

Mitteilungen aus dem Institut für Radium- forschung.

XXXIII.

Die Löslichkeit der Ra-Emanation in Wasser in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur

von

Martin Kofler.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 31. Oktober 1912.)

Eine Untersuchung¹ über den Einfluß der Konzentration wässriger Salzlösungen ($\text{Pb}[\text{NO}_3]_2$, HgCl_2 , AgNO_3 , ZnSO_4 , CuSO_4 , KMnO_4 , FeSO_4 , KCl , NaCl , NH_4Cl , K_4FeCy_6 , $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) auf ihr Absorptionsvermögen für Ra-Emanation ergab das Resultat, daß das Absorptionsvermögen durch Salzzusatz verringert wird. Die graphische Darstellung dieser Abhängigkeit in Cartesischen Koordinaten (Absorptionsvermögen-Ordinate, spezifisches Gewicht-Abszisse) führt zu Kurven, welche in erster Annäherung das Gesetz einer e -Potenz befolgen. Die Neigung der Kurven gegen die Abszissenachse, d. h. die Abnahme des Absorptionsvermögens, die einer bestimmten, für alle Lösungen gleichen Änderung des spezifischen Gewichtes entspricht, ist für verschiedene Salze verschieden, im allgemeinen gilt die Regel: Die Löslichkeitsverminderung bei wachsender Konzentration des Salzes ist um so geringer, je größer das Molekulargewicht des gelösten Salzes ist. Äquimolekulare Lösungen haben angenähert gleiches Absorptionsvermögen.

¹ Phys. Zeitschrift, 1908, p. 6 ff.

Mit dieser Regel nicht im Einklange und daher besonders bemerkenswert ist das Verhalten des Rohrzuckers. An Stelle der für die übrigen Salze gekrümmten Löslichkeitskurve tritt hier eine Gerade.

P. Steiner¹ hat die Löslichkeit des Wasserstoffes in wässrigen Salzlösungen untersucht und zufällig einige Salze mit aufgenommen, welche auch für meine Untersuchungen dienten. Vergleicht man die Ergebnisse für Wasserstoff und Ra-Emanation, so fällt zunächst die vollkommene Übereinstimmung des oben genannten Kurventypus auf und daneben noch besonders der Umstand, daß die Rohrzuckerlösung auch gegenüber dem Wasserstoff eine ausgesprochene Ausnahmestellung einnimmt. Ordnet man die verschiedenen Salze nach der Größe ihres Molekulargewichtes, so zeigt sich auch hier die Regel: »Kleines Molekulargewicht — geringe Absorption« ziemlich gut erfüllt. Die chlorreichen Verbindungen CaCl_2 , AlCl_3 weisen eine Verschiebung im Sinne einer Vergrößerung des Molekulargewichtes auf.

Wichtig ist das ziemlich analoge Verhalten von Ra-Emanation und Wasserstoff, also von Emanation und einem schwerlöslichen Gase, es kann hierin ein neuer Beleg für den gasartigen Charakter der Emanation erblickt werden. In gewisser Hinsicht scheinen bei der Emanation manche Gesetzmäßigkeiten sogar deutlicher zum Ausdrucke gebracht, vielleicht auch deshalb, weil durch das empfindliche elektrische Meßverfahren eine genauere quantitative Bestimmung der absorbierten Gasmenge ermöglicht ist als durch die gewöhnlich verwendete volumetrische Methode. Die Anschauung, daß die Ra-Emanation sich infolge ihrer hochgradigen Verdünnung und chemischen Inaktivität zum Studium des Lösungsvorganges überhaupt vielleicht besser eigne als ein anderes Gas, läßt es wünschenswert erscheinen, die Absorptionsmessungen innerhalb der Salzlösungen noch bedeutend zu erweitern.

Die nachstehend mitgeteilte Untersuchung bezieht sich auf destilliertes Wasser und bezweckt in erster Linie, den Lösungsvorgang innerhalb eines größeren Temperaturintervalles, als

¹ Ann. d. Phys. u. Chem. Neue Folge Bd. 52, 1894, p. 275 ff.

dies bisher für Emanation geschehen ist, zu verfolgen. Der Temperaturkoeffizient für höhere Temperaturen bietet deshalb großes Interesse, weil für Wasserstoff und Helium die Löslichkeitskurve mit steigender Temperatur ein Minimum durchläuft, während für andere Gase ein derartiges Verhalten nicht nachgewiesen ist.

