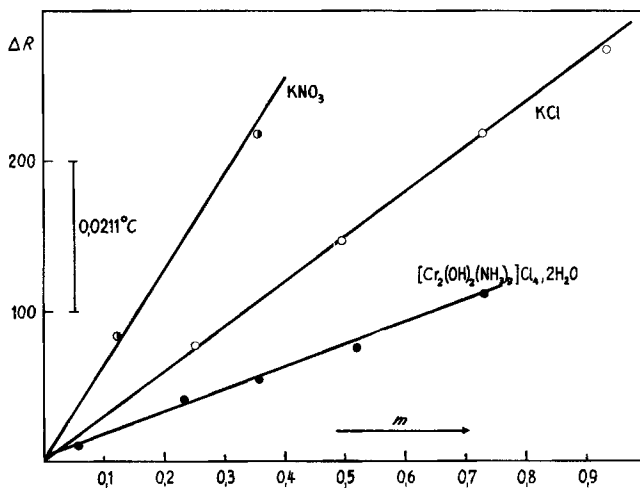


Fig. 5. Abhängigkeit des quasi-stationären Temperaturunterschiedes  $\Delta T_{Stat.} = \text{prop.} (\Delta R)$  von der Konzentration des Fremdstoffes  
( $m$  = Grammatome K bzw. Cr pro kg  $H_2O$ )

Da dieser experimentelle Fehler von demjenigen, der infolge nicht idealen Verhaltens auftreten könnte, nicht leicht getrennt werden kann und da er den grösseren Beitrag zum Ordinatenabschnitt  $b$  liefert, ist man bei der Auswertung der Messungen einheitlich folgendermassen vorgegangen: Wenn die Funktion  $\Delta R(m)$ , die bei kleinen Konzentrationen auf jeden Fall eine Gerade darstellt, nicht genau den Nullpunkt durchlief, wurden alle  $\Delta R$  mit  $b$  korrigiert (Zuzählen des negativen und Abzählen des positiven  $b$ -Betrages). Dividiert man den korrigierten  $\Delta R$ -Wert mit  $m \cdot A$ , so erhält man  $i$ , d. h. die Anzahl der Fremdionen pro Formel Fremdsalz. Als Fremdionen sind alle Partikeln anzusehen, die anders sind als  $H_2O$ ,  $Na^+$  und  $Cl^-$ . Da die gewählte Eichsubstanz KCl bis zu Konzentrationen von 2 Formelgewichten KCl per kg Wasser für  $A = \Delta R/m$  einen konstanten Wert ergab, konnte man den  $\Delta R$ -Wert einer molalen KCl-Lösung mit  $A$  identifizieren. Für Komplex-Ionen trägt man zweckmässigerweise  $\Delta R$  gegen die Molalität des Zentralatoms auf, die man aus der Einwaage und dem prozentualen Metallgehalt des Salzes leicht berechnen kann. Nach der Korrektur der  $\Delta R$ -Werte erhielt man dann einen  $i$ -Wert, der für polynucleare Komplex-Ionen

kleiner als 1 ist und dessen Reziprokes den Kondensationsgrad, oder besser gesagt, die Nuclearität des Komplex-Ions angibt. In der folgenden Zusammenstellung der experimentellen Ergebnisse ist in der ersten Zeile jeweils die aus der Einwaage berechnete Molalität  $m$  (Formelgewichte pro kg Wasser) und darunter in der zweiten Zeile  $i$ , d. h. die salzebullioskopisch gefundene Anzahl Fremdionen pro Formel, bzw. pro Zentralatom des Fremdsalzes, vermerkt.

*Zusammenstellung der experimentellen Ergebnisse*

1. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$m$ :	0,248	0,413	0,509	0,665	
	$i$ :	1,02	1,05	0,98	1,03	
2. Saccharose	$m$ :	1,021	0,745	0,509	0,248	
	$i$ :	1,04	1,02	0,99	0,94	
3. D-Glucose	$m$ :	1,013	0,758	0,508	0,224	0,101
	$i$ :	1,00	0,97	1,00	0,98	1,02
4. Harnstoff	$m$ :	1,784	1,386	0,981	0,616	0,209
	$i$ :	0,94	0,98	1,02	1,04	0,95
5. NaBr	$m$ :	1,029	0,722	0,515	0,254	
	$i$ :	0,96	1,03	1,01	1,01	
6. KNO <sub>3</sub>	$m$ :	0,356	0,594	0,825	1,043	
	$i$ :	1,99	2,00	1,99	1,92	
7. [Co(penten)]Cl <sub>3</sub>	$m(\text{Co})$ :	0,102	0,137	0,174	0,237	0,368
	$i$ :	1,08	1,09	1,005	1,07	1,11
8. Na <sub>2</sub> MgY, 4H <sub>2</sub> O Y = Äthylendiamin- tetraacetat-Ion	$m$ :	0,485	0,347	0,308	0,234	0,145
	$i$ :	1,16	1,16	1,19	1,17	1,18
9. [Cr <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>9</sub> ] Cl <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O	$m(\text{Cr})$ :	0,053	0,232	0,355	0,521	0,729
	$i$ :	0,48	0,54	0,48	0,46	0,49
10. [(penten)CoO <sub>2</sub> Co (penten)]Cl <sub>4</sub>	$m(\text{Co})$ :	0,675	0,420	0,330	0,275	0,224
	$i$ :	0,64	0,64	0,63	0,63	0,63

