

Chimia 47 (1993) 429–433
 © Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
 ISSN 0009-4293

Dreiphasendampfensiometrie (Salzbullioskopie IV): Neue Apparatur und Anwendung

Balazs Magyar*

Abstract. A new apparatus for measuring the steady-state temperature difference between two saturated solutions of the inert salt, one of them containing a foreign substance, is described. The three phases are, the vapour of the solvent, a saturated solution of a supporting (inert) salt, and the solid phase of the inert salt. The mixtures are kept on the top of temperature sensors and are first separated off from each other and the common atmosphere of the measuring cell using a specially formed lid. After balancing of the Wheatstone bridge, the lid is lifted and the establishing of the temperature difference is recorded using the increasing bridge potential difference ΔU , which is proportional to the total concentration of all foreign species. All dissolved ions and molecules are to be considered as foreign species except the ions of the inert salts. Three Phase Vapour Tensiometry (TPVT) was successfully used to detect binuclear species formed in the titration of diaqua-Cr(III) complexes with ethyltrimethylammonium hydroxide in saturated solution of ethyltrimethylammonium perchlorate. TPVT titrations of lanthanum nitrate with water in acetone saturated with lithium nitrate and tetraethylammonium nitrate, respectively, gave a hydration number of 9 for La(III).

Einleitung

Die Dreiphasendampfensiometrie (DPDT) wurde unter Salzbullioskopie [1] als eine Methode für die Bestimmung von relativen Ionenmassen gelöster Komplexe in die Koordinationschemie eingeführt [2]. Die neue Bezeichnung DPDT beschreibt das physiko-chemische Arbeitsprinzip viel besser. Die drei Phasen sind:
 g: Dampf des Lösungsmittels (flüchtige Komponente 1, meistens H₂O)
 l: Eine gesättigte Inertsalzlösung mit und ohne Fremdstoff (Komponente 2)
 s: Festes Inertsalz (Komponente 3)

Das Referenzsystem (Index o) ohne Fremdstoff hat nach der *Gibb*'schen Phasenregel einen Freiheitsgrad. Bei gegebener Temperatur T_0 bzw. Dampfdruck P_0 ist P_0 bzw. T_0 fixiert. Das Messsystem mit Fremdstoff hat zwei Freiheitsgrade. Wählt man die Konzentration m_2 (Molalität, Mol Fremdstoff/kg H₂O) als freie Variable, so kann die isotherme Dampfdruckerniedrigung $\Delta P = (P_0 - P)$ bei gleicher Tempera-

tur ($T = T_0$) beider Systeme, bzw. die isobare Temperaturerhöhung $\Delta T = (T - T_0)$ bei gleichem Partialdruck ($P = P_0$) der Komponente 1 über beiden Medien, ermittelt werden. Die Messungen von ΔP und ΔT liefern die gleiche Information [3]:

$$v_m = \Delta P m_1 / P_0 m_2 = \Delta T / E m_2 \quad (1)$$

v_m ist die scheinbare Anzahl der gelösten Fremdpartikel pro Zentralion, m_1 die Molalität von H₂O in Wasser (55,5 mol/kg), m_2 die Molalität des Zentralions und E die 'salzbullioskopische' Konstante bei der Zelltemperatur T_0 . Alle freibeweglichen Teilchen sind als Fremtteilchen anzusehen, falls sie nicht im Referenzmedium bereits vorhanden sind. Die wahre Anzahl gelöster Fremdpartikel erhält man durch lineare Extrapolation auf die Fremdstoffkonzentration $m_2 = 0$: $v_0 = v_m(m_2 = 0)$.

$$v_m = v_0 + N m_2 \quad (2)$$

Die theoretische Neigung N^* dieser Geraden beträgt [3]

$$N^* = (v_{23}^2 / 2 v_{32} m_3^0) \quad (3)$$

v_{23} ist die Anzahl der Teilchen, welche die Komponente 2 mit der Komponente 3 gemeinsam hat und v_{32} ist die Anzahl der Teilchen, welche die Komponente 3 mit der Komponente 2 gemeinsam hat. Ist z.B. La(NO₃)₃ die Komponente 2 und KNO₃ die Komponente 3, so sind $v_{23} = 3$ und $v_{32} = 1$. Die Molalität m_3 kann bei kleinen Fremdstoffkonzentrationen der Löslichkeit m_3^0 des Inertsalzes im H₂O gleichgesetzt werden.

Die isotherme Dampfdruckerniedrigung kann mit der isopiestic Methode [4] leicht ermittelt werden. Eine Lösung der Bezugssubstanz und die Lösungen, deren Dampfdrücke ermittelt werden sollen, werden in einer Messzelle solange thermostatiert, bis keine Gewichtsänderung mehr festzustellen ist. Dann sind alle Lösungen isotonisch. Aus der Gewichtsänderung der Lösungen werden die Gleichgewichtskonzentrationen des Komplexions und der Bezugssubstanz berechnet. Dies ermöglicht die Gleichgewichtsdrukke $P(m_2)$ aus Dampfdrucktabellen [5] für Bezugssubstanzen abzulesen und die Berechnung von ΔP bzw. v_m gemäss Gl. 1. Isopiestic Messungen sind sehr zeitraubend [6]. Daher wird die Messung der isobaren Temperaturerhöhung ΔT nach der *Hill*'schen Methode [7] vorgezogen. Diese Methode findet bei der Molmassenbestimmung organischer Verbindungen eine verbreitete Anwendung [8]. Man bringt je einen Tropfen des flüchtigen Lösungsmittels und der Lösung in einer Atmosphäre des Lösungsmittels auf die Spitze der Temperatursensoren (TS: Thermistoren oder Thermolemente). Infolge vermindertem Dampfdruck über dem Lösungstropfen, kondensieren die Lösungsmittelmoleküle an der Oberfläche des Lösungstropfens. Die freiwerdende Kondensationswärme erwärmt den betreffenden Sensor und bewirkt den stationären Temperaturunterschied ΔT_s zwischen den beiden Sensoren. Aus dem gemessenen ΔT_s wird die relative Molmasse berechnet.

