

ERZEUGUNG DES LEICHTEN WASSERS UND BESTIMMUNG
DER DEUTERIUM-KONZENTRATION IM
NORMALEN WASSER⁽¹⁾.

Von Noriyoshi MORITA und Toshizo TITANI.

Eingegangen am 27. Februar 1936. Ausgegeben am 28. Juni 1936.

Inhaltsübersicht. Es wurde leichtes Wasser durch die fraktionierte Elektrolyse von gewöhnlichem Wasser hergestellt, und der Sauerstoff des so gewonnenen leichten Wassers wurde durch den des gewöhnlichen Wassers ersetzt. Das spezifische Gewicht dieses leichten Wassers, das praktisch von Deuterium frei war, aber dessen Sauerstoff genau dieselbe Isotopenzusammensetzung wie der des gewöhnlichen Wassers besass, erwies sich bei 9.5°C. um $18.7 \pm 0.5 \gamma$ kleiner als das des Osaka-Leitungswassers. Daraus folgte,

(1) Vorläufig mitgeteilt in diesem Bulletin, 10 (1935), 257.

dass das D/H Verhältnis im letzteren 1:5600 ist. Daran anschliessend wurden die bisher veröffentlichten Daten von anderen Autoren kritisch durchgesehen, besonders betreffs der Isotopenzusammensetzung des Sauerstoffs, der von ihnen benutzt wurde.

Einleitung. Die Bestimmung von Deuterium-Konzentration in gewöhnlichem Wasser wurde schon von vielen Forschern auf verschiedenen Wegen durchgeführt. Die dabei verwendeten Methoden kann man nach ihren Prinzipien etwa in vier Gruppen einteilen.

(1) *Die spektroskopische Methode.* Anschliessend an die Entdeckung von Deuterium, schätzten Urey, Brickwedde und Murphy⁽²⁾ das D/H Verhältnis in gewöhnlichem Wasserstoff nach der Intensität der Balmerlinien von H und D. Dadurch fanden sie, dass D : H = 1 : 4000 ist.

(2) *Die massenspektroskopische Methode.* Die genauen Daten über das D/H Verhältnis in gewöhnlichem Wasser wurden zuerst von Bleakney und Gould⁽³⁾ durch massenspektroskopische Studien gewonnen. Sie zersetzten Regenwasser vollständig mittels erhitzter Eisenspäne und unterwarfen den dadurch erhaltenen Wasserstoff einer massenspektroskopischen Untersuchung. Bei diesem Versuche fanden sie, dass in gewöhnlichem Wasser D : H = 1 : 5000 ist. Dieser Wert ist bisher am allgemeinsten aufgenommen worden.

(3) *Die Methode, bei der die Geschwindigkeit der Anreicherung von Deuterium bei der Elektrolyse des Wassers benutzt wird.* Lewis und Macdonald⁽⁴⁾ schätzten das D/H Verhältnis in gewöhnlichem Wasser nach der Geschwindigkeit der Anreicherung von Deuterium bei der Herstellung des schweren Wassers durch die Elektrolyse des Wassers und fanden, dass D : H = 1 : 6500 ist. Auf einem ähnlichen Prinzip beruhte auch die Methode, die von Edwards, Bell und Wolfenden⁽⁵⁾ zur Bestimmung des Deuterium-Gehalts des gewöhnlichen Wassers benutzt wurde. Der von ihnen gefundene Wert war D : H = 1 : 6220.

(4) *Die Methode, die auf der Erzeugung des leichten Wassers beruht.* Eine andere zuverlässige Methode, die uns die Konzentration des Deuteriums in gewöhnlichem Wasser bestimmen lässt, besteht darin, dass man das Wasser auf irgendeine Weise von Deuterium befreit und das spezifische Gewicht des so erzeugten leichten Wassers im Verhältnis zu dem des gewöhnlichen Wassers bestimmt. Die Erzeugung des leichten Wassers kann man am zweckmässigsten durch die fraktionierte Elektrolyse des Wassers ausführen. Diese

(2) H. C. Urey, F. G. Brickwedde und G. M. Murphy, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **6** (1931), 17; *Phys. Rev.*, **39** (1932), 164, 864; *ibid.*, **40** (1932), 1.

