

Über die Löslichkeit der Edelgase in Meerwasser

Von H. KÖNIG

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz
(Z. Naturforschg. 18 a, 363—367 [1963]; eingegangen am 17. Dezember 1962)

The solubilities of the inert gases have been measured in pure water and in sea water within the temperature range from 0 to 25 °C. Comparison of the values in pure water and of the solubilities of argon in sea water with data obtained by other authors suggests that our measurements are reliable within the quoted limits of error. The behavior of the inert gases is expressed in a series of regularities which are also graphically shown.

Im Rahmen einer noch unveröffentlichten Arbeit über den Edelgasgehalt des Meerwassers in verschiedenen Tiefen bis zu 5000 m erwies es sich als nötig, die Löslichkeit der Edelgase in Meerwasser bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen, da in der Literatur dafür kaum Werte vorliegen. Lediglich für Argon sind von RAKESTRAW und EMMEL¹ und von BENSON und PARKER² Löslichkeitsbestimmungen in Meerwasser durchgeführt worden, allerdings nicht mit den reinen Gasen, sondern mit Luft. Auch bestimmten RAKESTRAW und EMMEL¹ nur die nach Absorption des Kohlendioxyds, Sauerstoffs und Stickstoffs, verbliebenen Restgasmengen, während BENSON und PARKER nur das Stickstoff/Argon-Verhältnis gemessen und die Argonwerte unter Verwendung der Stickstoffbestimmungen von FOX³ sowie RAKESTRAW und EMMEL¹ berechnet haben. Die Bestimmungen des Helium-Neon-Gehaltes von Meerwasser von RAKESTRAW, HERRICK und URRY⁴ sind ungenau, abgesehen von dem Umstand, daß nur die Summe beider Gase von diesen Autoren gemessen wurde. Hingegen sind Löslichkeitsbestimmungen der Edelgase in reinem Wasser sehr zahlreich durchgeführt worden. Die alten Arbeiten von ESTREICHER⁵, WINKLER⁶, von ANTROPOFF^{7,8} und VALENTINER⁹ sind wegen Mängeln in der Methodik, auf die schon CADY, ELSEY und BERGER¹⁰ hingewiesen haben, vollkommen unzuverlässig und lieferten meist zu hohe Werte. Letztere Autoren geben die ersten zuverlässigeren Werte für die Löslichkeit von Helium in reinem

Wasser an. Sehr genaue Bestimmungen der Löslichkeiten von Helium, Neon und Argon stammen von LANNUNG¹¹, zuverlässige Einzelwerte für Argon und Xenon von EUCKEN und HERZBERG¹². In neuerer Zeit sind von MORRISON und JOHNSTONE (s. Anm.¹³) exakte Bestimmungen der Löslichkeiten in reinem Wasser mit den reinen Edelgasen Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon durchgeführt worden, im allgemeinen jedoch erst ab 10 °C, so daß hier der für unsere Probleme interessante tiefere Temperaturbereich nur durch Extrapolation erschlossen werden kann. Während in den älteren Arbeiten⁵⁻¹² die Bestimmungen der Löslichkeiten nach der OSTWALDSchen Technik erfolgte, die schwierig zu handhaben und zeitraubend ist, entwickelten MORRISON und BILLETT^{14,15} eine Apparatur, bei der ein dünner Flüssigkeitsfilm durch das Gas fließt. Dadurch stellt sich das Lösungsgleichgewicht rasch ein, und es wird eine einfache Handhabung der Versuchsanordnung und eine schnelle Bestimmung der Löslichkeit erreicht. Vorversuche mit Argon und reinem, zweifach destilliertem Wasser überzeugten uns von der Brauchbarkeit und Verlässlichkeit dieser Methode, und mit einigen Veränderungen und Ergänzungen der Apparatur gelang es uns, die notwendige Genauigkeit zu erzielen. Die von uns benutzte Apparatur ist in Abb. 1 abgebildet.

Im Vorratsgefäß V wurde reines, in einer Quarzapparatur zweifach destilliertes Wasser bzw. Meerwasser sorgfältig entgast, indem mit einer Ölspülung

¹ N. W. RAKESTRAW u. V. M. EMMEL, J. Phys. Chem. **42**, 1211 [1938].

² B. B. BENSON u. P. D. M. PARKER, J. Phys. Chem. **65**, 1489 [1961].

³ C. J. J. FOX, Trans. Faraday Soc. **5**, 68 [1909].

⁴ N. W. RAKESTRAW, C. E. HERRICK JR. u. WM. D. URRY, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 2806 [1939].

