

D₂O-Dampfdrucke gesättigter Salzlösungen

M. BECKER, W. SCHÄLKE und D. ZIRWER

Institut für Biophysik
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
Berlin-Buch

(Z. Naturforsch. **24 a**, 684—685 [1969]; eingegangen am 10. März 1969)

Für Untersuchungen in Atmosphären mit definierten D₂O-Gehalten benötigten wir Angaben über Dampfdrucke gesättigter Salzlösungen in D₂O.

Während für gesättigte Salzlösungen in H₂O aus der Literatur viele Angaben zu entnehmen sind¹, konnten wir für D₂O-Lösungen keine Daten finden.

Wir haben daher mit einer manometrischen Methode^{2, 3} die Dampfdruckdifferenzen von gesättigten Salzlösungen in H₂O und D₂O zwischen +10 °C und +40 °C gemessen. Die Differenzmethode bietet einerseits apparative Vorteile gegenüber einer direkten Dampfdruckbestimmung, andererseits benötigen wir für unsere spezielle Problemstellung die Dampfdruckdifferenzen mit möglichst großer Genauigkeit. Aus diesem Grunde wurden die absoluten Dampfdrücke für D₂O-Lösungen auf der Grundlage der Literaturwerte für gesättigte Lösungen in H₂O berechnet. Die gesamte Apparatur befand sich in einem Thermostaten ($\pm 0,1$ °C). Als Manometerfüllung diente Diffelen (Leybold). Die Lösungen wurden mit getrockneten und kristallwasserfreien Salzen (p. a.) angesetzt.

Vor jeder Meßserie wurden Lösungen und Manometerfüllung sorgfältig entgast sowie die gesamte Apparatur ca. 15 min evakuiert.

Mehrfahe Kontrollmessungen bei allen Salzlösungen ergaben, daß die Meßwerte innerhalb eines Bereiches von maximal $\pm 0,05$ Torr reproduzierbar waren.

1 Salz	2 p(H ₂ O) — p(D ₂ O) Torr 25 °C	3 p(H ₂ O) Torr 25 °C	4 p(D ₂ O) Torr 25 °C	5 * % 25 °C	6 r.F.(H ₂ O) % 25 °C	7 r.F.(D ₂ O) % 25 °C	8 ** % 25 °C
(H ₂ O; D ₂ O)	3,25	23,76	20,51	-13,7	100	100	-
KNO ₃	2,52	21,86	19,34	-11,4	92,0	94,3	+2,5
KCl	2,27	20,01	17,74	-12,8	84,2	86,5	+2,7
NaCl	2,03	17,84	15,81	-12,8	75,1	77,1	+2,7
NaBr	1,56	13,83	12,27	-11,3	58,2	59,8	+2,7
KNO ₂	1,30	11,45	10,15	-11,4	48,2	49,5	+2,7
CH ₃ Cook	0,63	5,28	4,65	-11,9	22,2	22,6	+1,8
LiCl	0,31	2,69	2,38	-11,5	11,3	11,6	+2,7

Tab. 1. Dampfdrücke und relative Feuchten über gesättigten Salzlösungen in H₂O und D₂O bei 25 °C.

$$* \left[\frac{p(D_2O)}{p(H_2O)} - 1 \right] \cdot 100 \quad ** \left[\frac{r.F.(D_2O)}{r.F.(H_2O)} - 1 \right] \cdot 100$$

¹ J. F. YOUNG, J. Appl. Chem. **17**, 241 [1967].

² R. E. GIBSON u. L. H. ADAMS, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 2679 [1933].

³ W. A. WINK u. G. R. SEARS, Tappi **33**, 96 A [1950].