(3) W. Bleakney und A. J. Gould, *Phys. Rev.*, **44** (1933), 265.

(4) G. N. Lewis und R. T. Macdonald, *J. Chem. Physics*, **1** (1933), 341.

(5) A. J. Edwards, R. P. Bell und J. H. Wolfenden, *Nature*, **135** (1935), 793.

Methode ist vielleicht am häufigsten im Vergleich mit den anderen zur Bestimmung des Deuterium-Gehalts von gewöhnlichem Wasser benutzt worden. Aber merkwürdigerweise gehen die dadurch erhaltenen Daten manchmal sehr weit auseinander, wie später gezeigt wird.

Wir wollten auch nach Methode 4 den Deuterium-Gehalt des Osaka-Leitungswassers bestimmen. Aber inzwischen haben wir gefunden, wie wir schon vorläufig mitteilten⁽⁶⁾, dass der Sauerstoff in der Luft spezifisch um 7γ schwerer ist als der Sauerstoff, der in Wasser chemisch verbunden ist. Es ist ohne weiteres klar, dass dieser Unterschied auf das Resultat des Experiments, wenn man nach Methode 4 den Deuterium-Gehalt von Wasser bestimmen will, einen merklichen Einfluss ausüben kann. Wegen dieser Sachlage haben wir in der vorliegenden Arbeit besonders auf die Isotopenzusammensetzung des verwendeten Sauerstoffs achtgegeben.

Versuch A. Das leichte Wasser wurde zuerst, wie gebräuchlich, durch sukzessive Elektrolyse des gewöhnlichen Wassers hergestellt. Dem Osaka-Leitungswasser wurde NaOH 0.5 N zugesetzt und zwischen Nickel-Elektroden elektrolysiert. Der Knallgasstrom aus dem Elektrolysiergefäß wurde sorgfältig getrocknet, und ebensogut getrocknete Luft zugesetzt. Das so bereitete Gasgemisch wurde dann über das, bis auf 300°C. erhitzte Kupferoxyd geleitet und dort katalytisch zu Wasser rekombiniert. Auf der ersten Stufe der Elektrolyse wurde nur 1/10 Volumen des originalen Wassers zersetzt und rekombiniert. Dem dadurch entstandenen Wasser wurde wieder NaOH zugesetzt, und es wurde der zweiten Stufe der Elektrolyse unterworfen. Aber auf dieser Stufe wurde bis zu 1/2 Volumen des Elektrolysierwassers zersetzt und rekombiniert. Das rekombinierte Wasser wurde für die dritte Stufe der Elektrolyse reserviert. Die dritte und die darauf folgenden Elektrolysen wurden auf ähnliche Weise wie bei der zweiten Stufe durchgeführt. Nach jeder Stufe der Elektrolyse wurde das rekombinierte Wasser sorgfältig gereinigt und dessen spezifisches Gewicht im Verhältnis mit dem des ebensogut gereinigten Osaka-Leitungswassers bei 18.9°C. bestimmt. Die Dichtemessung führten wir mittels eines Quarzschwimmers⁽⁷⁾ durch. Die Messgenauigkeit dürfe $\pm 0.5\gamma$ sein. Wir haben zwei Reihen von fraktionierten Elektrolysen durchgeführt. Bei der ersten, ausgegangen von 10 l. Leitungswasser, wiederholten wir die Elektrolyse dreimal, und bei der anderen, ausgegangen von 5 l. originalem Wasser, wurden die sukzessiven Elektrolysen fünfmal

(6) N. Morita und T. Titani, dies Bulletin, **11** (1936), 26. In der vorläufigen Arbeit haben wir gefunden, dass der Dichteunterschied $8 \pm 2\gamma$ ist. Aber aus dem genaueren Versuch ergab sich, dass er $7 \pm 1\gamma$ ist. (Vgl. die nächste Mitteilung.)

