

## Isotopieeffekte in den Hydratstrukturen von festem und gelöstem Kupfersulfat

B. MAIWALD \* und K. HEINZINGER

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz

(Z. Naturforsch. 27 a, 819–826 [1972]; eingegangen am 11. Februar 1972)

*Isotope Effects in the Hydrated Structure of Solid and Aqueous Copper Sulphate*

The fractionation of the oxygen isotopes of the water molecules in  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  and in aqueous solutions of copper sulphate has been measured at 25 °C. In the total crystal water (G) three kinds of water can be distinguished by their binding: 1) The bisector of the two lone pairs directed towards the copper ion ( $\text{K}_1$ ), 2) One of the lone pairs directed towards the copper ion ( $\text{K}_2$ ), 3) The two lone pairs directed towards two hydrogen atoms of water molecules coordinated with the copper ion (L). The water molecules in the copper sulphate solution are considered either hydration water (HW) or bulk water (FW). Defining  $\alpha_{A-B} = (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_A / (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_B$  the following results have been obtained:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{K}_1-G} &= 0.9943 \pm 0.0003, & \alpha_{\text{HW-FW}} &= 1.0207 \pm 0.0004, \\ \alpha_{\text{K}_2-G} &= 0.9886 \pm 0.0003, & \alpha_{G-FW} &= 1.0120 \pm 0.0003, \\ \alpha_{L-G} &= 1.034 \pm 0.002. \end{aligned}$$

There remains some doubt if the values attributed to  $\alpha_{\text{K}_1-G}$  and  $\alpha_{\text{K}_2-G}$  have to be interchanged.

The elementary cell of  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  consists of two molecules. Four molecules of  $\text{K}_1$ -water are coordinated with one copper ion and four molecules of  $\text{K}_2$ -water are coordinated with the second copper ion. The remaining two water molecules are of L-type. It is concluded from the results that on dehydration at temperatures below 50 °C first one copper ion loses its water and then the other. There is some doubt as to which group breaks up first. In addition, the results show that the L-type water becomes quantitatively the water of the monohydrate in agreement with the conclusions drawn from the results of the fractionation of the hydrogen isotopes in  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ . It is demonstrated that, by considering only the overall fractionation of the oxygen or hydrogen isotopes between total crystal water and the saturated solution, wrong conclusions about the crystallization process could be drawn.

In the case of  $\text{CuCl}_2$  solutions, it has been shown that the separation factor  $\alpha_{\text{HW-FW}}$  is sensitive towards changes in the structure of the solution.

## 1. Einleitung

In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> wurde gezeigt, daß die aus der Struktur des  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ <sup>2</sup> bekannte unterschiedliche Bindung der Wassermoleküle im Kristall – vier Wassermoleküle sind an das Kupferion gebunden, das fünfte über vier Wasserstoffbrücken – mit einem Unterschied im D/H-Verhältnis dieser beiden Wasserarten verbunden ist. Die gefundene Fraktionierung entspricht nach Vorzeichen und Größenordnung den Effekten, wie sie in wäßrigen Elektrolytlösungen gefunden wurden<sup>3–5</sup>. Auch in der Lösung haben wir im wesentlichen zwei Wasserarten zu unterscheiden. Das Hydratwasser des Kations entspricht dem im Kristall an das Kupferion gebundenen Wasser und das freie Wasser der Lösung dem über vier Wasserstoffbrücken gebundenen.

Diese Isotopieeffekte im Wasser von Hydratkristallen ermöglichen Aussagen über Kristallisationsvorgänge und Entwässerung. Es war zwar schon früher für eine Anzahl von Hydratkristallen gefunden worden, daß das leichte Wasserstoffisotop im Gesamtkristallwasser relativ zur Mutterlauge angereichert ist (siehe z. B. BARRER und DENNY<sup>6</sup>), die Kenntnis dieser gemittelten Effekte kann aber leicht zu falschen Schlüssen über den Kristallisationsvorgang führen<sup>7</sup>, wie von uns in einer kurzen Arbeit bereits gezeigt wurde<sup>8</sup>. Unsere Messungen ergaben außerdem, daß das über vier Wasserstoffbrücken gebundene Wassermolekül bei Entwässerungstemperaturen unterhalb von 50 °C quantitativ zum Wasser des Monohydrats wird.

Die mit Hilfe der Wasserstoffisotopieeffekte gewonnenen Aussagen legten es nahe, diese Messungen auf die Sauerstoffisotopieeffekte auszudehnen. Es war bekannt, daß sich das schwere Sauerstoffisotop im Kristallwasser relativ zur Mutterlauge anreichert<sup>9</sup>. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den von TAUBE<sup>10</sup> gemessenen Werten, die be-

Sonderdruckanforderungen an Dr. K. HEINZINGER, Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), D-6500 Mainz, Saarstraße 23.

\* Dissertation, Mainz 1971 (D 77).



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.

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.

This work has been digitalized 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.

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.

sagen, daß für fast alle von ihm untersuchten Elektrolytlösungen das schwere Isotop im Hydratwasser angereichert ist. Beim Sauerstoff werden beim Übergang vom freien Wasser zum Hydratwasser zwei Wasserstoffbrückenbindungen durch eine Metall-Sauerstoff-Bindung ersetzt. Das bedeutet eine wesentlich stärkere Änderung des Bindungszustandes als beim Wasserstoff, wo der Bindungszustand der Wasserstoffatome durch die Entstehung der M—O-Bindung nur indirekt beeinflusst wird. Es sind deshalb beim Sauerstoff relativ größere Isotopieeffekte zu erwarten. Kleinere Unterschiede im Bindungszustand sollten sich bereits als Isotopieeffekte bemerkbar machen.