Bringt man zwei Proben von gesättigten Lösungen eines Inertelektrolyten mit festem Inertsalz als Bodenkörper (Referenzmedium), deren eine neben dem Inertsalz noch etwas gelöstes Fremdsalz enthält (Messmedium), in die gemeinsame Atmosphäre, deren Dampfdruck demjenigen des Referenzmediums entspricht, so erwärmt sich die Probe mit dem Fremdsalz durch Kondensation von H₂O-Molekülen an der Oberfläche des Messmediums. Ein stationärer Zustand stellt sich dann ein, wenn durch Temperaturerhöhung der Dampfdruckunterschied ausgeglichen wird. Danach wird die Kondensation von H₂O durch die Wärmeabfuhr bestimmt. Diese Kondensation hört nach

*Korrespondenz: Prof. B. Magyar
 Laboratorium für Anorganische Chemie
 Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
 ETH-Zentrum
 CH-8092 Zürich

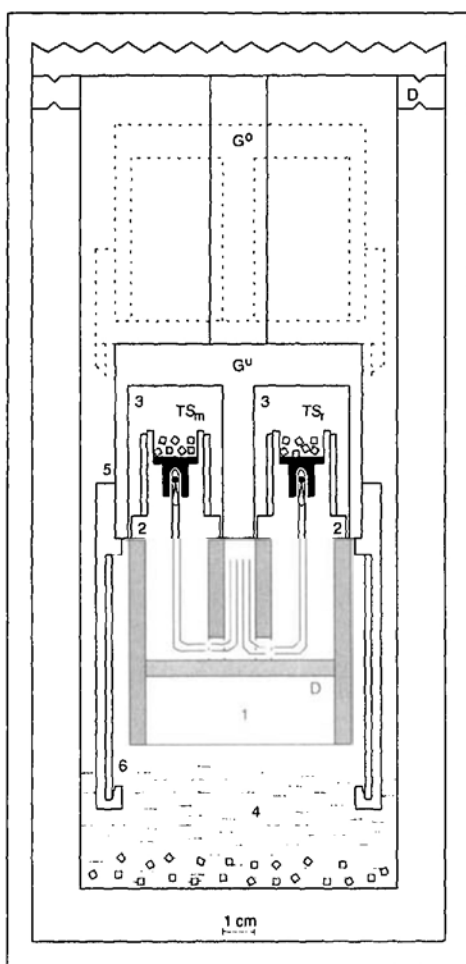


Fig. 1. Messzelle aus rostfreiem Stahl mit Abschlussglocke in unterer bzw. oberer Position (G^u bzw. G^o) und Teflon-Dichtungen (D) für dreiphasensensimetrische Messungen. 1) Zylindrische Plattform, 2) Teflon-Sockel zur Befestigung der Temperatursensoren (TS), 3) mit Inertsalz imprägniertes Glasphaserpapier, 4) gesättigte Inertsalzlösung mit festem Inertsalz, 5) Befeuchtungszylinder, 6) Glasphaserpapier (mit festem Inertsalz imprägniert).

dem Erreichen des stationären Zustandes nicht auf, da die Versuche nicht unter adiabatischen Verhältnissen ausgeführt werden.

Die Messung des stationären Temperaturunterschiedes ΔT_s erfolgt mit zwei Temperatursensoren (TS), welche vom Referenzmedium bzw. Messmedium umgeben sind (Fig. 1). Die in die Temperatursensoren eingebauten Thermistoren (oxidische Halbleiterperlen mit grossen negativen Temperaturkoeffizienten ihres elektrischen Widerstandes R : $\alpha = 100(\Delta R/\Delta T)/R = ca. 4\%$) ermöglichen eine genaue Messung von kleinen Temperaturdifferenzen. Die Wheatstone-Brücke, an welcher die Temperatursensoren angeschlossen sind, muss abgeglichen werden. Anfänglich [2][6] wurden die Sensoren mit Quecksilber in Berührung gebracht. Diese Technik hat den Nachteil, dass die Kondensation von H_2O am Messmedium auch während des Thermostatierens stattfindet. Dies führt zu einer merklichen Verdünnung dieses Mediums. Zudem muss das Quecksilber in der Messzelle recht häufig gereinigt werden. Bei fortschreitender Verunreinigung der Quecksilberoberfläche wird nämlich die Wärmeübertragung zwischen den Temperatursensoren und dem Quecksilber immer schlechter und der stationäre Temperaturunterschied ΔT_s wird kleiner.