(7) Der Schwimmer wurde von Dr. Harada in unserem Laboratorium konstruiert.

nacheinander ausgeführt. Die dadurch erhaltenen Ergebnisse gibt Tabelle 1 wieder.

Tabelle 1. Versuch A.

Stufe der Elektrolyse		1	2	3	4	5
Δs in γ	I. Reihe	14.9	18.3	19.4	—	—
	II. Reihe	14.2	18.4	19.2	19.2	19.2

Die Zahlen geben die Abnahme im spezifischen Gewicht des rekombinierten Wassers in γ Einheiten im Vergleich zu dem des originalen Wassers.

Aus Tabelle 1 ersieht man, dass das spezifische Gewicht des rekombinierten Wassers nach der dritten Stufe der Elektrolyse unabhängig von der Zahl der Elektrolysen konstant geworden ist. Dies kann auch aus der Trennungsfähigkeit der Elektrolyse wohl zu erwarten sein, angenommen, dass die Abnahme des spezifischen Gewichts allein von der Befreiung von Deuterium herkäme. Aber, wie schon von vielen Autoren darauf hingewiesen wurde, sollen auch die Sauerstoffisotope durch die Elektrolysen mehr oder weniger getrennt worden sein. Es wurde von Johnston⁽⁸⁾ in seinem Versuche zur Erzeugung des leichten Wassers gefunden, dass das spezifische Gewicht des rekombinierten Wassers immer wieder abnahm, sogar nach vermuteter vollkommenen Befreiung von Deuterium. Dies führte er auf die elektrolytische Trennung der Sauerstoffisotope zurück. In unserem vorliegenden Experiment konnten wir keine solche stetige Abnahme des spezifischen Gewichts des rekombinierten Wassers finden. Diese Differenz kann man natürlich auf Verschiedenheit der Rekombinationsanordnung zurückführen. Johnston hat das Knallgas aus dem Elektrolysiergefäß ohne weiteres katalytisch rekombiniert. Dagegen wurde in unserem Fall dem Knallgasstrom zuerst Luft zugesetzt und dann liessen wir ihn katalytisch reagieren. Aber weil Luftsauerstoff spezifisch schwerer als Wassersauerstoff ist, konnte die Abnahme des spezifischen Gewichts wegen der elektrolytischen Abtrennung der schweren Sauerstoffisotope bis zu einem gewissen Grade durch die Zunahme des spezifischen Gewichts durch die Zumischung von Luftsauerstoff kompensiert werden. Auf jeden Fall muss man sicherheitshalber den Sauerstoff des oben hergestellten leichten Wassers durch den des gewöhnlichen Wassers ersetzen. Dies gelang uns dadurch, dass wir das leichte Wasser elektrolytisch zersetzen

(8) H. L. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, **57** (1935), 484, 2737; *Nature*, **135** (1935), 842.

und den dadurch erhaltenen Wasserstoff mit dem Sauerstoff, der durch die vollständige Elektrolyse des gewöhnlichen Wassers gewonnen wurde, katalytisch rekombinieren liessen. Aber weil die Menge des leichten Wassers, das im vorliegenden Versuch hergestellt wurde, nicht ganz ausreichte, um damit weiter zu arbeiten, stellten wir von neuem grössere Mengen von leichtem Wasser her und normalisierten seinen Sauerstoff auf dem genannten Wege. Diesen zweiten Versuch nennen wir Versuch B gegen den vorliegenden Versuch A.