Die Elementarzelle des  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  besteht aus zwei Molekülen. Die Bindungen der jeweils 4 Wassermoleküle an die beiden Kupferionen sind verschieden. In einem Fall halbiert die Verlängerung der Verbindungslinie Cu—O den Winkel O—H—O, im anderen Fall ist ein lone pair orbital gegen das Kupferion gerichtet<sup>11, 12</sup>. In dieser Arbeit wird gezeigt, daß diese Bindungsunterschiede zu unterschiedlichen Sauerstoffisotopenverhältnissen führen. Aus den Ergebnissen folgt, daß bei der Entwässerung bei Zimmertemperatur die Wassermoleküle nicht vermischt werden, sondern, daß erst das eine Oktaeder sein Wasser abgibt und dann das andere. Es wird bestätigt, daß das über vier Wasserstoffbrücken gebundene Wasser quantitativ zum Wasser des Monohydrats wird.

Am Beispiel von  $\text{CuCl}_2$ -Lösungen wird gezeigt, daß sich Strukturänderungen in Lösungen im Trennfaktor der Sauerstoffisotope zwischen Hydratwasser und freiem Wasser deutlich bemerkbar machen.

## 2. Apparatur und Ausführung der Messungen

Die für die Versuche benutzten  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ -Kristalle wurden bei einer Temperatur von 25 °C aus einer übersättigten Kupfersulfatlösung gewonnen. Zur Vermeidung von Isotopieeffekten wurden die Kristalle in einem abgeschlossenen Gefäß hergestellt, auf die gleiche Weise wie in einer vorausgegangenen Arbeit<sup>1</sup> beschrieben. Das Wasser zur Herstellung der Lösung hatte natürliche Isotopenzusammensetzung.

Den fein zerriebenen  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ -Kristallen wurde das Wasser in ein oder mehreren Fraktionen entzogen. Der Entzug der ersten vier Wasser erfolgte im Vakuum bei Temperaturen um etwa 30 °C. Die Temperatur wurde so niedrig gewählt, um einen Austausch des Hydratwassers im Kristall zu verhindern<sup>1</sup>. Der dafür erforderliche Zeitaufwand von einigen Tagen wurde in Kauf genommen. Der Entzug des fünften Wassers er-

folgte bei 230 °C und konnte dadurch in einigen Stunden ausgeführt werden. Bei Zimmertemperatur war ein Entzug des fünften Wassers in annehmbaren Zeiträumen nicht möglich. Diese hohe Entwässerungstemperatur ist ohne Bedeutung in Bezug auf den Austausch von Kristallwasser, denn beim Monohydrat liegt nur noch eine Wasserart vor. Es stellte sich aber heraus, daß im Vakuum eine Zersetzung des Sulfats auftrat, die eine Verschiebung des Sauerstoffisotopenverhältnisses im Wasser bewirkte, die größer war als im Rahmen dieser Versuche in Kauf genommen werden konnte. Die Zersetzung konnte dadurch verhindert werden, daß die Entwässerung unter Schutzgas erfolgte. Die verwendete Apparatur ist in Abb. 1 dargestellt. Wasserfreies Argon wurde über eine Kühlfalle in die evakuierte Apparatur eingelassen und durch eine Membranpumpe bei einem Druck von ca. 1 Atmosphäre in geschlossenem Kreislauf durch die Apparatur gepumpt. Das Gas strömte aus dem Vorratsvolumen über einen Durchflußanzeiger in den Gaswärmer ein. Er bestand aus einer Glasrohrspirale, die von einem Widerstandsofen umgeben war. Von dort gelangte das Gas in das Entwässerungsgefäß, das sich zur besseren Temperaturkonstanz ebenfalls in einem Widerstandsofen befand. Die Entwässerungstemperatur wurde mit einem Thermoelement kontrolliert. Das  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  befand sich in einem Glasschiffchen, um eine gleichmäßige Erwärmung zu erreichen. Das von dem Gas mitgeführte Kristallwasser wurde im Kondensor ausgefroren, der aus einer Doppelkühlfalle bestand. Die Kühlflüssigkeit war Methanol, das umgepumpt wurde und mit Hilfe eines Kälteaggregats auf einer Temperatur von -70 °C gehalten wurde. Nach Beendigung der Entwässerung wurde das Argon abgepumpt und das Wasser in das Probengefäß umgefroren.

Die hohe Entwässerungstemperatur führte außerdem zu einem Austausch der Sauerstoffisotope zwischen dem Hydratwasser und dem Sulfat. Aus diesem Grunde mußte zu jedem Versuch das Isotopenverhältnis im Sulfatsauerstoff bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurde das Anhydrid nach der Entwässerung in Wasser gelöst und das Sulfat als Bariumsulfat gefällt. Da die Fällung bei Zimmertemperatur erfolgte, änderte sich dabei das Sauerstoffisotopenverhältnis im Sulfat nicht<sup>13</sup>. Zur Reduktion des Sulfats wurde dieselbe Apparatur verwendet, die zur Reduktion von Magnetit aufgebaut worden war und in einer vor kurzem erschienenen Arbeit<sup>14</sup> beschrieben ist. Das Bariumsulfat wurde mit der vielfachen Gewichtsmenge reinen Graphits gemischt. Jeweils ca. 100 mg des Gemisches wurden in einem Graphittiegel mit Hilfe eines Induktionsofens bei 1100 °C reduziert. Das entstandene Gemisch aus CO und CO<sub>2</sub> wurde dann mit Hilfe einer Gasentladung quantitativ zu CO<sub>2</sub> umgewandelt.