In dieser Arbeit wird nun eine neue Brückenabgleichtechnik beschrieben: die beiden Temperatursensoren mit dem Referenz- bzw. Messmedium werden zuerst mit einer Glocke (Fig. 1) voneinander sowie von der gemeinsamen Zellenatmo-

sphäre abgetrennt und die Wheatstone-Brücke abgeglichen (Stellung G^u). In dieser Stellung der Glocke erfolgt keine Kondensation von H_2O an der Oberfläche des Messmediums. Die beiden Sensoren nehmen daher die gleiche Zelltemperatur T_0 an. Anschliessend wird die Glocke gehoben (Stellung G^o). Nun beginnt die Kondensation von H_2O und damit die Einstellung des stationären Temperaturunterschiedes ΔT_s (Fig. 2). ΔT_s kann aus der Änderung des Messwiderstandes ΔR_m der Wheatstone-Brücke in Kenntnis des Temperaturkoeffizienten des Messensors berechnet werden. Der Apparat kann vorzugsweise mit Bezugssubstanzen direkt in Molalität oder Fremdteilchenzahl kalibriert werden.

Resultate und Diskussion

Bildung binuclearer Chromkomplexe

Bei der Titration von *cis*-Diaquabis(2,2'-dipyridyl)-chrom(III)-nitrat mit $Ba(OH)_2$ in gesättigter $Ba(NO_3)_2$ -Lösung wurde die Bildung eines binuclearen Komplexes mit der DPDT nachgewiesen [9]. In dieser Arbeit wird nun gezeigt, dass diese Reaktion nicht auf den obengenannten Komplex beschränkt ist. In einer Messreihe wurde *cis*- $[Cr(en)_2(H_2O)_2](ClO_4)_3$ mit $(Me_3EtN)OH$ titriert [10]. Das Perchlorat des Diaquakomplexes lässt sich nicht isolieren [11]. Die Substanz wurde deshalb ausgehend von *cis*-Dichlorobis(ethylendiamin)chrom(III)-chlorid durch Umsetzung mit $AgClO_4$ nur in Lösung hergestellt [12]. Das Komplexsalz *cis*- $[Cr(en)_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$ erhielt man aus $CrCl_3 \cdot 6 H_2O$ durch Auflösen im Dimethylformamid (DMF) und Abdampfen von DMF bis zur Hälfte sowie durch Zutropfen von Ethylendiamin [13].

Die Lösung von *cis*- $[Cr(en)_2(H_2O)_2](ClO_4)_3$ und die Base $(Me_3EtN)OH$ sowie H_2O wurden so gemischt, dass die Totalkonzentration an Chrom immer *ca.* 0,35 mol/kg H_2O betrug und das Verhältnis q von der zugegebenen Base zu Chrom zwischen 0 und 2 variierte. In Fig. 3 wurde die scheinbare Teilchenzahl v_m gegen den Titrationsgrad $q (= [OH]_{tot}/[Cr]_t)$ aufgetragen. Die scheinbare Teilchenzahl beträgt 1,56 bei $q = 0$ und nimmt bei Zugabe von der Base ab. Die Kurve v_m vs. q erreicht bei *ca.* 1,2 equiv. Base pro Cr ein Minimum. Die Abnahme beträgt rund 40%. In diesem Punkt liegt eine max. Anzahl von Dimeren $[(en)_2Cr(H_3O_2)_2Cr(en)_2]^{4+}$ vor. Bei weiterer Zugabe von Base nimmt die scheinbare Teilchenzahl wieder zu, und es bildet sich der monomere, zweifach deprotonierte Komplex *cis*- $[Cr(en)_2(OH)_2]^+$. Es lässt sich somit das folgende Reaktionsschema postulieren:

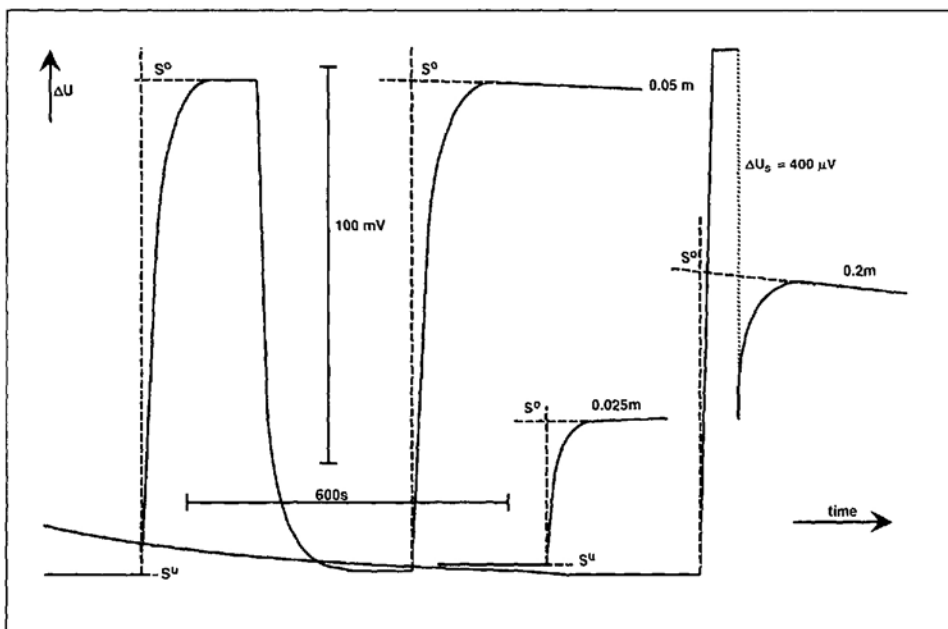
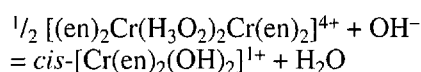
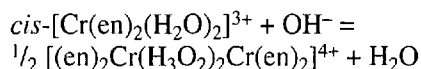


Fig. 2. Einstellung des stationären Gleichgewichtes. Das Signal S^u bzw. S^o wird bei der unteren bzw. oberen Position der Glocke registriert. Aus der Differenz ($S^o - S^u$) der auf den Zeitpunkt des Hochziehens der Glocke (Positionsänderung $G^u \rightarrow G^o$) extrapolierten Signalhöhen wird die Potentialdifferenz ΔU berechnet. Bei Fremdteilchenmolalitäten $v_m m_2$ über 0,05 mol/kg muss ΔU an der Wheatstone-Brücke in Stufen unterdrückt werden, z. B. um $\Delta U_s = 400 \mu V$.