Versuch B. Zunächst wurden vier Sorten von leichtem Wasser entsprechend je der ersten bis vierten Stufe der Elektrolyse im Versuch A dargestellt. Die Arbeitsweise war genau dieselbe wie im Versuch A, ausgenommen die Elektroden, die im Versuch B aus Eisenblech bestanden. Die dadurch gewonnenen vier Sorten von leichtem Wasser, deren Volumen je 100 c.c. betrugen, wurden je mit 10 g. KOH versetzt und in einer grossen U-Röhre zwischen Nickel-Elektroden elektrolysiert. Der dadurch entwickelte Wasserstoffstrom wurde von wenig zugemischtem Sauerstoff sowie von Feuchtigkeit befreit, indem wir den Gasstrom zunächst über, bis auf ca. 300°C. erhitzten Platinasbest und dann durch das mit Kohlensäureschnee abgekühlte Glasrohr leiteten. Der mit diesem Wasserstoff zu kombinierende Sauerstoff wurde ebenfalls durch die Elektrolyse von 15 c.c. gewöhnlichem Wasser, das mit 3 g. KOH versetzt war, in einer kleinen U-Röhre erzeugt, und ebensogut von Wasserstoff und Feuchtigkeit befreit. Die so erzeugten beiden Ströme von Wasserstoff und Sauerstoff wurden dann miteinander vermischt und über dem, bis zur Rotglut elektrisch erhitzten Platinspiraldraht katalytisch rekombiniert. Dabei regulierten wir die Entwicklungsgeschwindigkeit von Wasserstoff so, dass sie ein wenig grösser als die doppelte des Sauerstoffs blieb. Durch diese Massnahme konnte man den Sauerstoff ohne Gefahr für die Änderung der Isotopenzusammensetzung restlos reagieren lassen. Das dadurch erzeugte Wasser wurde durch die Abkühlung mittels Kohlensäureschnee-Gemisch vollständig kondensiert aufgefangen. Während des Experiments wurde dem Sauerstoff-entwickelnden Elektrolyt von Zeit zu Zeit gewöhnliches Wasser zugesetzt, um das Volumen des Elektrolyts annähernd konstant zu halten. Und erst dann, als 15 c.c. Wasser ihm hinzugefügt worden waren, wurde er bis auf 3 c.c. herabelektrolysiert. Aber weil am Anfang noch 15 c.c. Wasser im Elektrolysegefäß vorhanden war, wurden insgesamt 27 c.c. gewöhnliches Wasser elektrolytisch zersetzt. Der dadurch erzeugte Sauerstoff wurde wie oben gesagt restlos in Wasser verwandelt. Dabei wurde im Ganzen nur 1/2 Volumen vom leichten Wasser, das den Wasserstoff entwickelte, zur Elektrolyse verbraucht.

Auf diese Weise ersetzten wir den Sauerstoff der vier Sorten von leichtem Wasser, die je den vier Stufen der Elektrolysen im Versuch A entsprachen, vollständig mit dem Sauerstoff von gewöhnlichem Wasser. Sie wurden dann separat sorgfältig gereinigt und deren spezifisches Gewicht mittels eines Quarzschwimmers mit dem des gewöhnlichen Wassers bei 9.5°C. verglichen. Tabelle 2 gibt die Messresultate wieder.

Tabelle 2. Versuch B.

Sorte des verwendeten leichten Wassers	1	2	3	4
$\Delta\gamma$ in γ	16.9	18.6	18.7	18.7

Diese Resultate bedeuten: als wir z. B. das leichte Wasser aus der ersten Stufe der Elektrolyse im Versuch A dem Versuch B unterwarfen, erwies sich das spezifische Gewicht des dadurch erhaltenen Wassers um 16.9γ kleiner als das des gewöhnlichen Wassers u. s. w. Die so gefundene Abnahme des spezifischen Gewichts ist offenbar nach der dritten Stufe konstant geworden. Aber um aus diesen Daten den Deuterium-Gehalt von gewöhnlichem Wasser auszurechnen, muss man noch zwei Faktoren in Rechnung ziehen.

(1) Das leichte Wasser, das zur Entwicklung von leichtem Wasserstoff verwendet wurde, enthielt noch das Deuterium, das aus zugesetztem KOH stammte.

(2) Die Isotopenzusammensetzung des von uns verwendeten Sauerstoffs wird wohl noch von der des gewöhnlichen Wassers insofern abweichen, als wir nur 90% des gesamten Wassers elektrolytisch zersetzen.

