

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Zur Aufbewahrung von Reagenzien und isotopem Wasser in Polyäthylenflaschen

Polyäthylenflaschen (PF) finden zur Aufbewahrung wässriger Reagenzlösungen weite Verbreitung. Sie haben gegenüber Glasgefäßen den Vorteil, hydrophob zu sein und von stark sauren, stark basischen und Komplexbildnerlösungen bis zu hohen Konzentrationen nicht angegriffen zu werden. Für die Spurenanalyse und Radiochemie ist weiterhin wichtig, daß Ionenaustauschvorgänge an der Flaschenwand praktisch ganz fehlen und die Adsorption von Ionen wesentlich geringer als bei Glas ist¹.

Zur massenspektrometrischen Bestimmung von Spurenmetallen werden isotop anomale Salzlösungen mit Konzentrationen der Ordnung 10^{-6} bis 10^{-8} FG/l genau eingestellt. Sie dürfen meist nicht in Glas aufbewahrt werden. Es fragt sich, ob solche Lösungen in PF ihren Titer über längere Zeit beibehalten. Von P. M. HAUSER und A. D. McLAREN² ist die Wasserdampfpermeabilität von Polyäthylenfolien bei 25°C ermittelt worden: $P = 2,8 \cdot 10^{-13}$ (Mol $\text{cm}^{-1} \text{sec}^{-1} \text{cmHg}^{-1}$) (unabhängig vom Wasserdampfdruck bis 50 mm Hg). Wir haben eine Reihe von 100-ml-PF mit Schraubdeckel³ mit Wasser gefüllt und zusammen teils in einem Labor, teils in einem Bureau längere Zeit stehengelassen, um den Wasserverlust im Zürcher Klima zu ermitteln. Tabelle 1 gibt den *Versuchsplan* wieder:

¹ Abwaschversuche mit Radioisotopen ($^{137}\text{Cs} > ^{90}\text{Sr} > ^{140}\text{La}$) bestätigen dies; vgl. auch E. SCHUMACHER, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 531.

² P. M. HAUSER und A. D. McLAREN, *Ind. Eng. Chem.* 40 (1948) 112.

³ Geliefert von A. SEMADENI, Bern; Provenienz: Hochdruckpolythen.

Tab. 1. Versuchsplan

PF Nr.	Gewicht		Datum	Standort und Behandlung
	Tara	Füllung		
1	16,2717	58,5628 W	22. 1. 57	LB 19.5.58; Verschuß Pa ab 8.4.58
2	15,8822	49,6851 W	22. 1. 57	LB 19.5.58
3	16,2477	56,4393 W	22. 1. 57	LB 1.8.57; GF 8.4.58; Verschuß Pa L 19.5.58
4	15,6684	16,8414 W	4. 3. 57	LB 19.5.58
5	16,0992	105,0701 W	4. 3. 57	LB 19.5.58 blasenfrei gefüllt
6.	16,1294	67,0402 S	8. 4. 58	GF mit W
7	16,4245	67,6669 S	8. 4. 58	GF mit W
8	16,0367	100,3641 W	8. 4. 58	Exsikkator mit S
9	15,925	98,8746 W	8. 4. 58	
10	7,5934	15,8049 W	8. 4. 58	
11	7,5469	16,3469 W	8. 4. 58	Ampullen, abgeschmolzen, in Exsikkator mit S
12	7,6	{ 5,1 29,09 % D ₂ O	9. 7. 56	

L Labor

LB Labor bis 14. Oktober 1957, hierauf in Bureau

Pa Paraffinierter Verschuß (Kappe und Gewinde)

GF Glasflasche mit Schliffstopfen und etwas Wasser

W Wasser

S Silikagel, ausgetrockneter Zustand

Die Ampullen sind dieselben wie diejenigen der Firma Riedel de Haen für Fixanalpräparate von NaOH. Nr. 12 wurde im Heißluftgebläse, also ohne Wasserdampf, abgeschmolzen. – *Resultate*: siehe Tabelle 2.

Tab. 2. Versuchsergebnisse

PF Nr.	W-Verlust g/Jahr	Relativer Ver- lust % W/Jahr	Relative Luft- feuchtigkeit	
			innen	außen
1	0,221	0,38	1	0,46
2	0,253	0,51	1	0,46
3	0,221	0,39	1	0,46
4	0,261	1,50	1	0,46
5	0,447	0,44	1	0,46
6	- 0,378	-	0,03	1
7	- 0,444	-	0,03	1
8	0,579	0,59	1	0,03
9	0,372	0,38	1	0,03
10	0,256	1,62	1	0,03
11	0,256	1,57	1	0,03
12	0,15	3	1	0,46

Mittelwerte 1 bis 4: Verlust/a: $0,239 \pm 0,013$ g (P = 70 %)
6 bis 9: Verlust/a: $0,443 \pm 0,069$ g (P = 70 %)

Aus diesen Werten folgt für die mittlere Luftfeuchtigkeit in der LB-Luft $\frac{0,239}{0,443} = \frac{1-x}{0,97}$; $x = 0,46 \pm 0,10$.

Dieser Wert ist oben eingesetzt worden.

Der Massenverlust der PF wurde etwa alle Monate gemessen. Die Steilheit aller Verlustkurven änderte sich in gleicher Weise mit der mittleren Luftfeuchtigkeit.