Der Endpunkt der Titration des ersten koordinierten H₂O kann als Schnittpunkt der Regressionsgeraden, welche die ersten und letzten vier (v_m, q)-Wertepaare repräsentieren, bestimmt werden.

$$y_1 = a_1 + b_1q = 1.573 - 0.8064q \text{ für } q = 0 - 0.719$$

$$y_2 = a_2 + b_2q = 0.2914 - 0.4665q \text{ für } q = 1.267 - 1.867$$

$$q_1 = q_2 = q_e = (a_2 - a_1) / (b_1 - b_2) = 1.007.$$

Der Äquivalenzpunkt q_e liegt also genau bei dem Idealwert von 1. Die Deprotonierung verläuft demnach stöchiometrisch. Für die Tatsache, dass die scheinbare Teilchenzahl nach dem Erreichen des Minimums bei 1,2 equiv. Base bei der weiteren Titration langsamer zunimmt als sie zuvor abgenommen hat, gibt es eine einfache Erklärung. Die theoretische Neigung der Gerade v_m vs. m₂ ist proportional dem Quadrat v₂₃² der Anzahl der Ionen, welche das Fremdsalz mit dem Inertsalz gemeinsam hat (s. Gl. 3). In diesem Fremdsalz/Inertsalz-System beträgt v₂₃ 3 bzw. 1 für das Diaquaion bzw. Dihydroxoion. Der Betrag |b₁/b₂| des Verhältnisses der experimentell bestimmten Neigungen ist jedoch nur 1,73 und somit viel kleiner als der hypothetische Wert von 9, den man für ideales Verhalten des Systems erwarten würde. Ein ideales Verhalten würde nur dann vorliegen, wenn die Aktivitäten und die Konzentrationen der Komplexe zahlenmässig gleich wären. Das ist meistens nicht der Fall. Allerdings beeinträchtigt diese Tatsache die Anwendbarkeit der DPDT nicht, solange die Aktivitäten konstant sind, was durch die Anwesenheit des festen Inertsalzes gewährleistet wird.

Untersuchung der Solvation von La(III)

Eine wichtige Frage bei der Untersuchung der Solvation von Metallionen lautet: wieviele Solvatmoleküle sind an das Metallzentrum gebunden? Diese Frage versuchte man im Fall von La(III) durch Titration von La(NO₃)₃ mit H₂O in Aceton zu lösen. Das wasserfreie Lanthannitrat wurde durch Trocknen von fein zermalenem La(NO₃)₃ · 6 H₂O bei (200 ± 3)° (Temperatur des Heizbades) und 7 Pa (Druck an Rotationsölpumpe) hergestellt [14].