⁵ T. ESTREICHER, Z. phys. Chem. **31**, 176 [1899].

⁶ L. W. WINKLER, Z. phys. Chem. **55**, 347 [1906].

⁷ A. V. ANTROPOFF, Proc. Roy. Soc., Lond. A **83**, 474 [1910].

⁸ A. V. ANTROPOFF, Z. Elektrochem. **25**, 269 [1919].

⁹ S. VALENTINER, Z. Phys. **42**, 253 [1927].

¹⁰ H. P. CADY, H. M. ELSEY u. E. V. BERGER, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 1456 [1922].

¹¹ A. LANNUNG, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 68 [1930].

¹² A. EUCKEN u. G. HERZBERG, Z. phys. Chem. **195**, 1 [1950].

¹³ T. J. MORRISON u. N. B. JOHNSTONE, J. Chem. Soc. **1954**, 3441.

¹⁴ T. J. MORRISON u. F. BILLETT, J. Chem. Soc. **1948**, 2033.

¹⁵ T. J. MORRISON u. F. BILLETT, J. Chem. Soc. **1952**, 3821.



eine teilweise Destillation bei einem Vakuum von etwa 1 Torr durchgeführt wurde. Um die Entgasung zu beschleunigen, wurden die Flüssigkeiten mit einem Warmluftgebläse erwärmt. Die abdestillierten Wassermengen konnten in Kühlfällen mit flüssiger Luft kondensiert werden. Bei den Versuchen mit Meerwasser wurde eine dem Destillat entsprechende Menge entgasten, bidestillierten Wassers dem Kolben V zugesetzt. Mit Quecksilber wurde das entgaste Wasser langsam durch den Vorkühler K bei A in den Absorptionsteil der Apparatur gedrückt. Durch den Hahn H_1 , der später durch einen Quetschhahn ersetzt wurde, ließ sich die Tropfgeschwindigkeit regulieren. Durch die Spirale S floß ein dünner Flüssigkeitsfilm in die Gasbürette B_1 , in die seitlich unten die Niveaubürette B_2 eingesetzt war. Der

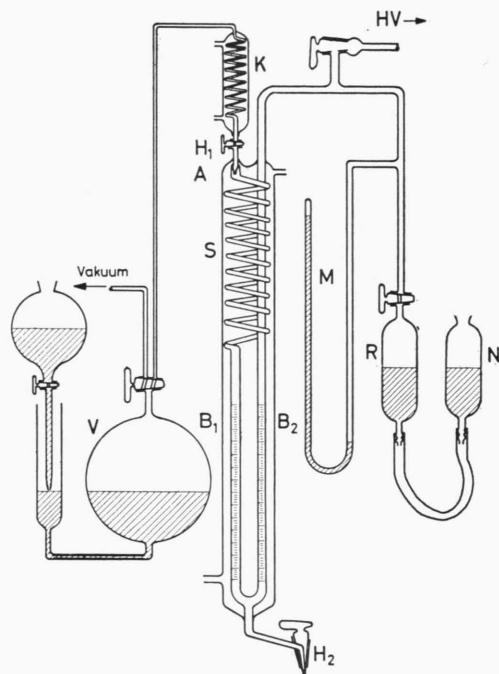


Abb. 1. Apparatur für Löslichkeitsbestimmungen.

gesamte Absorptionsteil war in einen Glasmantel eingeschmolzen, der, ebenso wie der Vorkühler K, von dem als Kühlflüssigkeit verwendeten Methanol durchflossen wurde. Absorptionsteil und Reservoir R waren mit Edelgas gefüllt, das in R über Quecksilber stand und durch Heben oder Senken des Niveaugefäßes N auf gleichem Druck gehalten werden konnte. Das gesättigte Lösungsmittel wurde tropfenweise durch den Hahn H_2 so abgelassen, daß die Flüssigkeitsspiegel in B_1 und B_2 stets auf gleicher Höhe standen. Aus der Menge des abgelassenen und des in den beiden Büretten angesammelten gesättigten Wassers und dem in B_1 gelösten Gase erhält man unmittelbar den Absorptionskoeffizienten des Gases bei der betreffenden Temperatur. Der Gasvorrat in R ist stets mit B_2 verbunden, so daß konstanter Druck im Absorptionsteil gehalten werden kann.