Das Sauerstoffisotopenverhältnis der Wasserproben wurde durch Äquilibrieren mit CO<sub>2</sub>-Gas bestimmt. Zum Äquilibrieren wurden die Probegefäße (Abb. 1), die ein Volumen von ca. 7 cm<sup>3</sup> hatten, mit CO<sub>2</sub> aus einer Druckflasche (Deutsche L'Air Liquide, CO<sub>2</sub>-N 48, Reinheitsgrad 99,9986%) mit einem Druck von ca. 200 Torr gefüllt und in einem Thermostaten bei einer

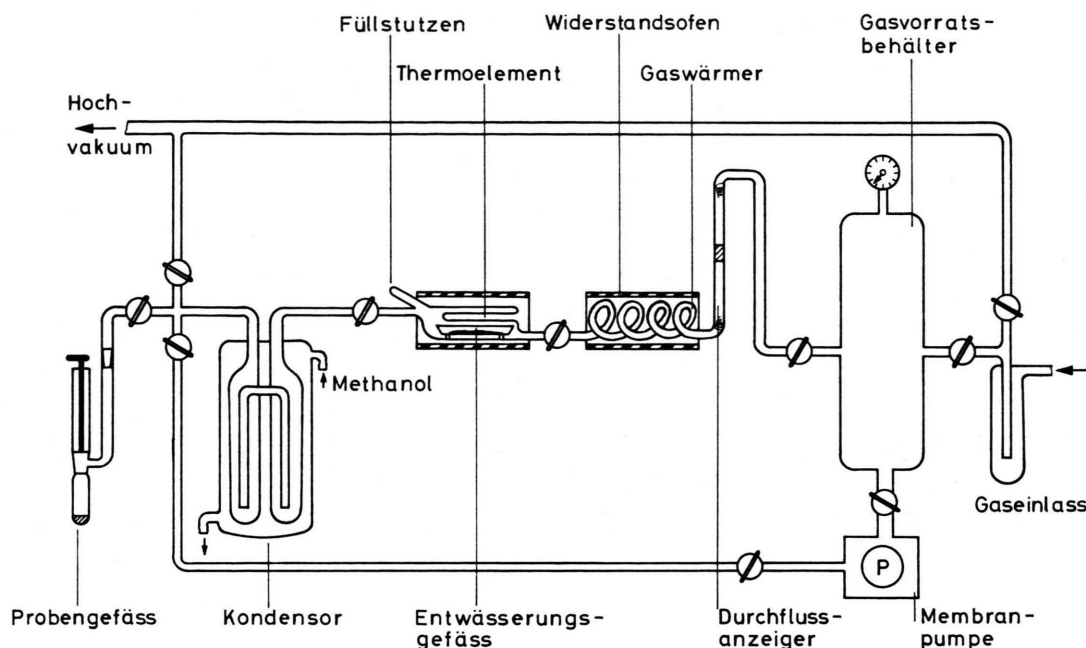


Abb. 1. Experimentelle Anordnung zum Entzug des Kristallwassers im Argonstrom.

Temperatur von  $25^\circ\text{C}$  einige Stunden geschüttelt. Der Trennfaktor der Sauerstoffisotope zwischen  $\text{CO}_2$ -Gas und Wasser ist bekannt<sup>15</sup>. Das Sauerstoffisotopenverhältnis der  $\text{CO}_2$ -Proben wurde relativ zu einem  $\text{CO}_2$ -Standard mit einem Atlas-Massenspektrometer M 86 bestimmt.

Um hinreichend große Wasserproben bei der fraktionierten Entwässerung zu erhalten, betrug die Einwäge zwischen einem und zwei Gramm  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Außer der Fraktionierung der Sauerstoffisotope im Kristallwasser von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  wurde auch der Trennfaktor der Sauerstoffisotope zwischen Hydratwasser und freiem Wasser in Lösungen von  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{CuCl}_2$  bestimmt. Dazu wurden sowohl Lösungen der beiden Salze mit unterschiedlicher Konzentration als auch reines Wasser – mit gleicher Isotopenzusammensetzung wie das zur Herstellung der Lösungen benutzte – wie oben beschrieben mit  $\text{CO}_2$  äquilibriert.

### 3. Meßergebnisse

Die im Rahmen dieser Arbeit ausgeführten Messungen der Sauerstoffisotopieeffekte lassen sich in zwei Gruppen unterteilen:

- Effekte im Kristallwasser von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,
- Effekte in wäßrigen Lösungen von  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{CuCl}_2$ .

Alle Meßergebnisse sind als Trennfaktoren  $\alpha_{A-B}$  angegeben, definiert durch:

$$\alpha_{A-B} = (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_A / (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_B.$$

a) Die Trennfaktoren  $\alpha_{P-M}$  der Wassermengen (P), die bei partiellen Dehydrierungen aufgefangen wurden, in Bezug auf die Mutterlauge (M), sind in Abb. 2 als Funktion des Dehydrierungsgrades  $m/m_0$  aufgetragen.  $m$  und  $m_0$  sind die Massen des jeweils entzogenen und vorhandenen Wassers. Bei einem Teil der Versuche wurden der Pentahydratprobe mehrere Wasserfraktionen entzogen (bis zu 3). Ein solcher Versuch lieferte, unter Anwendung der Massenbilanz, entsprechend mehrere Punkte in Abb. 2. Insgesamt liegen der Abb. 2 25 Entwässerungsversuche zugrunde. Der Meßwert bei  $m/m_0 = 1$  ist ein Mittelwert aus 10 Versuchen. Dieser Meßwert ist der einzige, der durch Entwässerung bei hohen Temperaturen gewonnen wurde. Die erforderliche Korrektur auf Grund des Austausches mit dem Sulfatsauerstoff ist berücksichtigt.