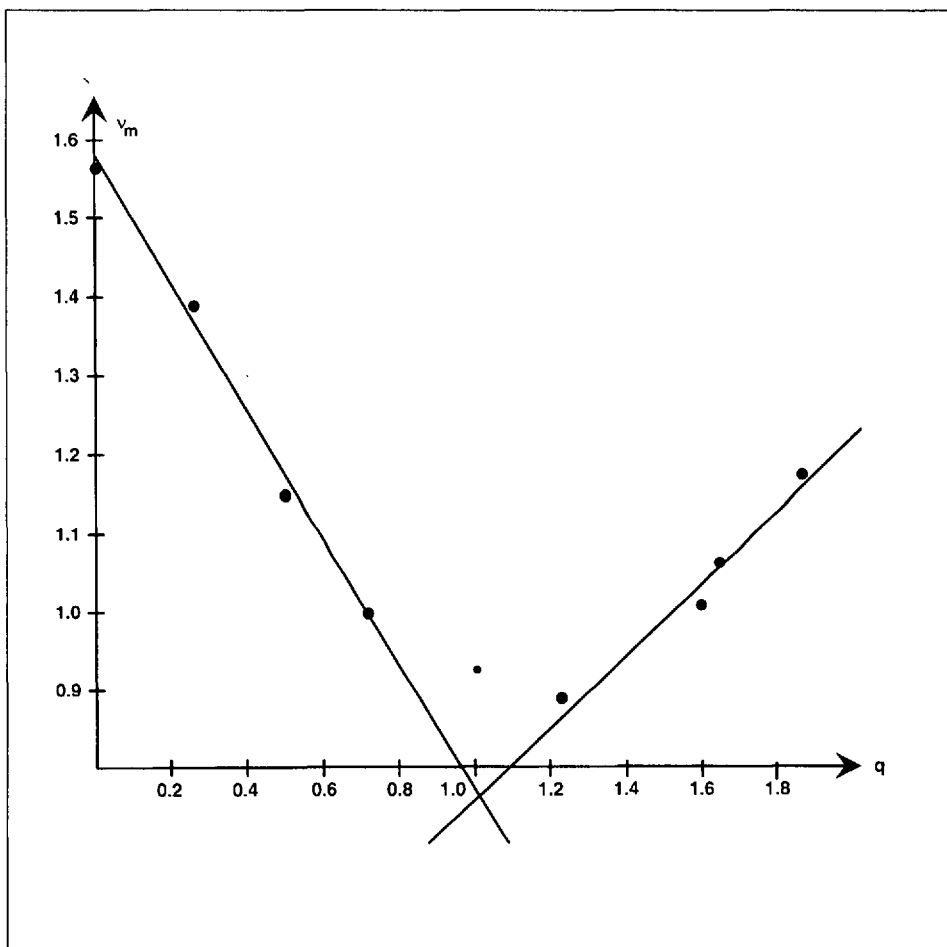


Fig. 3. Titration von cis-[Cr(en)₂(H₂O)₂](ClO₄)₃ mit der Base (Me₃EtN)OH in Gegenwart von (Me₃EtN)ClO₄ als Inertsalz. Die scheinbare Teilchenzahl v_m wurde gegen den Titrationsgrad q (= [OH]_{zu}/[Cr]_t) aufgetragen.

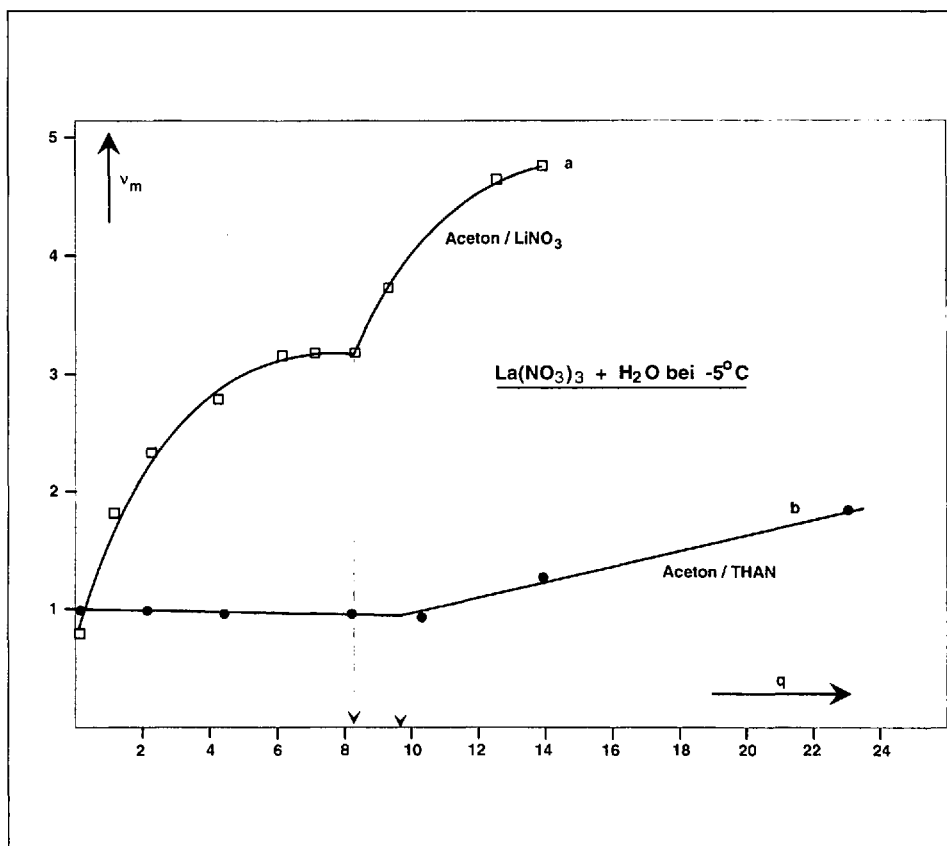


Fig. 4. Dreiphasentensiomtrische Titration von La(NO₃)₃ in Aceton mit H₂O in Gegenwart von LiNO₃ (a) bzw. Tetraheptylammoniumnitrat (THAN, b) als Inertsalz. Die scheinbare Teilchenzahl v_m wurde gegen den Titrationsgrad q (= [H₂O]_{zu}/[La]_t) aufgetragen.

Damit die Gasphase weitgehend aus Molekülen der Komponente 1 (Aceton) bestand, musste die Flüchtigkeit des Fremdstoffes (H_2O) durch Erniedrigung der Zellentemperatur auf -5° herabgesetzt werden. Das Kühlwasser des Vorthermostates wurde nicht mehr durch die Kühlflüssigkeit des Kühlthermostates geleitet (s. *Experimentelles*), sondern nur durch den Wärmeaustauscher der *Wheatstone*-Brücke. Zudem wurde bei geöffneter Messzelle der Befeuchtungszylinder durch Anblasen von warmer Luft schnell auf Zimmertemperatur gebracht und die Reinigung und Neufüllung der Sensoren unter N_2 durchgeführt, damit möglichst wenig H_2O in die Messzelle eindringen konnte.

Es wurden 'wasserfreie' Salze und Aceton verwendet [14]. Allerdings wurde mit den verwendeten Chemikalien eine nicht vernachlässigbare Menge H_2O in das Dreiphasensystem gebracht. Darum wurde dieses Restwasser in allen Chemikalien mit *Karl-Fischer*-Titrations bestimmt und das ins Dreiphasensystem eingebrachte H_2O berücksichtigt. Das Molverhältnis $m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{La})$ betrug: $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 0,09, Aceton 2,20 und LiNO_3 1,27. Von diesen Beiträgen muss jedoch nur derjenige von $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ berücksichtigt werden, da in das Referenzsystem die gleiche Menge von H_2O mit der Komponente 1 (Aceton) und dem Inertsalz eingebracht wurden. Dieses ergibt eine Kompensation der Wärmezuführen an beiden Temperatursensoren und somit keinen Beitrag zum stationären Temperaturunterschied ΔT_s .

