

## ÜBER DEN UNTERSCHIED IN DER ISOTOPENZUSAMMEN- SETZUNG VON LUFT- UND WASSERSAUERSTOFF.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von Noriyoshi MORITA und Toshizo TITANI.

Eingegangen am 3. Dezember 1935. Ausgegeben am 28. Januar 1936.

Beim Vergleich von zahlreichen Versuchen über den Deuterium-Gehalt von gewöhnlichem Wasser sowie die elektrolytische Trennung von Sauerstoffisopen, kam uns die Vermutung, dass der Sauerstoff in der Luft, den wir Luftsauerstoff nennen wollen, spezifisch schwerer sei als der Wassersauerstoff, der im Wasser mit Wasserstoff gebunden ist. Um diese Vermutung näher zu prüfen haben wir ein Experiment durchgeführt, dessen Ergebnisse wir vorläufig mitteilen wollen.

Zunächst wurde leichtes oder Deuterium-armes Wasser durch die fraktionierte Elektrolyse von gewöhnlichem Wasser hergestellt. Durch nochmalige Elektrolyse dieses leichten Wassers konnten wir den leichten Wasserstoff, dessen D-Gehalt schätzungsweise kleiner als 1 Atom in 30,000 war, sich entwickeln lassen. Den so erhaltenen leichten Wasserstoff haben wir separat mit dem Luft- und Wassersauerstoff zu Wasser rekombiniert und die Dichten des jeweils entstehenden Wassers miteinander verglichen. Dazu verwendeten wir die folgenden drei Sorten von Sauerstoff: Sauerstoff (I) war Luftsauerstoff. In der Praxis verwendeten wir die atmosphärische Luft, die im voraus gut gereinigt und getrocknet war. Sauerstoff (II) war Wassersauerstoff, der durch teilweise Elektrolyse aus gewöhnlichem Wasser gewonnen wurde. In diesem Sauerstoff (II) kann man die extreme Verschiebung der Isotopenzusammensetzung inolge der elektrolytischen Trennung erwarten, weil nur 5% vom gesamten Elektrolyswasser gespalten worden war. Sauerstoff (III) war ebenfalls durch die Elektrolyse erhaltener Wassersauerstoff. Aber in diesem Fall wurde die Elektrolyse fast bis zum Ende durchgeführt, d.h. 95% vom totalen Volumen elektrolytisch gespalten. Infolgedessen muss Sauerstoff (III) dieselbe Isotopenzusammensetzung wie der Sauerstoff, der im Wasser chemisch verbunden ist, besitzen.

Die Rekombination von so hergestelltem Sauerstoff mit dem leichten Wasserstoff führten wir über dem auf 300° bis 350°C. erhitzten Kupferkatalysator durch, der aus Kupferoxyd durch die Reduktion mittels Wasserstoffs hergestellt worden war. Wir verwendeten immer den Wasserstoff in grossem Überschuss, um den Sauerstoff vollständig reagieren zu lassen.

Dabei funktionierte der Kupferkatalysator auch als ein sehr effektives Reservoir für den Sauerstoff. Nach dem Experiment wurde der leichte Wasserstoff noch lange Zeit über den erhitzten Katalysator durchgeleitet, um ihn vollständig vom gebundenen Sauerstoff zu befreien und den verwendeten Sauerstoff restlos in Wasser zu verwandeln. Auf diese Weise wurden drei Sorten von Wasser je aus den drei Sorten von Sauerstoff und dem leichten Wasserstoff hergestellt. Die so gewonnenen Arten von Wasser wurden alle sorgfältig gereinigt und ihre Dichte wurde je mit der des Standardwassers mittels eines Quarzschwimmers verglichen. Aus diesem Experiment ergab sich folgendes:

(1) Das Wasser, das aus dem Sauerstoff (III), d.h. dem kompletten Sauerstoff aus Wasser entstand, erwies sich durchschnittlich um  $2\gamma$  schwerer als das Wasser aus dem Sauerstoff (II), der durch die partielle Elektrolyse des Wassers hergestellt wurde. Daraus folgt, dass der Trennfaktor von Sauerstoffisotopen unter den von uns verwendeten Versuchsbedingungen d.h. bei der Elektrolyse von 2N NaOH Lösung zwischen Nickel-Elektroden  $O^{18}/O^{16} = 1.01$  ist. Dieser Wert erwies sich als gut übereinstimmend mit den von Johnston<sup>(1)</sup> sowie von Taylor und seinen Mitarbeitern<sup>(2)</sup> gefundenen.

(2) Wie erwartet erwies sich das Wasser aus dem Luftsauerstoff (I) spezifisch schwerer als das aus dem Wassersauerstoff (III) gewonnene. Der Unterschied betrug durchschnittlich  $8\gamma$ . Diesen Unterschied darf man fast ausschliesslich auf den Unterschied im spezifischen Gewicht oder in der Isotopenzusammensetzung zwischen Luft- und Wassersauerstoff zurückführen. Denn unter den von uns verwendeten Versuchsbedingungen war erstens irgendeine isotopische Trennung im Sauerstoff ganz ausgeschlossen und zweitens konnte eine eventuell vorhandene minimale Trennung von Wasserstoffisotopen auf die oben geschilderten Experimentalresultate (1) und (2) keinen merklichen Einfluss ausüben. Nimmt man an, dass das Isotopenverhältnis  $O^{18}:O^{16} = 1:500$  ist, dann folgt aus diesem Resultat, dass der Luftsauerstoff um 4% reicher an  $O^{18}$  als der Wassersauerstoff ist, oder dass der Verteilungskoeffizient von  $O^{18}$  zwischen Luft/Wasser = 1.04 ist. Auf die Frage nach der Ursache dieses Unterschiedes kann man natürlich nicht sofort antworten. Aber es scheint uns interessant, dass der eben gefundene Koeffizient vielmehr dem von Urey und Greiff<sup>(3)</sup> aus spektroskopischen Daten errechneten Verteilungskoeffizienten von  $O^{18}$  beim Austauschgleichgewicht zwischen Sauerstoff/Wasserdampf (= 1.020) nahe steht, aber nicht dem zwischen Sauerstoff/Wasser (= 1.006). Auf jeden Fall

(1) H.L. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, **57** (1935), 484.

(2) P.W. Selwood, H.S. Taylor, J.A. Hipple, Jr., und W. Bleakney, *J. Am. Chem. Soc.*, **57** (1935), 642.

(3) H.C. Urey und L.J. Greiff, *J. Am. Chem. Soc.*, **57** (1935), 321.

muss bei genaueren Versuchen die oben gefundene Tatsache in Betracht gezogen werden, dass es einen ziemlich merklichen Unterschied in den Isotopenzusammensetzungen zwischen Sauerstoff in Luft und Wasser, den zwei wichtigsten Behältern von Sauerstoff, gibt und dass er schon auf die vierte Dezimalstelle des Atomgewichts des Sauerstoffs einen Einfluss ausübt. Die bisher manchmal beobachteten Diskrepanzen zwischen den von vielen Forschern veröffentlichten Daten über den Trennfaktor von Sauerstoffisotopen sowie das Vorkommenverhältnis von Wasserstoffisotopen scheinen uns mindestens teilweise durch die eben gefundene Tatsache befriedigend erklärt werden zu können. Näheres darüber soll später in diesem Bulletin erörtert werden.

*Physikalisch-Chemisches Laboratorium  
der Kaiserlichen Universität zu Osaka,  
und  
Schiomi Institut für Physikalische  
und Chemische Forschungen.*

---