Eine weitere Korrektur für alle Meßpunkte war erforderlich, weil in allen Fällen die gesamte entzogene Wassermenge geringer war als aus der Einwäge errechnet wurde. Diese Differenz entstand, weil beim Evakuieren der Apparatur nach Einbringen der Probe Wasserdampf mit abgepumpt wurde, denn das  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  hat bei Zimmertemperatur bereits einen merklichen Dampfdruck. Daraus ergibt sich, daß das Gewicht der ersten Fraktion um

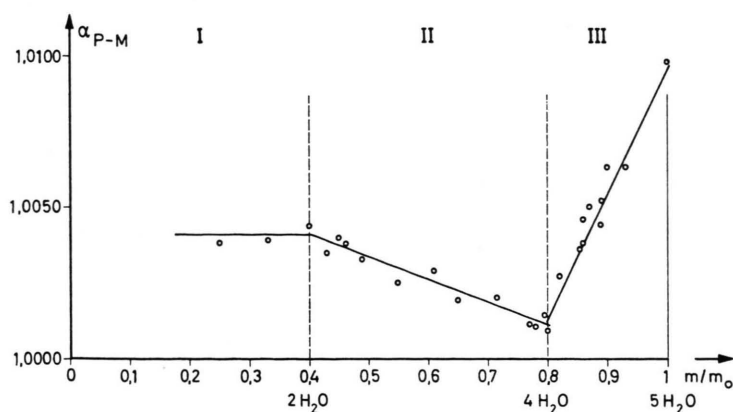


Abb. 2. Meßergebnisse bei partieller Entwässerung des  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Der Trennfaktor der Sauerstoffisotope des entzogenen Wassers (P) relativ zur Mutterlauge (M) ist aufgetragen in Abhängigkeit von der entzogenen relativen Wassermenge.

die fehlende Wassermenge vergrößert werden mußte. Die Korrektur beschränkte sich aber nicht nur auf die  $m/m_0$ -Werte, sondern für alle Meßpunkte  $m/m_0 > 0,4$  änderte sich entsprechend auch  $\alpha_{P-M}$ .

Der Verlauf des Trennfaktors  $\alpha_{P-M}$  als Funktion der entzogenen Wassermenge läßt sich in drei Bereiche einteilen entsprechend der Existenz eines stabilen Trihydrats und Monohydrats. In jedem der drei Bereiche verläuft die Kurve im Rahmen der Fehlergrenze linear. Aus dem linearen Verlauf folgt, daß es im  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  drei verschiedene Arten von Wasser gibt, die sich im Sauerstoffisotopenverhältnis unterscheiden, und daß eine Isotopenanreicherung auf Grund einer Rayleigh-Destillation nicht auftritt. Wenn man die einzelnen Wasserarten — entsprechend einer früher eingeführten Nomenklatur<sup>1</sup> — mit  $K_1$ -Wasser (Bereich I),  $K_2$ -Wasser (II) und L-Wasser (III) bezeichnet, dann ergeben sich relativ zur Mutterlauge die folgenden Trennfaktoren:

$$\alpha_{K_1-M} = 1,0041 \pm 0,0003,$$

$$\alpha_{K_2-M} = 0,9983 \pm 0,0003,$$

$$\alpha_{L-M} = 1,044 \pm 0,002.$$

Die angegebenen Werte wurden aus den Meßpunkten mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt. Die angegebenen Fehler sind mittlere quadratische Fehler.

Der Wert für  $\alpha_{P-M}$  bei  $m/m_0 = 1$  gibt den Trennfaktor zwischen Gesamtkristallwasser und Mutterlauge an:

$$\alpha_{G-M} = 1,0098 \pm 0,0006.$$

b) Die Meßergebnisse für die Fraktionierung der Sauerstoffisotope in wäßrigen Lösungen von  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{CuCl}_2$  in Abhängigkeit von der Konzentration sind in Abb. 3 dargestellt. Die Größe  $\delta$  ist definiert

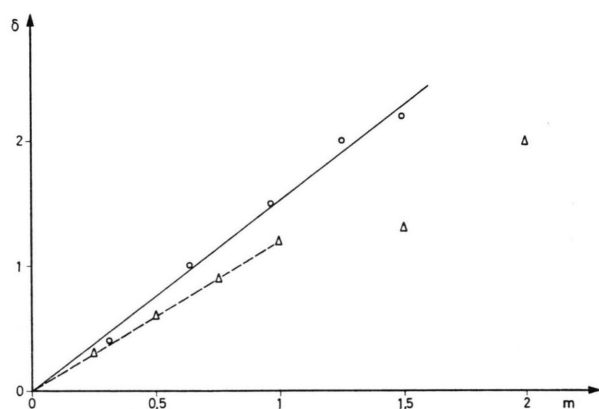


Abb. 3. Die Fraktionierung der Sauerstoffisotope zwischen freiem Wasser und Lösungswasser in  $\text{CuSO}_4$ - und  $\text{CuCl}_2$ -Lösungen.  $\delta = (1 - \alpha_{FW-LW}) \cdot 10^3$ ,  $m$  = Konzentration in Mole pro Liter  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\circ$   $\text{CuSO}_4$ ;  $\triangle$   $\text{CuCl}_2$ .

durch:

$$\delta = (1 - \alpha_{FW-LW}) \cdot 10^3.$$

Unter der Annahme, daß in der wäßrigen Lösung das zur Herstellung der Lösung benutzte Wasser (LW) nur in 2 Arten von Wasser aufspaltet, die sich in bezug auf ihr Sauerstoffisotopenverhältnis unterscheiden — Hydratwasser der Kationen (HW) und freies Wasser der Lösung (FW) — gilt bei Vergleich der Sauerstoffisotopenverhältnisse von  $\text{CO}_2$ , das mit der Lösung äquilibriert ist ( $\text{CO}_2^*$ ), oder mit reinem Wasser ( $\text{CO}_2$ ):

$$\alpha_{\text{CO}_2^*-\text{CO}_2} = \alpha_{FW-LW}.$$

Auf Grund der Massenbilanz ergibt sich aus  $\alpha_{FW-LW}$  der Fraktionierungsfaktor zwischen Hydratwasser und Lösungswasser:

$$\alpha_{HW-LW} = \alpha_{FW-LW} + \frac{55 \cdot 51}{n \cdot m} (1 - \alpha_{FW-LW})$$



und daraus folgt für die Fraktionierung zwischen Hydratwasser und freiem Wasser

$$\alpha_{\text{HW-FW}} = 1 + \frac{55 \cdot 51}{n \cdot m} \left( \frac{1 - \alpha_{\text{FW-LW}}}{\alpha_{\text{FW-LW}}} \right),$$

wobei  $n$  die Hydratationszahl des Kations und  $m$  die Konzentration der Lösung in Mole/l  $\text{H}_2\text{O}$  bedeutet. Im Rahmen dieser Arbeit gilt  $\alpha_{\text{FW-LW}} = 1 \pm x$  mit  $x \ll 1$ . Deshalb ist in guter Näherung  $\alpha_{\text{HW-FW}}$  von  $m$  unabhängig, wenn  $\delta$  linear von der Konzentration abhängt.