Die Einflüsse dieser beiden Faktoren wirkten auf das spezifische Gewicht des erzeugten leichten Wassers offenbar gegeneinander. Aus einer Rechnung haben wir gefunden, dass der Faktor 1 das spezifische Gewicht des erzeugten leichten Wassers wohl um ca. 0.2γ erhöht⁽⁹⁾, dass dagegen der Faktor 2 es um ca. 0.4γ herabsetzt⁽¹⁰⁾. Deshalb lag die Grösse der anzubringenden Korrek-

(9) Die zu 100 c.c. leichtem Wasser zugesetzten 10 g. KOH enthielten, den chemisch verbundenen Wasserstoff eingerechnet, 2 bis 3 g. Wasser. Dies erhöhte das spezifische Gewicht des leichten Wassers um ca. 0.5γ . Deshalb sollte der Wasserstoff, der durch die Elektrolyse von 1/2 Volumen dieses Wassers erzeugt wurde, um 0.2γ schwerer als reines Protium sein, angenommen, dass der Trennfaktor $\alpha = 4$ wäre.

(10) 15 c.c. gewöhnliches Wasser wurde zuerst bei konstantem Volumen (durch dauernden Zusatz von gewöhnlichem Wasser) elektrolysiert. Erst dann, als insgesamt noch 15 c.c. Wasser eingegossen worden waren, wurde der Elektrolyt bis auf 3 c.c. herab-elektrolysiert. Für die Annahme, dass der Trennfaktor für Sauerstoffisotope $\alpha = 1.008$ ist, (vgl. Fussnoten (8)), ergab sich, dass der dadurch erzeugte Sauerstoff um 0.4γ leichter als der des gewöhnlichen Wassers sein musste.

tion, die offenbar die Differenz der eben genannten beiden Grössen ist, schon innerhalb des Messfehlers und die Resultate in Tabelle 2 können ohne weiteres zum Ausrechnen des Deuterium-Gehalts von gewöhnlichem Wasser benutzt werden.

Resultate. Falls das spezifische Gewicht des leichten Wassers, das von Deuterium frei ist, um Δs kleiner als das des gewöhnlichen Wassers ist, dann kann man das D/H Verhältnis im letzteren durch die Gleichung

$$\frac{D}{H} = \frac{\Delta s}{\left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_{x=0}} \quad (1)$$

berechnen. Der Nenner dieser Gleichung stellt die Änderung des spezifischen Gewichts s des schweren Wassers mit dessen Gehalt (Mol-Bruch) x an Deuterium bei $x = 0$ dar.

Die Beziehung zwischen dem spezifischen Gewicht des schweren Wassers und dessen Gehalt an Deuterium wurde von Lewis und Luten⁽¹¹⁾ abgeleitet. Modifiziert man die von ihnen gegebenen Formel mittels des neuesten Daten von Tronstad und seinen Mitarbeitern⁽¹²⁾ für das spezifische Gewicht des reinen schweren Wassers, dann erhält man

$$x = 9.419 (\Delta s) - 1.01 (\Delta s)^2,$$

wo Δs den Unterschied zwischen dem spezifischen Gewicht von schwerem und gewöhnlichem Wasser darstellt. Daraus folgt, dass

$$\left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_{x=0} = 0.1062 \quad \text{bei } 25^\circ\text{C}.$$

ist. Anderseits ergibt sich aus Tabelle 2, dass $\Delta s = 18.7 \pm 0.5 \gamma$ bei 9.5°C .⁽¹³⁾ ist. Rechnet man diesen Wert mittels der bekannten Daten über die thermische Ausdehnung von schwerem Wasser auf 25°C . um⁽¹⁴⁾, dann erhält man

$$\Delta s = 18.9 \pm 0.5 \gamma \quad \text{bei } 25^\circ\text{C}.$$

Bringt man diese beiden Werte von $\left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_{x=0}$ sowie Δs in die Gleichung

(11) G. N. Lewis und D. B. Luten, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **55** (1933), 5061.

(12) L. Tronstad, J. Nordhagen und J. Brun, *Nature*, **136** (1935), 515.

(13) Der Deuterium-Gehalt dieses leichten Wassers dürfte schätzungsweise kleiner als 5×10^{-6} sein.