Die Messungen an Substanzen 1–6 zeigen, dass die Methode der Salzebullioskopie die Bestimmung von Teilchenzahlen in Lösung im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 1 Formelgewicht pro kg Wasser mit einigen Prozenten Genauigkeit ermöglicht. Um die gleiche Genauigkeit zu erreichen, benötigt man in der Salzkryoskopie 10–20fache Substanzmengen. Ausserdem ist die Ausführung der Messungen viel einfacher als bei der Salzkryoskopie. Einen grossen Vorteil bietet noch die Tatsache, dass man nicht an eine bestimmte Temperatur gebunden ist. Man kann also das Inertsalz wechseln, ohne die Thermostatentemperatur ändern zu müssen. Bei der Salzkryoskopie ist das ganz anders, da jedes Zweikomponentensystem seinen besonderen Temperaturfixpunkt (z. B. Erstarrungspunkt des eutektischen Gemisches) hat, so dass meistens radikale apparative Änderungen notwendig werden, wenn der Inertelektrolyt geändert werden soll.

Ein Nachteil der Salzebullioskopie gegenüber der Salzkryoskopie ist die kleinere Konstante in der Gleichung (1). Das hat zur Folge, dass die Messungen bei höherer Konzentration des Fremdstoffes ausgeführt werden müssen. Die Proportionalitäts-

konstante zwischen der Molalität und dem stationären Temperaturunterschied  $\Delta T_{\text{Stat}}$ , ist bei der Methode von HILL [4] zudem noch kleiner als die thermodynamische Konstante, weil die Temperatúrausbeute  $\eta$  (Gleichung 7) nicht 100% ist.

Man hat bei der Verwendung der Methode von HILL mit Einkomponenten-Lösungsmitteln die Temperatúrausbeute theoretisch zu berechnen versucht [7]. Sie sollte hauptsächlich von der Arbeitstemperatur und dem Druck der noch vorhandenen Gase (Luft) abhängig sein. Mit steigender Temperatur nimmt  $\eta$  etwas zu. Die Druckabhängigkeit wurde für die hier verwendete Apparatur experimentell bestimmt. Sie kann innerhalb der Fehlergrenzen durch die folgende empirische Gleichung beschrieben werden:

$$\frac{E}{A} = 1/\eta = 2,45 + 0,0937 \frac{P-p}{p}, \quad (9)$$

worin  $P$  den Gesamtdruck und  $p$  (= 18 Torr) den Partialdruck des Wassers bedeutet. Für die ebullioskopische Konstante wurde der Wert von  $0,377^\circ\text{C} \cdot \text{kg}/\text{Mol} = 1840 \text{ Ohm} \cdot \text{kg}/\text{Mol}$  eingesetzt. (Diese wurde aus der Änderung des Partialdruckes vom Wasser über gesättigter NaCl-Lösung mit der Temperatur  $dp/dT = 0,86 \text{ Torr}/^\circ\text{C}$  bei  $25^\circ$  berechnet;  $E = p \cdot 18/1000(dp/dT)$ ). Wenn man den Wasserdampf als ideales Gas betrachtet, kann  $E$  vom Totaldruck unabhängig angesehen werden. Die beobachtete Druckabhängigkeit der Temperatúrausbeute wird durch die Abnahme der Wärmeleitfähigkeit der Luft verursacht. Aus Gleichung (9) ersieht man, dass man sogar bei  $P = p$  nicht 100, sondern nur 41% Temperatúrausbeute erzielen könnte. Die Wärmeabfuhr erfolgt also bei der verwendeten Apparatur zum grössten Teil durch Wärmeleitung im Stiel der Tellerchen zum Deckel der Zelle, da die Strahlung vernachlässigbar ist. Die Zahlen der Tabelle wurden bei Atmosphärendruck erhalten, wo die Temperatúrausbeute etwa 16% beträgt.