Meßverfahren.

Unter »Löslichkeit der Ra-Emanation in einer Flüssigkeit bei der Temperatur t « verstehen wir das Verhältnis der Emanationskonzentration in der flüssigen Phase zu der Konzentration in der gasförmigen Phase nach Eintritt des Absorptionsgleichgewichtes bei der Temperatur t .

Wir bringen in ein Schüttelgefäß (Fig. 1) vom Volumen V eine mit Emanation beschickte Flüssigkeitsmenge v und stellen durch kräftiges Schütteln das Absorptionsgleichgewicht her, trennen möglichst rasch und unter sorgfältigem Vermeiden von Luftblasen die beiden Phasen und bestimmen den Emanationsgehalt von Luft und Flüssigkeit. Die Löslichkeit der Emanation in der Flüssigkeit ist dann durch den Ausdruck

$$\alpha = \frac{V-v}{v} \cdot \frac{E'}{E}$$

gegeben, worin E die gesamte in der Luft enthaltene Emanationsmenge, E' jene der Flüssigkeit bedeutet. Es ist also neben der genauen Volumsmessung (V, v) nur die Kenntnis des Verhältnisses $\frac{E'}{E}$ nötig. Letzteres wurde nach der α -Strahlen-Zirkulationsmethode (Mache) bestimmt. Es standen zwei annähernd gleiche Meßräume (Aluminiumblatt-Elektroskope von Günther und Tegetmeyer, Elektroskoptische mit drei symmetrisch angeordneten Messingstäben nach Schweidler versehen, die zur Aufladung verwendete Magnetnadel zur Vermeidung von Kapazitätsänderungen in zwangsweisem Kontakte mit einem auf der Bodenplatte festgelöteten, also geerdeten Metallstifte) zur Verfügung, so daß man annehmen durfte, die Bildung der induzierten Aktivität erfolge in beiden in großer Annäherung nach demselben Gesetze. Wurden beide Meßräume

hintereinander geschaltet, eine beliebige Emanationsmenge mittels Gasgebläse gleichmäßig zwischen ihnen verteilt und nach Eintritt des Gleichgewichtes zwischen Emanation und induzierter Aktivität in beiden der Voltabfall pro Minute gemessen, so konnte hieraus ein Reduktionsfaktor abgeleitet

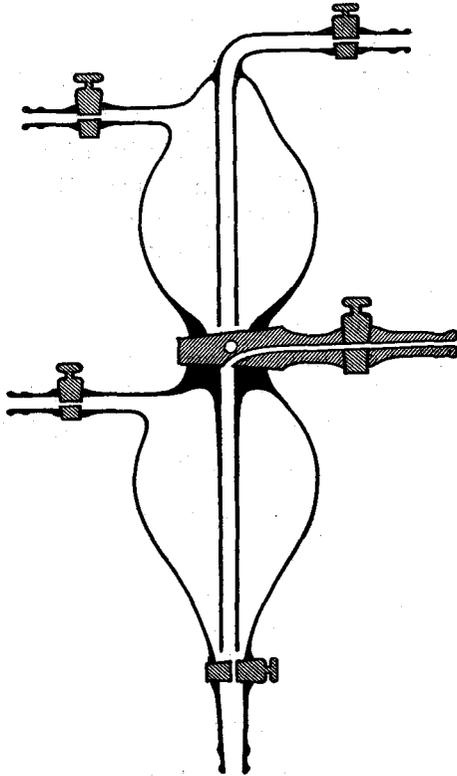


Fig. 1.

werden, der auf geringe Volumunterschiede der Meßglocken und nicht vollkommen gleiche Ausbildung der induzierten Aktivität Rücksicht nimmt. Bedeuten C , R , V , E beziehungsweise Kapazität, Volumen, Voltabfall pro Minute und Emanationsmenge pro Kubikzentimeter, so ist $R \cdot E (1 + a)$ proportional dem gemessenen elektrischen Strome $C \cdot V$. Hierin bezieht sich a auf die induzierte Aktivität. Analoges gilt für den zweiten

Meßraum und, da E in beiden Fällen dieselbe Größe hat, besteht die Beziehung

$$\frac{R(1+a)}{R'(1+a')} = \frac{C \cdot V}{C' \cdot V'}$$

Derart sind die beiden Aktivitätsmessungen nach Eintritt des Gleichgewichtes direkt vergleichbar und können als Maß für die Emanation gelten, ohne daß die induzierte Aktivität berücksichtigt zu werden braucht.