Die Büretten B_1 und B_2 hatten je 50 cm^3 Volumen und waren von genau gleichem Durchmesser und gleicher Kalibrierung, die Gefäße R und N besaßen etwa je 350 cm^3 Inhalt, der Kolben V $1,5 \text{ l}$. Die Spirale S bestand aus 10 Windungen eines Glasrohres von $10 \text{ mm } \varnothing$, mit einem Windungsdurchmesser von etwa 7 cm. Vorversuche mit Spiralen verschiedener Länge hatten ergeben, daß mit der von MORRISON und BILLETT¹⁴ angegebenen Zahl von 5 Windungen nur schwierig reproduzierbare Werte erhalten werden konnten. Die Tropfgeschwindigkeit des Wassers betrug etwa 50 Tropfen $\approx 2 \text{ cm}^3$ in der Minute. Es wurden stets 8 bis 10 Ablesungen nach jeweils 100 cm^3 abgelassenen Wassers für einen Löslichkeitswert vorgenommen. Das als Kühlflüssigkeit verwendete Methanol wurde von einem Kältethermostaten der Fa. Colora Meßtechnik G.m.b.H. mit einer Genauigkeit von mindestens $\pm 1^\circ\text{C}$ auf der gewünschten Temperatur gehalten. Die Edelgase wurden von der Firma Linde, Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.G., bezogen und waren als „reinst“ deklariert, d. h. mindestens 99,9% rein.

Für jeden Löslichkeitswert wurden mindestens 2 Meßreihen durchgeführt, bei den schwerer absorbierbaren leichten Gasen sogar bis zu 6, wenn nicht gut übereinstimmende Werte erhalten wurden. Diese Mehrfachbestimmungen gestatten eine Abschätzung der Genauigkeit der Bestimmungen; sie liegt im allgemeinen bei etwa $\pm 3\%$, nur im Falle des Heliums ergaben sich Schwierigkeiten wegen des kleinen absorbierten Gasvolumens, weswegen dort mit einem Fehler von $\pm 5\%$ gerechnet werden muß. Wir hielten es für zweckmäßig, zunächst einmal Löslichkeitsmessungen in reinem Wasser durchzuführen, um auch Löslichkeitskoeffizienten der Edelgase unterhalb des Meßbereiches von MORRISON und JOHNSTONE, d. h. unterhalb von $\sim 10^\circ\text{C}$, zu bestimmen. In Tab. 1 sind die Löslichkeiten der vier Edelgase Neon, Argon, Krypton und Xenon angegeben, und zwar in cm^3 bei Normalbedingungen in 1000 g Wasser bei einem Gasdruck von 760 Torr. Zum Vergleich sind die Daten nach MORRISON und JOHNSTONE¹³ gleichfalls in Tab. 1 aufgeführt, die durch graphische Interpolation der von diesen Autoren ermittelten Werte bestimmt wurden. Wie man sieht, ergibt sich in allen Fällen innerhalb der Fehlergrenzen des Verfahrens gute Übereinstimmung, nur im Falle der Löslichkeitskoeffizienten für Argon bei 10°C ist die Differenz der beiden Werte etwa 9%. Im allgemeinen liegen aber unsere Werte tiefer als die von MORRISON und JOHNSTONE gemessenen, was möglicherweise auf einen systematischen Fehler von einer der beiden Apparaturen zurückzuführen ist. Naheliegend wäre der Verdacht, daß sich der Gleich-

Temp. °C	Ne		Ar		Kr		Xe	
	cm ³ _{NTP} /1000 g W bei 1 at	M. u. J.	cm ³ _{NTP} /1000 g W bei 1 at	M. u. J.	cm ³ _{NTP} /1000 g W bei 1 at	M. u. J.	cm ³ _{NTP} /1000 g W bei 1 at	M. u. J.
1 ± 1	12,0	(12,9)	—	—	95,2	(96,0)	—	—
5 ± 1	11,2	(12,2)	—	—	81,5	85,7	147	(171)
10 ± 1	11,1	11,5	37,9	41,4	73,1	74,6	128	(144)
15 ± 0,5	10,2	10,9	35,8	36,8	—	66,0	115	123,5
20 ± 0,5	—	10,5	32,5	33,4	56,4	59,2	—	108,0
24 ± 0,5	—	10,3	—	31,3	55,2	54,5	—	98,3
25 ± 0,5	—	10,2	—	30,8	—	53,5	96,4	96,0

Tab. 1. Löslichkeiten der Edelgase in reinem Wasser in cm³_{NTP} in 1000 g Wasser bei 760 Torr Gasdruck. Die mit M. und J. überschriebenen Spalten geben die Werte von MORRISON und JOHNSTONE¹³ wieder.