Auswertung

1. Ausschließen von Makroporen:

a) Bei jeder Wägung wurden die Stopfen neu angezogen. PF 5 zeigte anfänglich einen Verlust von 22,7 g/Jahr, der nach Anziehen des Stopfens auf 0,447 g/Jahr zurückging. Dies liegt immer noch außerhalb des Mittelwertes von 1 bis 4, dasselbe gilt für 8. Bei 5 und 8 sind wahrscheinlich Makroporen vorhanden.

b) Paraffinierung des Flaschenverschlusses bei PF 1 und 3 ergab keine Änderung der Steilheit der Verlustkurve gegenüber vorher und im Vergleich zu PF 2 und 4.

c) Bei zugeschmolzenen Ampullen zeigt sich derselbe Verlust. Damit ist die Dichtheit der Stopfen (außer bei PF 5,8) bewiesen.

2. Für den stationären Wasserdampfstrom durch die Mikroporen des amorphen Teiles des Flaschenmaterials gilt⁴:

$$\dot{N} = P \frac{F}{l} \cdot \Delta p \quad (\text{Mol sec}^{-1}) \quad (1)$$

- \dot{N} Mole Wasser/sec
P Permeabilitätskonstante
F Oberfläche (cm²)
l Schichtdicke (cm)
 Δp Dampfdruckdifferenz innen/außen (cm Hg)

Bei den verwendeten Flaschen erhält man durch Summieren über die einzelnen Zonen und deren Schicht-

⁴ Zum Mechanismus vgl. P. M. DOTY, W. H. AIKEN und H. MARK, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 16 (1944) 686. R. M. BARRER, *Diffusion in and through Solids*, New York 1941.

dicken $\frac{F}{l} = 1500$ (cm). Für die mittlere Temperatur von 22°C und die mittlere relative Feuchtigkeit des Raumes von 46% ergibt sich ein jährlicher Verlust von 0,23 g Wasser pro PF, was mit Mittelwert 1 bis 4 gut übereinstimmt.

3. Die Aufbewahrung von schwerem Wasser und ¹⁸O-Konzentraten in verschmolzenen Polythenampullen führt zu Änderungen der Isotopen Zusammensetzung: Für den relativen Verlust erhält man näherungsweise aus (1):

$$\frac{\dot{N}_D}{\dot{N}_H} \frac{\gamma_H}{\gamma_D} = \frac{\gamma_H}{\gamma_H - \frac{P}{P_s}} \quad (2)$$

$\frac{P}{P_s}$ relative Feuchtigkeit
 γ Isotopenbruch

Voraussetzungen:

1. Diffusionskonstanten im Festkörper: $D_{H_2O} \approx D_{HDO} \approx D_{D_2O}$;
2. Sättigungsdampfdrucke: $P_s^{H_2O} \approx P_s^{HDO} \approx P_s^{D_2O}$;
3. Raoult'sches Gesetz gültig;
4. Transport im Polythen nur durch Diffusion;
5. $\gamma_D \geq 0,00014$ von gewöhnlichem Wasser.

Da $0 < \frac{P}{P_s} < 1$, findet ein relativ größerer Deuteriumverlust statt, solange $\gamma_H > \frac{P}{P_s}$ ist. Wenn $\gamma_H < \frac{P}{P_s}$, diffundiert leichtes Wasser hinein, so daß man in allen Fällen eine Verdünnung des schweren Wassers erhält. (2) gibt für die Probe 12 (bei Berücksichtigung einer nur kleinen Änderung) bei einem Totalverlust von 0,275 g eine Abnahme von 29,09% D auf 27,7%, während experimentell 27,74% gefunden worden ist. Dieselben Überlegungen gelten für ¹⁸O-angereichertes Wasser, γ_H ist durch γ^{16O} , γ_D durch γ^{18O} zu ersetzen.

Schlußbemerkungen

1. Durch PF tritt bei normalen mitteleuropäischen Luftfeuchtigkeitsbedingungen im Labor ein merklicher Wasserverlust darin aufbewahrter Lösungen ein. Dieser führt bei den untersuchten 100-ml-Flaschen zu Änderungen des Titers von der Ordnung +1% im Jahr. Wenn die Füllung der PF klein ist, kann die Abweichung einige % erreichen. Proben von schwerem Wasser und von ¹⁸O-Konzentraten erleiden außer dem Verlust eine Abnahme des Isotopen Gehaltes des schwereren Isotops.

2. Eine Verminderung dieser Verluste ist möglich durch

a) Vergrößerung der mittleren Wandstärke \bar{l} der PF, da der Verlust dieser umgekehrt proportional ist.

b) Paraffin- oder Wachsüberzug, wenn er ein Mehrfaches von \bar{l} beträgt. Die Permeabilität dieser Materialien für Wasserdampf besitzt die gleiche Größenordnung wie bei Polyäthylen².

- c) Einschließen der PF in Glasflaschen.
- d) Verwendung von Chlortrifluoropolyäthylen, Teflon oder Saran als Flaschenmaterial mit 3-, 4- bzw. 7 mal kleinerer Permeabilität⁵.

⁵ P. W. MORGAN, *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 2296.

Ich danke meinem Laboranten, Herrn P. PEIKER, für die sorgfältige Ausführung der Wägungen und pyknometrischen *D*-Bestimmungen.

Ernst Schumacher

Chemisches Institut der Universität, Zürich