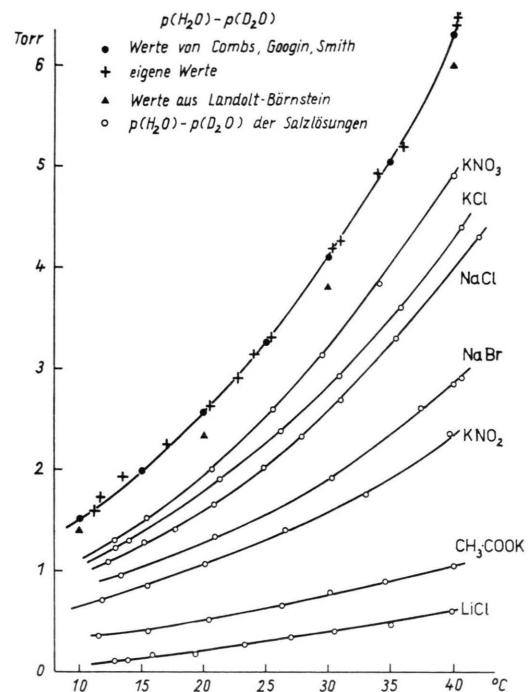


Abb. 1. Dampfdruckdifferenzen von H₂O und D₂O sowie von gesättigten Salzlösungen in H₂O und D₂O als Funktion der Temperatur.

Die Temperaturabhängigkeit der Dampfdruckdifferenzen ist in Abb. 1 dargestellt. Für die Dampfdruckdifferenzen der reinen Lösungsmittel (H₂O 100%; D₂O 99,8%; Isocommerz G.m.b.H.) stimmen die von uns gemessenen Werte mit denen von COMBS et al.⁴ gut überein. Die nach Angaben aus LANDOLT-BÖRN-

⁴ R. L. COMBS, J. M. GOOGIN u. H. A. SMITH, J. Phys. Chem. **58**, 1000 [1954].

⁵ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, II.Bd., 2. Teil, Bandteil a, Berlin 1960.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

STEIN⁵ errechneten Differenzen weichen dagegen von unseren Meßwerten beträchtlich ab.

In Tab. 1 sind neben den Dampfdruckdifferenzen (Spalte 2) die absoluten Dampfdrucke der gesättigten Salzlösungen bei 25 °C zusammengestellt. Die absoluten Dampfdrucke der reinen Lösungsmittel wurden den Angaben von COMBS et al.⁴ entnommen. Die relativen Feuchten bei 25 °C über den gesättigten Lösungen in H₂O (Spalte 6) entnahmen wir den Angaben von YOUNG¹. Diese Werte dienten zur Berechnung der Dampfdrucke über gesättigten Lösungen in H₂O (Spalte 3).

Nach Abzug der von uns ermittelten Differenzen erhielten wir die absoluten Dampfdrucke über gesättigten Lösungen in D₂O (Spalte 4). Aus diesen Werten errechneten wir schließlich die in der Tabelle angegebenen relativen Feuchten der D₂O-Atmosphären über den entsprechenden Lösungen (Spalte 7). Die Dampfdrucke der gesättigten Lösungen in D₂O sind stets kleiner als die der gesättigten Lösungen in H₂O.

Eine Gasmischung aus Argon und Stickstoff als Füllung für α -Proportionalzählrohre

DIETRICH HEYE

Bundesanstalt für Bodenforschung, Hannover

(Z. Naturforsch. 21a, 685—696 [1969]; eingegangen am 20. Februar 1969)

A counting gas has been tested which can be used for α -proportional counting at high temperatures (700 °C). A mixture of 13 parts Ar and 1 part N₂ is stable at a pressure of 700 mm Hg. The counter has a plateau of more than 100 Volts with low slope. The stability which has been tested for a period of 55 hours and 10⁸ counted pulses proved to be satisfactory.

Der Uran- und Thoriumgehalt von Festkörpern, speziell Gesteinen, läßt sich unter der Voraussetzung des radioaktiven Gleichgewichts in den Zerfallsreihen über die Aktivität der Folgeprodukte bestimmen. Besondere Vorteile bietet dabei die Emanation, weil sie Edelgasform besitzt und nur durch physikalische Kräfte im Festkörper gebunden ist. Beim Aufschmelzen des Materials entweicht sie, und ihre Konzentration kann in einem Zählrohr bestimmt werden. Dabei muß die Emanation schnell von der Schmelze in den Ofen transportiert werden, weil die Halbwertszeit zweier Isotope kurz ist [$T_{1/2}$ (Rn) = 3,8 d, $T_{1/2}$ (Tn) = 51,5 s und $T_{1/2}$ (An) = 3,92 s].