gewichtszustand bei unseren Versuchen nicht völlig eingestellt hat, vielleicht durch zu rasche Tropfgeschwindigkeit oder zu schnelles Fließen der einzelnen Tropfen in der Spirale. Dann sollte sich aber ein Gang in den Löslichkeitskoeffizienten feststellen lassen, und zwar sollten die Abweichungen bei den schwer absorbierbaren Edelgasen größer sein als bei den leicht absorbierbaren, wie Krypton und Xenon. Andererseits zeigen jedoch gerade die zu hohen Löslichkeitskoeffizienten in den älteren Arbeiten von ESTREICHER⁵, von ANTROPOFF^{7,8} und VALENTINER⁹, daß die Edelgase sich in Wasser unter bestimmten Bedingungen ziemlich rasch lösen und leicht zur Bildung übersättigter Lösungen neigen. Eine ausführliche Diskussion der Löslichkeitsbedingungen der Edelgase haben bereits CADY, ELSEY und BERGER¹⁰ gegeben und darauf hingewiesen, daß durch heftiges Schütteln eines mit Edelgas und Wasser gefüllten Kolbens stark übersättigte Lösungen erhalten werden. Wenn ein Gas den Stoß des Wassers gegen das Glas der Kolbenwand abfängt, wird es dabei unter einen größeren Druck gesetzt als denjenigen, dem der Rest des Gases ausgesetzt ist, und so gewissermaßen in das Wasser getrieben, wo es eine übersättigte Lösung bildet. Dadurch macht sich der Effekt selbst einer nur geringfügigen Druckzunahme deutlich in der Löslichkeit der Gase bemerkbar. Auch beim Durchströmen von Gasen durch Flüssigkeiten spielen diese Druckunterschiede eine Rolle. Wir können diese Beobachtung bestätigen, da Analysen von Lösungen der Edelgase in Wasser, durch Hindurchströmen der Gase hergestellt, stets höhere Werte lieferten als die in Tab. 1 vorliegenden, und zwar waren die Differenzen bei niederen Temperaturen und schwer löslichen Gasen am größten. Tab. 1 gibt unter den Werten von MORRISON und JOHNSTONE bei

manchen Temperaturen Löslichkeitskoeffizienten in Klammern an. Diese fallen nicht in den Meßbereich dieser Autoren, sondern sind mit den von ihnen bestimmten Konstanten nach der von ihnen angegebenen Gleichung von uns berechnet. Bei den Löslichkeitskoeffizienten für Xenon bei 5° und 10 °C fällt eine größere Differenz zu den von uns experimentell erhaltenen Werten auf.

Tab. 2 gibt die Löslichkeiten von Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon in Meerwasser von der Dichte $\varrho = 1,026$ an mit einem Chloridgehalt von 19,12 ‰. Das Meerwasser ist Oberflächenwasser des Pazifischen Ozeans, entnommen westlich der Bucht von San Diego (Position 32° 39' N, 117° 15' W). Neben den bei 1 at Gasdruck gemessenen Werten sind noch die einem Luftdruck von 1 at entsprechenden Werte in Tab. 2 angegeben. Unsere Löslichkeitskoeffizienten für Argon in Meerwasser sind in Tab. 3 zum Vergleich mit den von RAKESTRAW und EMMEL¹ und den von BENSON und PARKER² bestimmten Werten zusammengestellt. Da diese Autoren die Löslichkeiten in ml_{NTP}/l, bezogen auf eine normale Atmosphäre mit 760 mm Luftdruck, d. h. $9,32 \cdot 10^{-3}$ at Argongasdruck, angeben, sind unsere Werte entsprechend umgerechnet. BENSON und PARKER erhalten jeweils zwei verschiedene Löslichkeitskoeffizienten für eine Temperatur, da sie einmal die Löslichkeitswerte für Stickstoff von FOX³, das andere Mal diejenigen von RAKESTRAW und EMMEL¹ zugrunde legen. Beim Vergleich mit den Werten von RAKESTRAW und EMMEL und unseren eigenen muß man berücksichtigen, daß BENSON und PARKER das Stickstoff/Argon-Verhältnis in Meerwasser mit einem Chloridgehalt von 20 ‰ gemessen haben, während unser Meerwasser 19 ‰ Chlorid enthielt. Nach RAKESTRAW und EMMEL¹ macht die Differenz der