Aus Abb. 3 ergibt sich, daß für das  $\text{CuSO}_4$   $\delta$  direkt proportional  $m$  ist. Mit  $n = 4$  folgt daraus:

$$\alpha_{\text{HW-FW}} = 1,0207 \pm 0,0004.$$

Die Meßpunkte für  $\text{CuCl}_2$  lassen sich bis  $m = 1$  durch eine Gerade darstellen. Für kleine Konzentrationen ist es sicher berichtigt, als Hydratationszahl vier anzunehmen. Dann ergibt sich:

$$\alpha_{\text{HW-FW}} = 1,0165 \pm 0,0004 \text{ für } m < 1.$$

Bei einer Konzentration von  $m \approx 1$  tritt offensichtlich eine Umstrukturierung der Hydrathülle des Kupferions auf. Einen Hinweis darauf gibt auch die Farbänderung der  $\text{CuCl}_2$ -Lösung von blau nach grün bei etwa dieser Konzentration. Eine Berechnung von  $\alpha_{\text{HW-FW}}$  für  $m > 1$  erscheint nicht sinnvoll, weil nicht sicher ist, ob und wie sich Hydratationszahl und effektive Konzentration der Kupferionen ändern.

#### 4. Diskussion

Die Meßergebnisse für die relative Sauerstoffisotopenverteilung im Gleichgewicht für das System ge-

sättigte Kupfersulfatlösung –  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  sind in Abb. 4 zusammengestellt.

Die drei Trennfaktoren im Kristallwasser entsprechen – wie oben gezeigt wurde – drei Arten von Wasser, die sich auf Grund ihrer Bindung unterscheiden. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den Strukturuntersuchungen des  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  von BACON und CURRY<sup>2</sup>, aus denen sich auch drei verschiedene Bindungsarten der Wassermoleküle ergeben. Die Elementarzelle des  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  besteht aus zwei Molekülen. Je vier Wassermoleküle sind an ein Kupferion gebunden. Sie bilden die Mittelebene eines Oktaeders, an dessen Spitzen Sauerstoffatome aus den Sulfatgruppen sitzen. Die beiden restlichen Wassermoleküle sind über vier Wasserstoffbrücken gebunden. Die Bindungen der Wassermoleküle an die Kupferionen sind in den beiden Oktaedern der Elementarzelle verschieden. In einem Oktaeder sind die Mittellinien zwischen den beiden einsamen Elektronenpaaren der Wassermoleküle auf das Kupferion gerichtet, im anderen Oktaeder ist ein einsames Elektronenpaar auf das Kupferion gerichtet<sup>11, 12</sup>.

Da 1/5 des Kristallwassers über vier Wasserstoffbrücken gebunden ist, muß das so gebundene Wasser dem L-Wasser von Abb. 4 zugeordnet werden. Der relativ große Unterschied zwischen den Trennfaktoren  $\alpha_{\text{K}_1-\text{G}}$  bzw.  $\alpha_{\text{K}_2-\text{G}}$  und  $\alpha_{\text{L-G}}$  ist auf Grund der sehr verschiedenen Bindung der Wassermoleküle – Kupfer – Sauerstoff-Bindung und Wasserstoffbrückenbindung – zu erwarten. In dem Oktaeder, in dem die Mittellinien zwischen den beiden einsamen Elektronenpaaren der Wassermoleküle auf das Kupferion gerichtet sind, sind die Cu – O-Abstände kleiner als im anderen Oktaeder<sup>2</sup>. Es ist an-

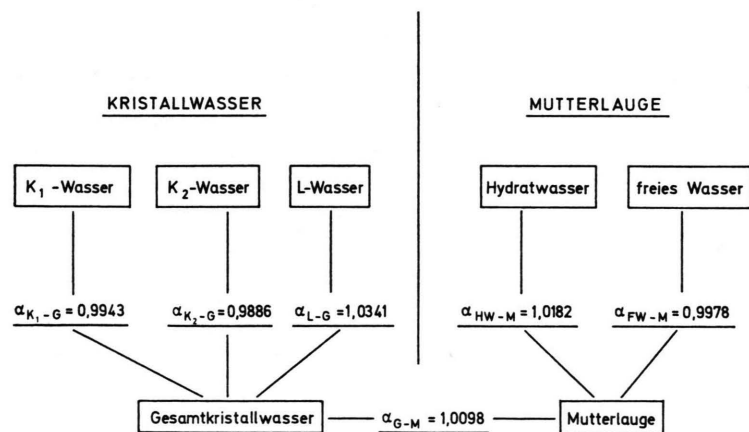


Abb. 4. Die Gleichgewichtsverteilung der Sauerstoffisotope im System Mutterlauge –  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ .

zunehmen, daß die Kupfer – Sauerstoff-Bindung hier stärker ist. Es ist naheliegend, diesem Oktaeder das Wasser mit dem größeren  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis – das  $\text{K}_1$ -Wasser – zuzuordnen.