Eine kontinuierliche Messung läßt sich durchführen, wenn das Zählgas in einem geschlossenen System umläuft und dabei die Emanation fortlaufend von der Schmelze in das Zählrohr transportiert wird. Ein solches System ist in Abb. 1 skizziert. Der Vorteil des Ver-

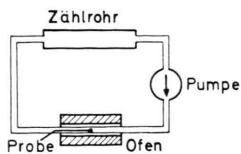


Abb. 1. Zirkulationssystem mit Pumpe zur kontinuierlichen Messung der von der Schmelze abgegebenen Emanation.

In Spalte 5 sind die prozentualen Abweichungen der Dampfdrucke über D₂O-Lösungen gegenüber denen der H₂O-Lösungen zusammengestellt.

Dagegen sind die relativen Feuchten über den D₂O-Lösungen stets größer als die relativen Feuchten über den H₂O-Lösungen (Spalten 6 und 7). Die relative Dampfdruckerniedrigung muß also für D₂O-Lösungen geringer sein als für H₂O-Lösungen.

Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Tatsache, daß die Löslichkeit der Salze in D₂O geringer ist als die Löslichkeit in H₂O⁶. In Spalte 8 sind die prozentualen Unterschiede der relativen Feuchten über den D₂O-Lösungen und den H₂O-Lösungen zusammengestellt, wobei die jeweilige relative Feuchte über der H₂O-Lösung gleich 100% gesetzt wurde.

⁶ D'ANS-LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Berlin 1949, S. 939—940.

fahrens liegt darin, daß chemische Aufschlüsse der Proben vermieden werden.

Ein Zählgas für diesen Verwendungszweck muß folgende Bedingungen erfüllen:

- a) Es muß gute Proportionaleigenschaften für α -Strahlung aufweisen, damit ein α -Plateau geringer Steigung zustande kommt.
- b) Es muß selbstlöschend sein, damit auch verzögerte Koinzidenzen im Bereich einiger Millisekunden gemessen werden können.
- c) Es darf durch höhere Temperaturen nicht zersetzbare sein.
- d) Mit der geschmolzenen Probe und dem Wandmaterial des Systems dürfen keine chemischen Reaktionen stattfinden.

Die üblichen Gasfüllungen von Geiger-Müller- und Proportionalzählrohren enthalten meistens organische Löschzusätze, z. B. Alkoholdampf, Methan usw.¹. Setzt man diese Gase einer höheren Temperatur aus, so werden sie thermisch zersetzt und verlieren ihre Eignung als Zählgas. CO₂ spaltet sich bei höherer Temperatur in CO und O₂, und es sind chemische Reaktionen des Sauerstoffs zu erwarten.

Damit schränkt sich der Kreis der geeigneten Gase auf den reaktionsträgen Stickstoff und die Edelgase ein. Von jedem dieser Gase ist jedoch bekannt, daß es allein als Zählgas nicht selbstlöschend ist, weil metastabile Zustände zu Nachentladungen führen. Nur eine geeignete Mischung kann im günstigsten Fall ein selbstlöschendes Zählgas ergeben.

FÜNFER-NEUERT¹ geben als Zitat eine Mischung aus Argon und Stickstoff als Füllung für ein Neutronenzählrohr an. Mit diesen beiden Gasen wurden bei verschiedenen Mischungsverhältnissen und verschiedenem Druck zahlreiche Versuche durchgeführt. Dabei zeigte eine Mischung aus 13 Teilen Argon und 1 Teil Stick-

¹ FÜNFER-NEUERT, Zählrohre und Szintillationszähler, Verlag G. Braun, Karlsruhe 1959.