Temp. °C	He		Ne		Ar		Kr		Xe	
	cm ³ _{NTP} /1000 g W bei		cm ³ _{NTP} /1000 g W bei		cm ³ _{NTP} /1000 g W bei		cm ³ _{NTP} /1000 g W bei		cm ³ _{NTP} /1000 g W bei	
	1 at	5,24 · 10 ⁻⁶ at · 10 ⁻⁶	1 at	1,82 · 10 ⁻⁵ at · 10 ⁻⁶	1 at	9,32 · 10 ⁻³ at	1 at	1,14 · 10 ⁻⁶ at · 10 ⁻⁶	1 at	8,6 · 10 ⁻⁸ at · 10 ⁻⁶
0 ± 1	—	—	9,37	171	—	—	71,5	81,5	136	11,70
1 ± 1	7,91	41,4	—	—	38,5	0,359	—	—	—	—
5 ± 1	—	—	9,02	164	35,3	0,329	63,9	72,8	115	9,89
10 ± 1	7,40	38,8	8,67	158	32,8	0,306	58,2	66,3	103	8,86
15 ± 0,5	6,95	36,4	8,35	152	30,2	0,282	51,6	58,8	90,0	7,74
17,5 ± 0,5	—	—	—	—	—	—	50,2	57,2	—	—
20 ± 0,5	7,00	36,7	8,20	149	26,3	0,245	44,8	51,1	80,0	6,88
22,8 ± 0,5	—	—	—	—	—	—	44,2	50,4	—	—
24 ± 0,5	—	—	—	—	—	—	42,9	48,9	—	—
25 ± 0,5	—	—	8,07	147	—	—	—	—	70,2	6,04

Tab. 2. Löslichkeiten der Edelgase in Meerwasser in cm³_{NTP} in 1000 g Meerwasser bei 760 Torr Gasdruck und bei 760 Torr Luftdruck. Edelgasgehalt der Luft für Helium und Neon nach GLÜCKAUF¹⁶ und für Krypton und Xenon nach GLÜCKAUF und KITT¹⁷.

Autor	eigene Werte	RAKESTRAW u. EMMEL	BENSON u. PARKER	
			+ FOX	+ R. u. E.
Chlorid- gehalt %/oo	19	19	20	20
Temp. °C	Löslichkeit in cm ³ _{NTP} /l			
0	(0,383)	—	0,375	0,379
5	0,338	0,354	0,335	0,334
10	0,314	0,314	0,306	0,301
15	0,289	0,283	0,282	0,272
20	0,251	0,256	0,262	0,248

Tab. 3. Löslichkeit von Argon in Meerwasser in cm³_{NTP}/l, bezogen auf 760 Torr Luftdruck.

Löslichkeitskoeffizienten von Argon in Meerwasser zwischen 19 und 20% Chloridgehalt 0,004 ml/l, d. h. etwa 1%, aus. Wie Tab. 3 zeigt, stimmen unsere Löslichkeitskoeffizienten mit den in der Literatur angegebenen Werten ausgezeichnet überein.

In Abb. 2 u. 3 sind die Löslichkeiten der Edelgase in reinem Wasser und in Meerwasser in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch dargestellt. Die gestrichelten Linien entsprechen den Werten für reines Wasser, wobei unsere Meßwerte durch umrandete Kreuze \boxtimes und ausgefüllte Kreise \bullet und Quadrate \blacksquare von den durch Kreuze \times , Kreise \circ und Quadrate \square dargestellten Meßwerten von MORRI-

SON und JOHNSTONE unterschieden sind. Die Kurven für reines Wasser wurden unter Berücksichtigung der angegebenen Fehlertgrenzen nach den Meßwerten von MORRISON und JOHNSTONE und bei tieferen Temperaturen nach den nach diesen Autoren rechnerisch ermittelten Löslichkeiten sowie nach unseren eigenen Meßwerten gezeichnet. Man erkennt deutlich folgende Gesetzmäßigkeiten:

1. Die Löslichkeit der Edelgase ist in Meerwasser stets geringer als in reinem Wasser, ein Befund, der auf Grund der Aussalzeffekte zu erwarten ist.