Beim Versuche wurde folgendermaßen vorgegangen. Nachdem die Flüssigkeit (500 cm^3) im Schüttelgefäße (650 cm^3) mittels hindurchgepreßter emanationshaltiger Luft aktiviert worden, wurde dieselbe im Wasserbade von bekannter Temperatur durch mindestens 10 Minuten geschüttelt und von der gasförmigen Phase durch Abfließenlassen getrennt. Jede der beiden Phasen wurde an ihren Meßraum angeschlossen und die Luft mittels Gebläse im Kreise getrieben. Im Falle der flüssigen Phase wurde der Luftstrom durch 20 Minuten, im Falle der gasförmigen durch 5 Minuten unterhalten. Die Aktivitätsmessungen erfolgten frühestens $2\frac{1}{2}$ bis 3 Stunden nach Einführung der Emanation, und zwar in der Weise, daß die Zeit für denselben Potentialabfall (immer zwischen denselben Skalenteilen $\frac{16}{10}$ und gleichzeitig $\frac{15}{10}$) bestimmt wurde. Die natürliche Zerstreung wurde jedesmal zu Beginn des Versuches gemessen, das Elektroskop stets positiv geladen. Hinsichtlich der erreichten Genauigkeit möge bemerkt werden:

Die Aktivitäten zeigten während der Messung geringe Schwankungen im Sinne einer Abnahme, wahrscheinlich infolge der von Mache angegebenen Umlagerung der induzierten Aktivität. Es wurden 4 bis 10 Messungen zum Mittel vereinigt. Die geringen Änderungen der natürlichen Zerstreung vom Momente der Einführung der Emanation bis zum Augenblicke der Messung konnten nicht berücksichtigt werden. Von größerem Einflusse waren Ungenauigkeiten in der Volumsbestimmung. Bei höheren Temperaturen lockerten sich infolge des Überdruckes öfters die Glasstöpsel des Schüttelgefäßes und wurde Flüssigkeit ausgepreßt. Das Flüssigkeitsvolumen wurde stets nach Beendigung des Quirlprozesses nochmals gemessen und

auch der kleine Überfüllungsverlust (1 bis 2 cm^3), der bei der Gasphase zurückblieb, korrigiert. Die mitgeteilten Temperaturen sind im allgemeinen auf $1^\circ C$. genau, oberhalb 40° betragen die Temperaturschwankungen während des Schüttelns im Maximum $5^\circ C$., angegeben sind Mittelwerte.

Die Versuchsschwierigkeiten steigerten sich sowohl bei tiefen Temperaturen infolge der schwierigen Trennung der beiden Phasen als auch bei hohen Temperaturen, weil das Schüttelgefäß stets gefährdet ist. Die mitgeteilten Löslichkeitswerte sind durchwegs Einzelwerte, nicht Mittelwerte, wurden aber nicht in der angeführten Reihenfolge gewonnen, sondern die Auswahl der Temperatur dem Zufalle überlassen. Der regelmäßige Kurvenverlauf kann also in gewissem Sinne als Maßstab für die erreichte Meßgenauigkeit dienen.

Meßresultate.

Temperatur $^\circ C$.	Löslichkeit α	Temperatur $^\circ C$.	Löslichkeit α
0.5	0.526	60	0.127
17.5	0.283	74	0.112
35	0.185	79	0.111
41	0.161	82	0.111
51	0.138	91	0.108