Eine niedrige Temperatúrausbeute wirkt sich nicht nur negativ aus, weil ein starker Wärmeaustausch an den Temperaturfühlern rascher zum quasi-stationären Gleichgewicht führt. Allerdings ist dann die zu messende Temperaturdifferenz kleiner, so dass man grössere Fremdstoffkonzentrationen benötigt. Die Ausbeute konnte beim Übergang zu einem Teilvakuum von 44 Torr auf mehr als das Doppelte erhöht werden ( $\eta = 0,38$ ), doch streuten dafür die gemessenen Temperaturdifferenzen auch stärker, so dass kein praktischer Vorteil entstand.

Zu den Zahlen der Tabelle ist zu sagen, dass bei den Salzen 1 bis 7 über die Teilchenzahl  $i$  kein Zweifel besteht. Der richtige Wert für  $i$  wurde bei diesen Verbindungen mit einer Abweichung von höchstens  $\pm 0,1$  erhalten. Es scheint also, dass die Salzbulioskopie eher etwas besser arbeitet als die Salzkryoskopie.

Ein anomal hoher Wert für  $i$  wurde beim Mg-Komplex der EDTA gefunden (Substanz 8), was auf teilweiser Dissoziation des Komplexes beruhen könnte, da bei der hohen Konzentration an NaCl  $\text{Mg}^{2+}$  teilweise durch  $\text{Na}^+$  ersetzt wird. Salz 9 ist ein Chrom-Komplex (Hydroxo-erythrochrom(III)-chlorid), der sicher binuclear ist [8], was mit dem gefundenen  $i$ -Wert wiederum bestätigt wird. Das Kobaltsalz 10 ist ein Peroxokomplex, von dem vermutet wurde, dass er binuclear ist [9]. Auch diese Vermutung wird durch die salzebullioskopische Messung bestätigt. Dass für  $i$  ein etwas höherer Wert als 0,5 resultierte, dürfte davon herrühren, dass vom Perchlorat ausgegangen werden musste, welches mit einem Ionentauscher in das Chlorid ver-

wandelt wurde. Es könnte sein, dass dabei etwas Perchlorat zurückblieb, welches als Fremdion in der NaCl-Lösung den scheinbaren  $i$ -Wert erhöht.

Herrn Prof. G. SCHWARZENBACH danke ich bestens für die anregenden Diskussionen und die Hilfe bei der Vorbereitung des Manuskriptes.

#### SUMMARY

The vapor pressure of a saturated salt solution (the salt acting as inert electrolyte) is lowered by foreign solutes to an amount which is proportional to the molar concentration of the foreign solute. Any ion not contained in the inert electrolyte is acting as a foreign solute. Basing on that effect, a new method for the determination of the relative weights of ions has been developed and the principle of HILL was applied thereby. Sodium chloride acted as an inert electrolyte. The method has been applied to a number of different salts (foreign solute) with good success.

Laboratorium für Anorganische Chemie  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] B. MAGYAR & G. SCHWARZENBACH, *Helv.* **48**, 1249 (1965).
- [2] G. SCATCHARD, *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 2315 (1946).
- [3] R. S. TOBIAS, *J. inorg. nucl. Chemistry* **19**, 348 (1961).
- [4] A. V. HILL, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **127**, 9 (1930).
- [5] W. SIMON & C. TOMLINSON, *Chimia* **14**, 301 (1960).
- [6] R. MÜLLER & H. J. STOLTEN, *Analyt. Chemistry* **25**, 1103 (1953).
- [7] W. I. HIGUCHI & M. A. SCHWARTZ, *J. physic. Chemistry* **63**, 996 (1959); B. R. Y. IYENGAR, *J. scient. industr. Research India* **13 B**, 73 (1954).
- [8] G. SCHWARZENBACH & B. MAGYAR, *Helv.* **45**, 1429 (1962).
- [9] F. P. EMMENEGGER, *Diss. ETH, Zürich* 1963.

---

### 139. Über den Druckverlust strömender Gase in Schüttschichten bei erhöhtem Druck

von B. Böhlen, H. U. Bürki und A. Guyer

(29. V. 65)

Die experimentelle Bestimmung und Berechnung des Druckverlustes strömender Gase in Schüttschichten ist in den grundlegenden Studien von LEVA [1] und ERGUN [2] sowie in verschiedenen anderen Veröffentlichungen behandelt worden. Eingehende Untersuchungen wurden bisher jedoch nur bei Normaldruck durchgeführt. Mit der Entwicklung zahlreicher industrieller Druckprozesse hat indessen auch die Kenntnis der Strömungsverhältnisse von Gasen unter erhöhtem Druck praktische Bedeutung für die Dimensionierung entsprechender Anlagen erlangt. Mit dem Ziel, diese bestehenden Lücken zu schliessen, wurden für mehrere Schüttgüter Untersuchungen über den Druckverlust strömender komprimierter Gase durchgeführt. Die Messergebnisse wurden unter Berücksichtigung der massgeblichen Einflussgrößen nach verschiedenen Gesichtspunkten ausgewertet.