

D<sub>2</sub>O-Dampfdrucke gesättigter Salzlösungen

M. BECKER, W. SCHÄLIKE 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 D<sub>2</sub>O-Gehalten benötigten wir Angaben über Dampfdrucke gesättigter Salzlösungen in D<sub>2</sub>O.

Während für gesättigte Salzlösungen in H<sub>2</sub>O aus der Literatur viele Angaben zu entnehmen sind<sup>1</sup>, konnten wir für D<sub>2</sub>O-Lösungen keine Daten finden.

Wir haben daher mit einer manometrischen Methode<sup>2,3</sup> die Dampfdruckdifferenzen von gesättigten Salzlösungen in H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O 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 Dampfdrucke für D<sub>2</sub>O-Lösungen auf der Grundlage der Literaturwerte für gesättigte Lösungen in H<sub>2</sub>O berechnet. Die gesamte Apparatur befand sich in einem Thermostaten (±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.

Mehrfache Kontrollmessungen bei allen Salzlösungen ergaben, daß die Meßwerte innerhalb eines Bereiches von maximal ±0,05 Torr reproduzierbar waren.

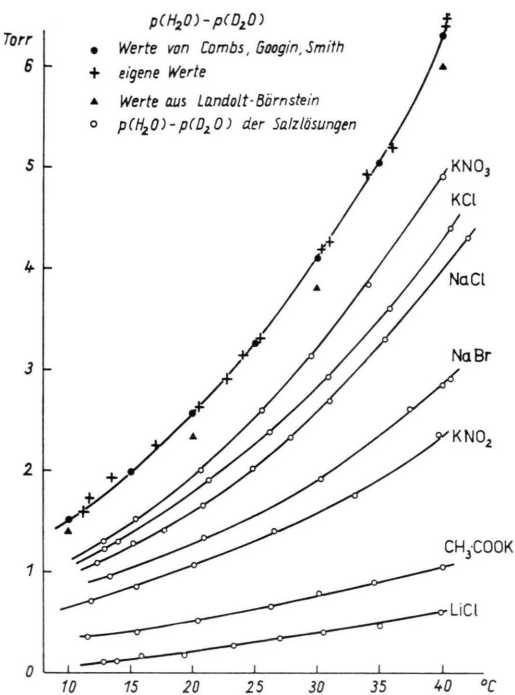


Abb. 1. Dampfdruckdifferenzen von H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O sowie von gesättigten Salzlösungen in H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O als Funktion der Temperatur.

Die Temperaturabhängigkeit der Dampfdruckdifferenzen ist in Abb. 1 dargestellt. Für die Dampfdruckdifferenzen der reinen Lösungsmittel (H<sub>2</sub>O bidest.; D<sub>2</sub>O 99,8%; Isocommerz G,m,b,H.) stimmen die von uns gemessenen Werte mit denen von COMBS et al.<sup>4</sup> gut überein. Die nach Angaben aus LANDOLT-BÖRN-

1 Salz	2 p(H <sub>2</sub> O)–p(D <sub>2</sub> O) Torr 25 °C	3 p(H <sub>2</sub> O) Torr 25 °C	4 p(D <sub>2</sub> O) Torr 25 °C	5 * % 25 °C	6 r.F.(H <sub>2</sub> O) % 25 °C	7 r.F.(D <sub>2</sub> O) % 25 °C	8 ** % 25 °C
(H <sub>2</sub> O; D <sub>2</sub> O)	3,25	23,76	20,51	–13,7	100	100	—
KNO <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub>	1,30	11,45	10,15	–11,4	48,2	49,5	+2,7
CH <sub>3</sub> 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. Dampfdrucke und relative Feuchten über gesättigten Salzlösungen in H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O bei 25 °C.

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

<sup>1</sup> J. F. YOUNG, J. Appl. Chem. 17, 241 [1967].  
<sup>2</sup> R. E. GIBSON u. L. H. ADAMS, J. Amer. Chem. Soc. 55, 2679 [1933].  
<sup>3</sup> W. A. WINK u. G. R. SEARS, Tappi 33, 96 A [1950].  
<sup>4</sup> R. L. COMBS, J. M. GOOGIN u. H. A. SMITH, J. Phys. Chem. 58, 1000 [1954].  
<sup>5</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, II. Bd., 2. Teil, Bandteil a, Berlin 1960.