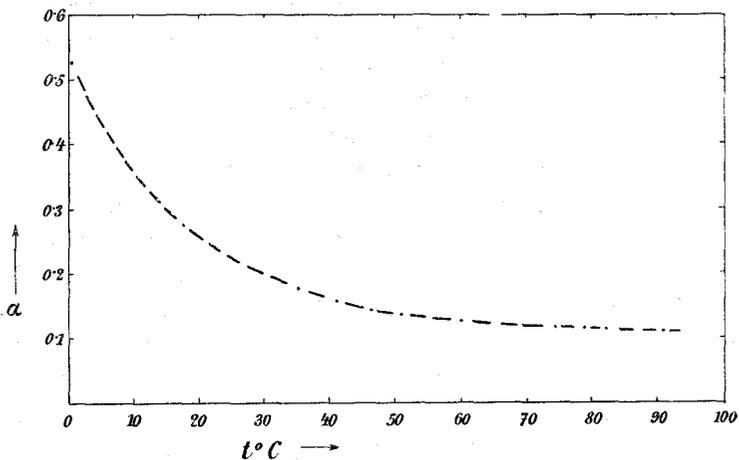


Fig. 2.

Die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur stetig ab. Wie bei den übrigen Gasen ist die Temperatur größter Löslichkeit zugleich auch die Temperatur größter Löslichkeitsänderung, d. h. auch der Temperaturkoeffizient nimmt mit steigender Temperatur ab. Nachstehende Tabelle enthält für eine größere Anzahl von Gasen und Dämpfen die prozentische Änderung der Löslichkeit in Wasser zwischen 0° und 18° C., *m* bedeutet das Molekulargewicht des Gases.

Wasserstoff	$\frac{\alpha_0 - \alpha_{18}}{\alpha_0} = 0.14$	<i>m</i> = 2
Helium	0.07	4
Methan	0.38	16
Ammoniak	0.43	17
Acetylen	0.38	26
Stickstoff	0.32	28
Kohlenoxyd	0.32	28
Äthylen	0.43	28
Luft	0.33	(29)
Stickoxyd	0.34	30
Äthan	0.49	30
Sauerstoff	0.34	32
Schwefelwasserstoff	0.40	34
Chlorwasserstoff . . .	0.12	37
Argon	0.33	40
Propylen	0.50	42
Kohlensäure	0.46	44
Stickoxydul	0.49	44
Kohlenoxysulfid . . .	0.59	60
Schwefeldioxyd . . .	0.47	64
Chlor	0.51	71
Bromdampf	0.61	160
Ra-Emanation	0.49	(222)

Die prozentische Änderung der Löslichkeit wächst mit dem Molekulargewichte des gelösten Gases. Der für Ra-Emanation erhaltene Temperaturkoeffizient ist von gleicher Größenordnung

wie jener der übrigen Gase. Infolge der ungleichen Genauigkeit, mit der die Absorptionsmessungen für die verschiedenen Gase durchgeführt wurden, kann die sehr wahrscheinlich bestehende Beziehung zwischen Löslichkeit und Molekulargewicht nicht näher angegeben werden.

Ein Minimum der Löslichkeit, wie dies für Helium und Wasserstoff gefunden wurde, konnte für Ra-Emanation nicht nachgewiesen werden. Bei Temperaturen oberhalb 70° C. sind aber die Löslichkeitsschwankungen äußerst gering, so daß die Löslichkeit innerhalb der Versuchsfehler als konstant gelten kann. Es möge noch besonders vermerkt werden, daß auch für Wasserstoff nicht alle Messungen ein deutliches Minimum ergaben.

L. W. Winkler¹ kam auf empirischem Wege zu dem Resultate, daß die Veränderlichkeit der inneren Reibung des Wassers mit der Temperatur als eigentliche Ursache der Löslichkeitsabnahme bei steigender Temperatur anzusehen sei. Stellt man den bezüglichen Zusammenhang zwischen Reibung, beziehungsweise Absorptionsvermögen und Temperatur graphisch dar, so ist auch der übereinstimmende Kurvenverlauf höchst auffällig, doch ist es nicht ohne weiteres verständlich, wie dieser Zusammenhang zu denken wäre. Solange chemische Wirkungen ausgeschlossen werden, sollte meiner Ansicht nach eine derart ausgesprochene Beziehung auch dann sich klar zeigen, wenn man verschiedene Lösungsmittel hinsichtlich ihres Absorptionsvermögens für dasselbe Gas prüft. Ziehen wir z. B. die bezüglichen Messungen heran, die von E. Ramstedt² für Ra-Emanation publiziert wurden, so zeigt sich aber gerade das entgegengesetzte Verhalten, nämlich große Reibung, geringe Löslichkeit, während bei der Temperaturabhängigkeit großer Reibung auch große Löslichkeit entsprach.