Die Abhängigkeit der Fremdteilchenzahl v_m vom Titrationsgrad q ($= [\text{H}_2\text{O}]/[\text{La}]_0$) ist in *Fig. 4* dargestellt (s. Kurve a). Das erste Wertepaar wurde ohne zugesetztes H_2O ermittelt. Der Titrationsgrad beträgt 0,09. Bei Zugabe von H_2O nimmt v_m kontinuierlich zu. Diese Zunahme trat auf, da $\text{La}(\text{III})$ zwar H_2O bindet, gleichzeitig aber koordiniertes NO_3^- frei wird. Eine konstante Aktivität von Nitrat wird leider durch das gewählte Inertsalz (LiNO_3) nicht gewährleistet, da es assoziiert vorliegt. Somit erscheinen die freiwerdenden Nitrationen als Fremdteilchen. Ebullioskopische Messungen weisen auch auf eine beträchtliche Assoziation von Lithiumnitrat beim Siedepunkt von Aceton hin [15]. Bei einem Titrationsgrad von 8,4 ist die Hydrathülle von $\text{La}(\text{III})$ offenbar aufgefüllt und auch die zugegebene H_2O -Moleküle erscheinen als Fremdteilchen, so dass v_m wieder schneller ansteigt.

Es hat sich erwiesen, dass Tetraheptylammoniumnitrat (THAN) ein geeigneteres Inertsalz als LiNO_3 ist. THAN wurde durch Umsetzen des im Handel erhältlichen Tetraheptylammoniumbromides mit AgNO_3 synthetisiert. Bei der Titration

wurden folgende Restwasser-Mengen $m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{La})$ ins Dreiphasensystem gebracht: $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 0,09, Aceton 1,82 und THAN 1,27. Die erste scheinbare Fremdteilchenzahl $v_m = 1,01$ konnte somit bei dem Titrationsgrad $q = 0,09$ bestimmt werden, da das mit Aceton und THAN eingebrachte H_2O nach obenstehenden Begründung vernachlässigt werden kann. Bei der H_2O -Zugabe bis $q = ca. 9$ dürften Aquanitrato- $\text{La}(\text{III})$ -Komplexe $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{9-2x}(\text{NO}_3)_x$ vorliegen, da die scheinbare Fremdteilchenzahl v_m von *ca.* 1,0 durch die Messung erhalten wird und somit keine freibeweglichen H_2O -Moleküle angezeigt werden (s. Kurve b in *Fig. 4*). Es wird angenommen, dass das Nitration zwei Koordinationsstellen besetzt, wie dies mit *Fourier*-Transformations-IR-Spektroskopie und Spektrofluorimetrie gezeigt worden ist [16]. Die v_m -Werte zeigen bis $q = 10,3$ eher eine kleine Abnahme. Dieser Befund beweist eindeutig, dass THAN im Aceton dissoziiert vorliegt, und somit die Aktivität des Nitrates konstant hält. Die aus dem Komplex $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3$ freiwerdenden Nitrationen erscheinen also nicht als Fremdionen. Bei weiterer H_2O -Zugabe ($q > 10,3$) treten die zugefügten H_2O -Moleküle nicht mehr in die Hydrathülle von $\text{La}(\text{III})$ ein und sie erscheinen als Fremdteilchen. Die Anzahl H_2O -Moleküle pro $\text{La}(\text{III})$ erhält man als q -Wert aus dem Schnittpunkt von beiden Geraden ($q = 9,8$, s. Kurve b in *Fig. 4*).

Die Knickpunkte der beiden Titrationskurven a und b in *Fig. 4* ergeben einen Durchschnitt von 9,1 für die Anzahl der Moleküle in der Hydrathülle von $\text{La}(\text{III})$ in Aceton. Eine Hydrationszahl von 9 wird durch die Tatsache gestützt, dass hydratisierte Salze von Lanthanoidionen $\text{La}(\text{III})$ mit allen gebräuchlichen Anionen häufig – doch keineswegs immer – das Ion $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ enthalten. Untersuchungen mit Kernresonanzmethoden und Röntgenbeugung ergaben eine Koordinationszahl von 8 [17]. Allerdings müssen Hydrationszahl und Koordinationszahl nicht unbedingt übereinstimmen, da das $\text{La}(\text{III})$ -Zentrum der Koordinationszahl entsprechende Anzahl H_2O -Moleküle in der ersten und zusätzliche H_2O -Moleküle in der zweiten Koordinationssphäre binden kann.

Die letzteren werden durch DPVT erfasst, nicht aber durch die spektroskopische Methoden.

Experimentelles

Die Messzelle des neuen Apparates ist in *Fig. 1* skizziert. Die beiden Thermistoren (*Philips* Miniatur-Thermometer-Sonde) sind in *Teflon*-Sockeln 2, deren oberer Teil topfförmig angefertigt ist, montiert. Den Boden dieser Töpfe bildet ein Tantalkörper, in welchem die Thermistoren

mit Lötzinn befestigt sind. Dies ergibt einen guten Wärmekontakt zwischen den Medien in den Töpfchen und den Halbleiterperlen der Thermistoren. Die beiden Temperatursensoren (Thermistoren mit Sockeln) TS_m und TS_r sind auf einer Plattform 1 aus rostfreiem Stahl montiert. Um die Wärmeverluste durch Wärmeableitung in den *Teflon*-Sockeln möglichst klein zu halten, werden die Sockel mit Glasfaserpapier 3 umhüllt, welches zuerst mit dem Inertsalz imprägniert wird und für die Messung mit 200 μl Mess- bzw. Referenzlösung benetzt wird. Die Töpfchen werden mit Inertsalz gefüllt und dann mit 100 μl Mess- bzw. Referenzlsg. benetzt. Hierauf wird die Glocke in die untere Position gesenkt (G^u), und die Messzelle bei der gewünschten Zellentemperatur T_0 (üblicherweise 25°) mindestens 1 h thermostatiert. Danach wird die *Wheatstone*-Brücke grob abgeglichen.