Für den Versuch einer quantitativen Erklärung der gemessenen Trennfaktoren stehen nur die Schwingungsfrequenzen des  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  zur Verfügung. Es liegen zwar auch infrarotspektroskopische Untersuchungen von NAKAGAWA und SHIMANOCHI<sup>16</sup> und von FERRARO und WALKER<sup>17</sup> vor, aber nur die von BOUTIN, SAFFORD und DANNER<sup>18</sup> mit Hilfe der inelastischen Neutronenstreuung bestimmten Frequenzen sind hinreichend genau. Obwohl die Zuordnung der Frequenzen einige Schwierigkeiten macht, konnte von PRASK und BOUTIN<sup>19</sup> auf Grund der Untersuchungen an einer größeren Zahl von Hydratkristallen geschlossen werden, daß die Metall – Sauerstoff-Streckschwingungen im Bereich  $300 - 500 \text{ cm}^{-1}$  liegen. Für  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  wurden in diesem Bereich die beiden Frequenzen  $464 \pm 16 \text{ cm}^{-1}$  und  $296 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$  gefunden<sup>18</sup>. Wenn man die höhere Frequenz dem  $\text{K}_1$ -Wasser zuordnet, dann kann man unter der vereinfachenden Annahme, daß nur die Cu – O-Streckschwingung einen Beitrag zum Isotopieeffekt liefert, den Trennfaktor  $\alpha_{\text{K}_1 - \text{K}_2}$  ausrechnen mit Hilfe der Beziehung<sup>20</sup>:

$$\alpha_{\text{K}_1 - \text{K}_2} = 1 + \frac{1}{12} \left( \frac{h c}{k T} \right)^2 (\nu_{\text{K}_1} \Delta \nu_{\text{K}_1} - \nu_{\text{K}_2} \Delta \nu_{\text{K}_2}).$$

Die Frequenzverschiebungen  $\Delta \nu$  auf Grund der Isotopensubstitution werden abgeschätzt durch die Wurzel aus dem Verhältnis der reduzierten Massen von Cu und  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  bzw.  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ . Es ergibt sich:

$$\alpha_{\text{K}_1 - \text{K}_2} = 1,010 \pm 0,002$$

im Vergleich zum gemessenen Wert von  $1,0058 \pm 0,0004$ . Eine bessere Übereinstimmung ist auf Grund der Vereinfachungen nicht zu erwarten.

Der Trennfaktor  $\alpha_{\text{HW} - \text{FW}} = \alpha_{\text{HW} - \text{M}} / \alpha_{\text{FW} - \text{M}}$  zeigt, daß das schwere Sauerstoffisotop im Hydratwasser des Kations gegenüber dem freien Wasser der Mutterlauge angereichert ist. Die Berechnung dieses Trennfaktors erfolgte unter der Annahme, daß die Hydratationszahl des Kupferions 4 ist und daß in Analogie zum K-Wasser und L-Wasser in der Mutterlauge auch nur zwei Arten von Wasser vorhanden sind, die sich in Bezug auf ihr Sauerstoffisotopenverhältnis unterscheiden – Hydratwasser der Kationen und freies Wasser. Es ist sicher richtig, daß sowohl der Einfluß des Kations auf die Struktur der

Lösung über die vier Wassermoleküle der ersten Hydratation hinausreicht als auch ein Einfluß der Anionen auf den Bindungszustand der benachbarten Wassermoleküle vorhanden ist. In beiden Fällen darf aber angenommen werden, daß die Wasserstoffbrückenbindungen als solche erhalten bleiben und dadurch der Bindungszustand dieser Wassermoleküle nicht sehr verschieden von dem des freien Wassers ist. Diese Annahme wird erhärtet durch die Messungen von TAUBE<sup>10</sup>. Er hat den hier mit  $\alpha_{\text{CO}_2^* - \text{CO}_2}$  bezeichneten Trennfaktor für eine Anzahl von Elektrolytlösungen gemessen und gefunden, daß dieser Trennfaktor praktisch unabhängig vom Anion ist und nur vom Kation abhängt.

Zum Vergleich mit den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Trennfaktoren für die Sauerstoffisotope sind die entsprechenden Wasserstoffisotopieeffekte<sup>1</sup> in Abb. 5 zusammengestellt. Die Fraktionierung der Wasserstoffisotope in der Mutterlauge ist noch nicht gemessen. Vorläufige Messungen haben gezeigt, daß das Deuterium im freien Wasser der Lösung angereichert ist. Da die gesättigte  $\text{CuSO}_4$ -Lösung nur eine Konzentration von 1,5 Mole/l  $\text{H}_2\text{O}$  hat, kann für die folgenden qualitativen Überlegungen ohne Bedenken das Wasserstoffisotopenverhältnis der Mutterlauge gleich dem des freien Wassers angenommen werden.

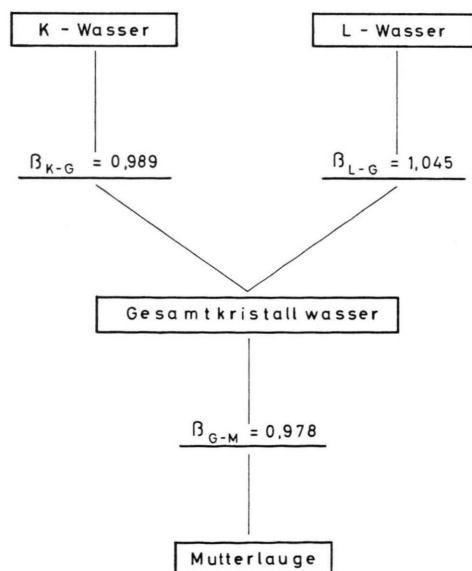


Abb. 5. Die Gleichgewichtsverteilung der Wasserstoffisotope im System Mutterlauge –  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ .

Die Wasserstoffisotopenverhältnisse in  $\text{K}_1$ -Wasser und  $\text{K}_2$ -Wasser sind im Rahmen der Fehlergrenzen

gleich. Das ist nicht überraschend, denn die Unterschiede in der Kupfer – Sauerstoff-Bindung, die zum unterschiedlichen Sauerstoffisotopenverhältnis führen, bewirken nur eine indirekte Änderung des Bindungszustandes der Wasserstoffisotope im K-Wasser.