Chr. Bohr³ hat auf eine Beziehung zwischen Löslichkeit und absoluter Temperatur hingewiesen, welche für eine Reihe von Gasen innerhalb eines sehr beträchtlichen Temperatur-

¹ Zeitschr. f. physik. Chemie, 9 (1892), p. 171 ff.

² Le Radium, 8, Juli 1911.

³ Ann. d. Phys. u. Chemie, 62 (1897), p. 644 ff.

intervalles das Produkt $\alpha \cdot T$ als lineare Funktion der Löslichkeit α ergab. Nach Bohr gilt demnach

$$\alpha(T-n) = K,$$

worin n und K Konstante bedeuten, die von Gas zu Gas variieren. Ich habe diese Beziehung auch für Ra-Emanation geprüft und in dem Temperaturintervalle 0° bis 75° C. als sehr genau erfüllt gefunden. Oberhalb 75° zeigt die Löslichkeit kaum mehr eine Abnahme, das Produkt αT nimmt daher wieder zu. Es ist auffällig, daß für die Mehrzahl der Gase die Gültigkeit obigen Gesetzes gerade in dem Temperaturbereiche 50° bis 70° erlischt und hat schon Bohr zu der Bemerkung veranlaßt: »Es muß also bei einer Temperatur von zirka 50° bis 60° C. eine ziemlich jähe Veränderung in den die Absorption bedingenden Verhältnissen eingetreten sein....., speziell ist zu bemerken, daß das von Bohr und Bock nachgewiesene Minimum des α des Wasserstoffes gerade bei derjenigen Temperatur eintritt, wo die Veränderung der αT -Kurven des Sauerstoffes und des Stickstoffes eine Veränderung der Absorptionsbedingungen anzeigt.«

Für Helium tritt diese plötzliche Änderung in den Löslichkeitsbedingungen allerdings schon bei einer Temperatur von zirka 20° C. ein. Bei höheren Temperaturen scheint die αT -Kurve wieder angenähert in eine Gerade überzugehen, doch sind die Werte der Löslichkeit zu ungenau bestimmt, um Sicheres angeben zu können.

Auch L. W. Winkler kommt bei seinen Betrachtungen über innere Reibung und Absorption auf das Löslichkeitsminimum des Wasserstoffes zu sprechen und findet, daß die Dichteabnahme des Wassers eine Steigerung des Absorptionsvermögens bewirkt, daß dieser Einfluß aber erst bei höheren Temperaturen, wenn also die innere Reibung nur mehr wenig abnimmt, voll zur Geltung kommen kann. Nach Winkler muß der Absorptionskoeffizient bei einer bestimmten Temperatur ein Minimum erreichen, für Wasserstoff wäre dieses zufolge des kleinen Molekulargewichtes schon bei 60° C. Auf ganz anderem Wege kam ich zu ähnlichen Schlüssen. Es sei daher gestattet, das Bild, nach dem ich mir

die genannte Erscheinung zu erklären versuchte, kurz wiederzugeben.

Die eingangs erwähnte Untersuchung des Absorptionsvermögens wässriger Salzlösungen ergab eine Abnahme der Löslichkeit bei Verwendung konzentrierterer Salzlösungen als Lösungsmittel, d. h. je größer die Zahl der gelösten Salzmoleküle war, um so geringer war die Fähigkeit der Salzlösung, noch die Emanation (ein Gas) zu absorbieren. Rohrzuckerlösung zeigte fast lineare Abnahme der Löslichkeit mit der Konzentration, Elektrolyte dagegen wiesen deutlich gekrümmte Kurven auf, zeigten also gegenüber dem Nichtelektrolyten Zucker eine gesteigerte Absorptionsverminderung. Es ist daher sehr nahelegend, für diesen Unterschied zwischen Elektrolyt und Nichtelektrolyt die Dissoziation verantwortlich zu machen und ihren Einfluß so zu deuten, daß durch die Vermehrung der Zahl der in der Lösung vorhandenen selbständigen Teile (Moleküle + Ionen) der für die Absorption in der Lösung freie Raum vermindert und deshalb die pro Kubikzentimeter absorbierbare Gasmenge verringert werde. Dazu ist die Annahme nötig, daß die Moleküldimensionen des Gases mit den intermolekularen Zwischenräumen von gleicher Größenordnung seien. Unter molekularen Dimensionen, beziehungsweise Zwischenräumen sind jene Größen gemeint, welche sich auf das Molekül als bewegliches Individuum, respektive auf die Zwischenräume, die zwischen den bewegten Molekülen noch anzunehmen wären, beziehen. Neben den Volumsverhältnissen im eigentlichen Sinne käme also noch die innere Energie des Lösungsmittels und Gases erheblich in Betracht.¹