STEIN<sup>5</sup> 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.<sup>4</sup> entnommen. Die relativen Feuchten bei 25 °C über den gesättigten Lösungen in H<sub>2</sub>O (Spalte 6) entnehmen wir den Angaben von YOUNG<sup>1</sup>. Diese Werte dienen zur Berechnung der Dampfdrucke über gesättigten Lösungen in H<sub>2</sub>O (Spalte 3).

Nach Abzug der von uns ermittelten Differenzen erhielten wir die absoluten Dampfdrucke über gesättigten Lösungen in D<sub>2</sub>O (Spalte 4). Aus diesen Werten errechneten wir schließlich die in der Tabelle angegebenen relativen Feuchten der D<sub>2</sub>O-Atmosphären über den entsprechenden Lösungen (Spalte 7). Die Dampfdrucke der gesättigten Lösungen in D<sub>2</sub>O sind stets kleiner als die der gesättigten Lösungen in H<sub>2</sub>O.

In Spalte 5 sind die prozentualen Abweichungen der Dampfdrucke über D<sub>2</sub>O-Lösungen gegenüber denen der H<sub>2</sub>O-Lösungen zusammengestellt.

Dagegen sind die relativen Feuchten über den D<sub>2</sub>O-Lösungen stets größer als die relativen Feuchten über den H<sub>2</sub>O-Lösungen (Spalten 6 und 7). Die relative Dampfdruckerniedrigung muß also für D<sub>2</sub>O-Lösungen geringer sein als für H<sub>2</sub>O-Lösungen.

Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Tatsache, daß die Löslichkeit der Salze in D<sub>2</sub>O geringer ist als die Löslichkeit in H<sub>2</sub>O<sup>6</sup>. In Spalte 8 sind die prozentualen Unterschiede der relativen Feuchten über den D<sub>2</sub>O-Lösungen und den H<sub>2</sub>O-Lösungen zusammengestellt, wobei die jeweilige relative Feuchte über der H<sub>2</sub>O-Lösung gleich 100% gesetzt wurde.

<sup>6</sup> D'ANS-LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Berlin 1949, S. 939–940.

## Eine Gasmischung aus Argon und Stickstoff als Füllung für $\alpha$ -Proportionalzählrohre

DIETRICH HEYE

Bundesanstalt für Bodenforschung, Hannover

(Z. Naturforsch. **21 a**, 685–686 [1969]; eingegangen am 20. Februar 1969)

A counting gas has been tested which can be used for  $\alpha$ -proportional counting at high temperatures (700 °C). A mixture of 13 parts Ar and 1 part N<sub>2</sub> 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 10<sup>8</sup> 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 [ $T_{1/2}(\text{Rn}) = 3,8 \text{ d}$ ,  $T_{1/2}(\text{Tn}) = 51,5 \text{ s}$  und  $T_{1/2}(\text{An}) = 3,92 \text{ s}$ ].

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-

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

Ein Zählgas für diesen Verwendungszweck muß folgende Bedingungen erfüllen:

- Es muß gute Proportionaleigenschaften für  $\alpha$ -Strahlung aufweisen, damit ein  $\alpha$ -Plateau geringer Steigung zustande kommt.
- Es muß selbstlöschend sein, damit auch verzögerte Koinzidenzen im Bereich einiger Millisekunden gemessen werden können.
- Es darf durch höhere Temperaturen nicht zersetzbar 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.<sup>1</sup>. Setzt man diese Gase einer höheren Temperatur aus, so werden sie thermisch zersetzt und verlieren ihre Eignung als Zählgas. CO<sub>2</sub> spaltet sich bei höherer Temperatur in CO und O<sub>2</sub>, 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-NEUERT<sup>1</sup> 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-

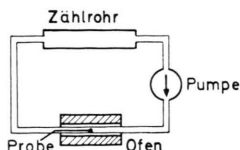


Abb. 1. Zirkulationssystem mit Pumpe zur kontinuierlichen Messung der von der Schmelze abgegebenen Emanation.

<sup>1</sup> FÜNFER-NEUERT, Zählrohre und Szintillationszähler, Verlag G. Braun, Karlsruhe 1959.