Im K-Wasser ist das schwere Sauerstoffisotop angereichert und Deuterium abgereichert relativ zum freien Wasser der Lösung. Das unterschiedliche Vorzeichen des Isotopieeffektes ist verständlich, wenn man bedenkt, daß durch die Bindung des Wassermoleküls an das Kupferion zwei Wasserstoffbrückenbindungen durch eine Metall – Sauerstoff-Bindung ersetzt werden. Die dadurch auftretende Cu – O-Streckschwingung bewirkt eine Anreicherung des  $^{18}\text{O}$  im K-Wasser. Gleichzeitig bedeutet dieser Übergang eine Reduktion von vier auf drei Bindungen und damit eine Erniedrigung der Librationsfrequenz des Wassermoleküls um die Achse Cu – O, was zu einer Abreicherung des Deuteriums führt. Diese getrennte, qualitative Erklärung des Sauerstoffisotopieeffektes durch die Cu – O-Streckschwingung und des Wasserstoffisotopieeffektes durch die Librationschwingung ist deshalb berechtigt, weil auf der einen Seite durch die Cu – O-Streckschwingung der Bindungszustand der Wasserstoffatome nur indirekt beeinflusst wird und auf der anderen Seite die Librationsschwingung keinen Einfluß auf das Sauerstoffisotopenverhältnis hat, denn das Sauerstoffatom sitzt auf der Drehachse.

Die gleiche Überlegung, die zur Erklärung der K-Wasser-Isotopieeffekte führte, gilt qualitativ auch für das Hydratwasser des Kations in der Lösung – in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund.

Die Anreicherung der schweren Isotope im L-Wasser relativ zum freien Wasser in beiden Fällen ist auf die eisähnliche Bindung des L-Wassers im Kristall zurückzuführen. Diese eisähnliche Bindung zeigt sich im Frequenzspektrum, das mit Hilfe der inelastischen Neutronenstreuung<sup>18</sup> gewonnen wurde. Die schweren Isotope sind im Gleichgewicht zwischen Wasser und Eis in beiden Fällen im Eis angereichert<sup>21</sup>.

Mit der Deutung der Isotopieeffekte im K-Wasser und L-Wasser ist auch die Anreicherung des leichten Wasserstoffisotopes und des schweren Sauerstoffiso-

topes im Gesamtkristallwasser relativ zur Mutterlauge erklärt.

Die Isotopieeffekte zeigen, daß bei der Entwässerung des  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  bei Temperaturen unterhalb  $50^\circ\text{C}$  die drei im Kristall vorliegenden Wasserarten nicht vermischt werden. Beim Übergang vom Pentahydrat zum Trihydrat verliert das eine Oktaeder sein Wasser, beim Übergang vom Trihydrat zum Monohydrat das andere. Das über Wasserstoffbrücken gebundene Wasser wird quantitativ zum Wasser des Monohydrats.

In einer Arbeit über den Kristallisationsvorgang beim  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  wird von TANAKA und NEGITA<sup>7</sup> aus der Abreicherung des Tritiums im Gesamtkristallwasser gegenüber der Mutterlauge geschlossen, daß ein Diffusionsvorgang für den Isotopieeffekt verantwortlich ist. Die in dieser Arbeit gefundene Verteilung der Isotope auf die einzelnen Kristallwasserarten steht im Widerspruch zu diesen Schlußfolgerungen<sup>8</sup>. Es muß angenommen werden, daß beim Kristallisationsvorgang der Einbau der Wassermoleküle im Isotopengleichgewicht erfolgt.

Die Meßergebnisse bei den  $\text{CuCl}_2$ -Lösungen zeigen bis zur Konzentration von 1 Mol/l  $\text{H}_2\text{O}$  eine lineare Abhängigkeit der  $\delta$ -Werte von  $m$ . Es liegt also bis zu dieser Konzentration ein konstanter Trennfaktor  $\alpha_{\text{HW-FW}}$  vor, der um ca. 20% kleiner ist als beim  $\text{CuSO}_4$ . Um diesen Unterschied zu verstehen, muß der Einfluß der Anionen genauer untersucht werden. Aus der Literatur ist bekannt, daß in wäßrigen  $\text{CuCl}_2$ -Lösungen Komplexe der Art  $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  auftreten, die eine Farbänderung der Lösung von blau nach grün bei etwa 1 Mol/l  $\text{H}_2\text{O}$  bewirken. Aus Abb. 3 ist ersichtlich, daß die Sauerstoffisotopieeffekte sehr deutlich solche Strukturänderungen widerspiegeln. Die bis jetzt vorliegenden Messungen reichen nicht aus, um begründete Aussagen über den Zusammenhang zwischen Strukturänderungen und Isotopieeffekten zu machen. Es sind zusätzliche Messungen erforderlich, die auch die Wasserstoffisotopieeffekte einschließen sollten. Entsprechende Versuche sind in Vorbereitung.

Herrn Prof. Dr. A. KLEMM sind wir für zahlreiche nützliche Diskussionen zu Dank verpflichtet. Wir danken Herrn G. JOSTEN für seine Hilfe bei den Messungen.

<sup>1</sup> K. HEINZINGER, Z. Naturforsch. **24a**, 1502 [1969].

<sup>2</sup> G. E. BACON u. N. A. CURRY, Proc. Roy. Soc. London A **266**, 95 [1962].

<sup>3</sup> J. M. GOOGIN u. H. A. SMITH, J. Phys. Chem. **61**, 345 [1957].

<sup>4</sup> K. HEINZINGER u. R. E. WESTON JR., J. Phys. Chem. **68**, 744, 2179 [1964].