¹ Nach O. E. Meyer (Kinetische Theorie der Gase, 1877, p. 222) wird der für eine Molekel beanspruchte Raum wahrscheinlich nicht bloß durch die lebendige Kraft, sondern auch durch die Geschwindigkeit bestimmt. Von zwei verschiedenartigen Molekeln, deren Energie gleich ist, müßte die leichtere infolge ihrer rascheren Bewegung einen größeren Raum für sich beanspruchen. Die kinetische Theorie läßt daher, solange chemische Einflüsse ausgeschlossen sind, erwarten, daß spezifisch leichtere Gase in demselben Lösungsmittel unter sonst gleichen Bedingungen schwerer löslich sind, was die Erfahrung im allgemeinen bestätigt.

Es sei bei einer beliebigen Temperatur, etwa bei 0° C., Absorptionsgleichgewicht eingetreten. Erwärmen wir nun die beiden aneinander grenzenden Phasen (Flüssigkeit und Gas), so wird die Expansivkraft des Gases in beiden Phasen in gleicher Weise zunehmen. Gleichzeitig erfährt aber das Lösungsmittel weitgehende Veränderungen. Die Flüssigkeitsmoleküle stehen unter dem beträchtlichen inneren Drucke (Kohäsionsdruck). Mit steigender Temperatur nimmt letzterer ab, das Volumen der Flüssigkeitsmoleküle also sehr wahrscheinlich zu.¹ Komplexe Moleküle spalten sich allmählich in ihre Bestandteile (einfache Moleküle), der molekulare Verband lockert sich, eventuell tritt sogar Dissoziation ein. Bei Wasser wächst der Dampfdruck anfangs unbedeutlich, auch die Volumsausdehnung ist unbedeutend. Von 40° bis 50° C. an nimmt aber die Tension rapid zu, entsprechend wächst die Volumzunahme rascher und der Zustand des Lösungsmittels nähert sich allmählich dem gasförmigen, bei dem vollkommene Absorption eintreten muß. Sobald die Wärmeenergie schon hinreicht, um größere Zwischenräume zu schaffen, ist für das zu absorbierende Gas auch mehr Raum vorhanden. Demnach wären hauptsächlich zwei Vorgänge zu berücksichtigen: einerseits Rückbildung einer eventuell vorhandenen Assoziation, wie bei Wasser, und Lockerung des molekularen Gefüges, wodurch der intermolekulare Raum verringert wird, andererseits ein Anwachsen der Wärmeenergie der Flüssigkeit, wodurch die Kräfte, denen der flüssige Zustand seine Existenz verdankt, schließlich überwunden und größere Zwischenräume geschaffen werden. Solange der erstere Vorgang vorherrscht, also das Volumen beschränkt wird, nimmt die Löslichkeit ab, sobald der zweite Vorgang das Übergewicht erhält, nimmt die Löslichkeit unbegrenzt zu; damit sind die für die Existenz eines Minimums nötigen Voraussetzungen gegeben.

Vielleicht ist also die von Winkler eingeführte Beziehung zwischen Löslichkeit und innerer Reibung darauf zurückzuführen, daß die Reibung bei Lockerung des molekularen Gefüges verringert wird, und sind in Wirklichkeit die Volumsverhältnisse

¹ Vergl. Traube, Grundriß der physik. Chemie, 1904, p. 93.

das Bestimmende, die durch den Wärmegehalt modifiziert werden. Es wäre demnach das Minimum der Löslichkeit bei einer bestimmten Temperatur eine allgemein gültige Forderung. Daß nach Just auch Lösungsmittel mit positivem Temperaturkoeffizienten existieren, könnte vielleicht darin seine Erklärung finden, daß die Versuchstemperatur oberhalb der Minimumtemperatur lag.