Bei Verwendung einer selbstgemachten Brücke mit den beiden Thermistoren im gleichen Stromzweig, mit 110 k Ω Fest- bzw. 100 k Ω Festwiderstand und 10 k Ω Dekadenwiderstand (R_d) im anderen Stromzweig wird R_d nur in Einheiten von 10 Ω bzw. 100 Ω verändert. Zwei weitere Stellen werden vom registrierten Signal S^u berechnet. Die Registrierung von S^u dauert 10–60 min abhängig von seinem Rauschen und von der gewünschten Präzision. Zur Einstellung des stationären Zustandes wird nun die Glocke gehoben (G^o). Das Signal S^o wird 40–60 min registriert und auf die Zeit des Aufziehens der Glocke extrapoliert. Die Änderung des Messwiderstandes beträgt:

$$\Delta R_m = R_m^u - R_m^o = [R_d^u + (S^u - 50)/k_V] - [R_d^o + (S^o - 50)/k_V] \quad (4)$$

In *Gl. 4* bedeutet k_V den Verstärkungsfaktor ($\Omega/\text{Skalenteile}$, Skt) und S das Signal, dessen Nullpunkt am Mikrovoltmeter (*Philips PM 2434*) bei 50 Skt am Schreiber gesetzt wird. Um ein möglichst kleines Rauschen der Signale zu erreichen, ist die *Wheatstone*-Brücke mit dem Mikrovoltmeter zusammen in einem thermostatierten Aluminiumgehäuse untergebracht. Die Stromführung von der Plattform 1 zur Messbrücke erfolgt mit abgeschirmten Kabeln. Diese werden in Stahlrohren geführt, die gleichzeitig zum Positionieren der Glocke dienen. Die Glocke kann ohne Öffnen der Zelle in die beiden Positionen G^u und G^o gebracht werden.

Die ganze Messzelle ist aus rostfreiem Stahl mit *Teflon*-Dichtungen (D) angefertigt und ist von einem Aluminiumzylinder umhüllt, welcher mit einem Umlaufthermostat bei $(25 \pm 0,01^\circ)$ gehalten wird. Um eine gute Langzeitstabilität zu erhalten [8], wird das Kühlwasser dieses Thermostates mit einem zweiten Thermostaten bei $(23 \pm 0,2^\circ)$ gehalten. Damit die Atmosphäre in der Messzelle nach dem Öffnen zur Beladung der Temperatursensoren TS möglichst schnell mit H_2O -Dampf gesättigt wird, ist die gesättigte Inertsalzlösung mit festem Inertsalz (Referenzmedium) in der Messzelle vorhanden. Zusätzlich ist ein Befeuchtungszylinder 5 aus rostfreiem Stahl an der Glocke befestigt. In der Position G^u taucht dieser Befeuchter mit dem imprägnierten Glasfaserpapier 6 in die Inertsalzlösung 4. In Position G^o umgibt dieses Papier die Temperatursensoren und sorgt für den gleichen H_2O -Partialdruck über beiden Medien im Tellerchen der Sensoren TS_m und TS_r .

Die Widerstandsänderung ΔR_{TS} des Temperatursensors TS hängt nicht nur von der stationären Temperaturdifferenz ΔT_s , sondern auch von

der Änderung seiner Leistungsaufnahme ΔW_{TS} ab:

$$\Delta R_{TS} = \alpha_{TS} R_{TS} \Delta T_s + \alpha_{TS} R_{TS} (\Delta W_{TS} / C_{TS}) \quad (5)$$

Die beiden Temperatursensoren TS_m und TS_r haben bei 298,16 K die folgenden Kenndaten:

	Mess-TS	Referenz-TS
Widerstände R_{TS} (Ohm)	119100	118500
Temperaturkoeffizienten α_{TS} (%)	-3,92	-3,92
Wärmeableitkoeffizienten (mW/K)	0,89	0,65

Der Temperaturkoeffizient α_{TS} wurde bei 298,16 K und 303,16 K sowie bei einem konstanten Messstrom von 10 μA ermittelt. Unter diesen Bedingungen ist die Änderung der Leistungsaufnahme ΔW_{TS} der Temperatursensoren vernachlässigbar klein, so dass α_{TS} aus der Gl. 5 unter Vernachlässigung des zweiten Terms berechnet werden konnte. Anschliessend wurden die R_{TS} -Werte bei 298,16 K auch bei einem Messstrom von 100 μA gemessen. Bei der Kombination der Messresultate bei den Messströmen von 10 μA und 100 μA , ist $\Delta T_s = 0$, so dass aus der Gl. 5 mit dem bereits bekannten α_{TS} -Wert auch der Wärmeableitkoeffizient C_{TS} berechnet werden kann.