- <sup>5</sup> K. HEINZINGER, Z. Naturforsch. **20 a**, 269 [1965].
- <sup>6</sup> R. M. BARRER u. A. F. DENNY, J. Chem. Soc. **1964**, 4677.
- <sup>7</sup> H. TANAKA u. H. NEGITA, Bull. Chem. Soc. Japan **43**, 3079 [1970].
- <sup>8</sup> K. HEINZINGER u. B. MAIWALD, Bull. Chem. Soc. Jap., im Druck.
- <sup>9</sup> K. H. PEINELT, Freiburger Forsch.-H. A **267**, 353 [1963].
- <sup>10</sup> H. TAUBE, J. Phys. Chem. **58**, 523 [1954].
- <sup>11</sup> R. CHIDAMBARAM, A. SEQUEIRA u. S. K. SIKKA, J. Chem. Phys. **41**, 3616 [1964].
- <sup>12</sup> W. C. HAMILTON u. J. A. IBERS, Hydrogen Bonding in Solids, W. A. Benjamin Inc., New York 1968.
- <sup>13</sup> R. M. LLOYD, J. Geophys. Res. **73**, 6099 [1968].
- <sup>14</sup> K. HEINZINGER, C. JUNGE u. M. SCHIDLOWSKI, Z. Naturforsch. **26 a**, 1485 [1971].
- <sup>15</sup> Y. BOTTINGA u. H. CRAIG, Earth Planet. Sci. Letters **5**, 285 [1969].
- <sup>16</sup> I. NAKAGAWA u. T. SHIMANOCHI, Spectrochim. Acta **20**, 429 [1964].
- <sup>17</sup> J. R. FERRARO u. A. WALKER, J. Chem. Phys. **42**, 1278 [1965].
- <sup>18</sup> H. BOUTIN, G. J. SAFFORD u. H. R. DANNER, J. Chem. Phys. **40**, 2670 [1964].
- <sup>19</sup> H. J. PRASK u. H. BOUTIN, J. Chem. Phys. **45**, 3284 [1966].
- <sup>20</sup> J. BIGEISEN u. M. WOLFSBERG, Advan. Chem. Phys. **1**, 15 [1958].
- <sup>21</sup> W. A. VAN HOOK, J. Phys. Chem. **72**, 1234 [1968].

## Ein Röntgen-Diffraktometer mit vertikaler Achse zur Strukturuntersuchung von flüssigem Natrium

R. B. SCHIERBROCK, G. LANGNER, G. FRITSCH und E. LÜSCHER

Physik-Department der Technischen Universität München

(Z. Naturforsch. **27 a**, 826—832 [1972]; eingegangen am 7. Februar 1972)

*Ray Diffractometer for Determination of  $S(q)$  of Sodium*

Es wird eine automatische Röntgen-Streuapparat zur Untersuchung von flüssigem Natrium beschrieben. Zum Unterschied früherer Messungen an freien Natriumoberflächen wurde eine *senkrechtstehende* Meßkammer mit Beryllium als Röntgen-Fenstermaterial verwendet.

Messungen am flüssigen Natrium wurden bei einer Temperatur von 114,3 °C durchgeführt und aus den Streudaten die statische Strukturfunktion und die atomare Dichteverteilung ermittelt. Die Ergebnisse werden mit den bisher bekannten Messungen am flüssigen Natrium verglichen.

### Einleitung

In der Literatur wird eine Vielzahl von Röntgen-Diffraktometern beschrieben<sup>1-6</sup>, mit denen Messungen an freien Flüssigkeitsoberflächen durchgeführt werden können. Für Untersuchungen am flüssigen Natrium ergibt sich dabei das Problem, die störende Natriumoxydbildung zu vermeiden. Für die vorliegenden Messungen wurde daher die Natriumoberfläche mit einer Berylliumscheibe abgedeckt und eine senkrechtstehende Meßkammer verwendet, deren Anordnung die Konstruktion der Streuapparat wesentlich vereinfacht: Die schwere Röntgen-Röhre mit ihrem Strahlenschutzgehäuse kann fest aufgestellt und braucht nicht, wie bei den Messungen an freien Flüssigkeitsoberflächen nötig, präzise um die Probe bewegt werden. Eine Säuberung der Natriumoberfläche von Oxyden während der Messung<sup>1, 3</sup> entfällt. Daher sind Nachfülleinrichtungen und ständige Kontrollen der richtigen Lage der Flüssigkeitsoberfläche

zur Goniometerachse nicht nötig. Als weiterer Vorteil erweist sich die Verwendbarkeit eines handelsüblichen Goniometers.

Ein Röntgen-Diffraktometer zur Strukturuntersuchung flüssiger Metalle muß folgenden Anforderungen genügen:

Der Streuwinkelbereich soll möglichst groß sein, damit eine sinnvolle Normierung der Meßergebnisse möglich wird. Das in der vorliegenden Arbeit beschriebene Diffraktometer gestattet daher Messungen im Winkelbereich von  $8^\circ \leq 2\Theta \leq 152^\circ$  ( $\Theta$  Streuwinkel). Das bedeutet einen Meßbereich für die Streuvariable  $q = 4\pi \sin(\Theta)/\lambda$  von  $0,569 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 7,904 \text{ \AA}^{-1}$  bei der hier verwendeten Cu-K <sub>$\alpha$</sub> -Strahlung.

Für die Strukturanalyse sind Intensitätsmessungen der diffusen Interferenzstrahlung nötig. Daher wurde eine fokussierende Röntgen-Strahl-Geometrie nach Bragg-Brentano verwendet.

Zur Bestimmung der Streuvariablen  $q$  muß neben dem Streuwinkel die Wellenlänge der Streustrahlung bekannt sein. Zu deren Bestimmung wurde zählerseitig ein Quarz-Monochromator aufgestellt, so daß

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. LÜSCHER, Physik-Department der Techn. Universität München, D-8046 Garching bei München.