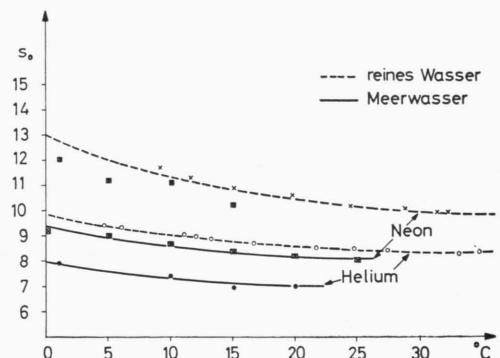


Abb. 2. Löslichkeit von Helium und Neon in Abhängigkeit von der Temperatur T . —— in reinem Wasser, — in Meerwasser. \times , \bullet eigene Werte, \boxtimes , \circ Meßwerte von MORRISON und JOHNSTONE, rechnerisch nach MORRISON und JOHNSTONE ermittelte Werte sind nicht gekennzeichnet; siehe auch Text.

¹⁶ E. GLÜCKAUF, Proc. Roy. Soc., Lond. A **185**, 98 [1946].

¹⁷ E. GLÜCKAUF u. G. P. KITT, Proc. Roy. Soc., Lond. A **234**, 557 [1956].

Edelgas	He	Ne	Ar	Kr	Xe
s_0 (reines Wasser)	$1,23 \pm 0,01$	$1,26 \pm 0,03$	$1,28 \pm 0,04$	$1,29 \pm 0,04$	$1,30 \pm 0,05$
s_0 (Meerwasser)					

Tab. 4. Quotienten aus den Löslichkeiten der Edelgase in reinem Wasser und Meerwasser; bei Argon und Helium wurden als Löslichkeitskoeffizienten für reines Wasser nur die Werte von MORRISON und JOHNSTONE¹³ benutzt.

2. Wie bei reinem Wasser nimmt auch bei Meerwasser die Löslichkeit der Edelgase mit steigendem Atomgewicht zu.

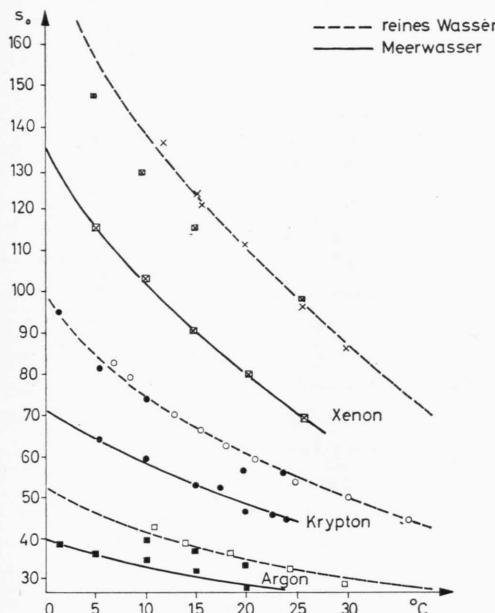


Abb. 3. Löslichkeit von Argon, Krypton und Xenon in Abhängigkeit von der Temperatur, —— in reinem Wasser, — in Meerwasser. \blacksquare , \bullet , \blacksquare eigene Werte, \times , \circ , \square Meßwerte von MORRISON und JOHNSTONE, rechnerisch nach MORRISON und JOHNSTONE ermittelte Werte sind nicht gekennzeichnet; siehe auch Text.

3. Die Abhängigkeit der Löslichkeit der Edelgase von der Temperatur ist bei Meerwasser die gleiche wie bei reinem Wasser, d. h. in beiden Fällen wird die Temperaturabhängigkeit mit zunehmendem Atomgewicht der Edelgase größer.

4. Die Differenzen der Löslichkeitskoeffizienten zwischen reinem Wasser und Meerwasser nehmen mit steigendem Atomgewicht der Edelgase zu.

5. Bildet man die Quotienten aus den Löslichkeitskoeffizienten der einzelnen Edelgase in reinem Wasser und Meerwasser für jeweils eine bestimmte Temperatur, so zeigt sich, daß diese Quotienten für jedes Edelgas im Temperaturbereich von 0–25 °C einen konstanten Wert haben. Wie Tab. 4 zeigt, bilden sie eine Reihe und nehmen mit zunehmendem Atomgewicht der Edelgase zu.

Für die Anregung zu dieser Arbeit möchte ich Herrn Prof. Dr. H. E. SUESS, University of California, La Jolla, danken, durch dessen Vermittlung ich auch von Mitgliedern des Scripps Institution of Oceanography, La Jolla, die Meerwasserprobe erhielt. Fräulein H. BADDENHAUSEN und Fräulein Ch. EMIG danke ich für ihre Mithilfe bei der Durchführung der Messungen herzlich. Für bereitwillige Unterstützung und Ratschläge bin ich Herrn Dr. H. WÄNKE und für wertvolle Hinweise Herrn Dr. F. BEGEMANN zu Dank verpflichtet.