Da die beiden Temperatursensoren TS_m und TS_r im gleichen Stromzweig der Wheatstone-Brücke angeschlossen sind, beträgt die Erwärmung der Halbleiterperle (Index 'p') des Thermistors gegenüber seiner Umgebung ('u')

$$(T_p - T_u) = \frac{W_{TS}}{C_{TS}} = \frac{U_b / (R_m + R_r)^2 R_{TS}}{C_{TS}} \quad (6)$$

R_m bzw. R_r bezeichnen den Widerstand im Mess- bzw. Referenzzweig der Wheatstone-Brücke. Bei einer Brückenspannung U_b von 3,28 V der verwendeten Trockenbatterien ist die Leistungsaufnahme $W_{TS} = 24,4$ mW, welche einer Erwärmung $(T_p - T_u)$ von 0,027 K entspricht. Sie ist somit doppelt so gross als die höchsten zu messenden, stationären Temperaturunterschiede ΔT_s . Dies stört die Messungen nicht, falls $(T_p - T_u)$ konstant bleibt. Bei der Messung von ΔT_s für eine 1 molale Lösung ($m_2 = 1$ mol/kg) eines Fremdstoffes mit der Fremdstoffkonzentration $v_0 = 1$ betragen die Widerstandsänderungen ΔR_m und ΔR_r je ca. 700 Ω . Dies entspricht einer Änderung der Leistungsaufnahme von 0,15 μW und verursacht eine scheinbare Temperaturänderung $\Delta(T_p - T_u)$ von $1,7 \cdot 10^{-4}$ K, d. h. nur ca. 1% von ΔT_s und kann somit vernachlässigt werden.

Die Messzelle mit dem Aluminiumzylinder kann in den Thermostaten eines Gerätes (Corona 117) für Molmassenbestimmung organischer Moleküle eingesetzt werden. Die Wheatstone-Brücke dieses Gerätes liefert eine Potentialdifferenz ΔU als Messsignal. Beim Abgleich der Brücke wurde der Nullpunkt des Schreibers so gewählt, dass die Potentialdifferenz ΔU für $v_0 m_2 \leq 0,05$ m ohne Nullpunktunterdrückung an der Wheatstone-Brücke registriert werden konnte. Für höhere Fremdionkonzentrationen ($v_0 m_2 > 0,05$ m) musste die Nullpunktunterdrückung in Stufen auf den benötigten Wert ΔU_s geschaltet werden. Der Schreiber wurde in der Apparateinheit Mikrovolt/Skalenteilen ($\mu V/Skt$) kalibriert. Die registrierten Signale wurden auf den Zeitpunkt der Positionsänderung der Glocke ($G^u \rightarrow G^o$) extrapoliert. Aus der Differenz ($S^o - S^u$) der

extrapolierten Signale und aus ΔU_s erhielt man den Messwert (Fig. 2).

$$\Delta U = \Delta U_s + (S^o - S^u) (\mu V/Skt) \quad (7)$$

Die Apparatekonstanten K_R bzw. K_U wurden für Messungen mit KNO_3 bzw. Trimethylethyl-

ammoniumperchlorat (Me_3EtN) ClO_4 als Inertsalz mit NaCl als Kalibriersubstanz ermittelt ($v_2 = 2$). Falls die, bei verschiedenen Molalitäten m_2 , bestimmten K-Werte eine kleine Abhängigkeit von m_2 zeigten, wurden sie auf $m_2 = 0$ linear extrapoliert.

$$K_R = \Delta R / m_2 v_2 \text{ bzw. } K_U = \Delta U / m_2 v_2 \quad (8)$$

Aus dieser Beziehungen erhält man auch die Fremdteilchenzahlen v_m oder die Fremdteilchenmolalität $v_0 m_2$ nach dem Ersatz von v_2 durch v_m .

Die Apparatur wurde von Herrn Walter Lussi angefertigt.

Eingegangen am 8. April 1993

[1] Salzbullioskopie wurde nach einem Vorschlag von Prof. Dr. G. Schwarzenbach, den er einen Tag vor seinem Hinschied am 20.5.1978 gemacht hatte, durch Drei-Phasen-Dampftensiometrie ersetzt.
 [2] B. Magyar, *Helv. Chim. Acta* **1965**, *48*, 1259.
 [3] B. Magyar, *Struct. Bond.* **1973**, *14*, 124.
 [4] W.R. Bousfield, *Trans. Faraday Soc.* **1918**, *13*, 401.
 [5] R.A. Robinson, R.H. Stokes, 'Electrolyte Solutions', Butterworths, London, 1965.
 [6] B. Magyar, Habilitationsschrift, ETH-Zürich, 1972.
 [7] A.V. Hill, *Proc. R. Soc. London [Ser.] A* **1930**, *127*, 9.
 [8] R.E. Dohner, A.H. Wachter, W. Simon, *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 2193.
 [9] M. Ardon, B. Magyar, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3359.
 [10] P. Richner, Diplomarbeit ETHZ, SS 1984.
 [11] H.L. Schläfer, O. Kling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *287*, 296.
 [12] Inorganic Syntheses, Vol. XVIII, S. 84.
 [13] E. Pedersen, *Acta. Chem. Scand.* **1970**, *24*, 3362.
 [14] J. Luster, Diplomarbeit ETHZ, WS 1984/85.
 [15] H.C. Jones, E.G. Mahin, *Z. Phys. Chem.* **1969**, *69*, 405f.
 [16] J.-C.G. Bünzli, M.M. Vuckovic, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *73*, 53.
 [17] L.S. Smith Jr., D.C. Mc Cain, D.L. Wertz, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5125.