(14) Bei dieser Umrechnung wurde angenommen, dass $\left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_{x=0} \propto (s_{D_2O} - 1)$, wobei s_{D_2O} das spezifische Gewicht des reinen schweren Wassers ist.

(1), dann ergibt sich, dass das D/H Verhältnis in Osaka-Leitungswasser $D : H = 1 : 5600 \pm 200$ ist.

Diskussion. Die vorliegende Methode, die wir in der Einleitung Methode 4 genannt haben, ist auch von einigen anderen Autoren zur Bestimmung des Deuterium-Gehalts von gewöhnlichem Wasser benutzt worden. Aber merkwürdigerweise erhielten einige Autoren dabei sehr abweichende Resultate im Vergleich mit den anderen, wie aus den nebenstehenden beiden Tabelle ersichtlich ist. Tabelle 3 stellt die bisher veröffentlichten Daten über das D/H Verhältnis in gewöhnlichem Wasser, die nach Methode 4 bestimmt wurden, und Tabelle 4 die nach den anderen Methoden gefundenen zusammen.

Tabelle 3. D-Gehalt von gewöhnlichem Wasser, der nach Methode 4 bestimmt wurde.

Nr.	Beobachter	Probewasser	Δs	D : H
1	Johnston ⁽⁸⁾	Columbuser Leitungswasser	18.3 γ	1 : 5850
2	Webster, Wahl und Urey ⁽¹⁵⁾	Princetoner Wasser	21. γ	1 : 5200
3	Tronstad, Nordhagen und Brun ⁽¹³⁾	Rjukaner Wasser	18.5 γ	1 : 6000
4	Ingold, Ingold, Whitaker und Whytlaw-Gray ⁽¹⁶⁾	Londoner Wasser	12. γ	1 : 9000
5	Christiansen, Crabtree und Laby ⁽¹⁷⁾	Melbourner Regenwasser	12.7 γ	1 : 8500
6	Vorliegende Arbeit	Osakaer Leitungswasser	18.9 γ	1 : 5600

Tabelle 4. D-Gehalt von gewöhnlichem Wasser, der nach verschiedenen Methoden bestimmt wurde.

Nr.	Beobachter	Methode ⁽¹⁸⁾	D : H
7	Urey, Brickwedde und Murphy ⁽²⁾	1	1 : 4000
8	Bleakney und Gould ⁽³⁾	2	1 : 5000
9	Lewis und Macdonald ⁽⁴⁾	3	1 : 6500
10	Edwards, Bell und Wolfenden ⁽⁵⁾	3	1 : 6200

(15) L. A. Webster, M. H. Wahl und H. C. Urey, *J. Chem. Physics*, **3** (1935), 129.

(16) E. H. Ingold, C. K. Ingold, H. Whitaker, und R. Whytlaw-Gray, *Nature*, **134** (1934), 661.

(17) W. N. Christiansen, R. W. Crabtree und T. H. Laby, *Nature*, **135** (1935), 870.

(18) Über die Bedeutung dieser Ziffern vgl. die Einleitung.

Der in der vorliegenden Arbeit gefundene Wert (Nr. 6) stimmt gut mit dem von Johnston bestimmten (Nr. 1) überein und ist von derselben Grössenordnung wie die anderen bisher mitgeteilten Daten, ausgenommen die Nr. 4 und 5. Diese beiden Daten sind viel zu klein im Vergleich nicht nur mit denen, die nach derselben Methode 4 bestimmt wurden, sondern auch mit den auf anderem Wege gefundenen. Der Unterschied beträgt sogar 30 bis 50%. Dementsprechend ist die Dichteabnahme Δs des leichten Wassers, die von den betreffenden Autoren beobachtet wurde, durchschnittlich um 7γ kleiner als die von anderen Forschern gefundene. Aber solch ein merklicher Unterschied im Deuterium-Gehalt von gewöhnlichem Wasser auf verschiedenen Erdoberflächen ist kaum zu erwarten. Davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man z.B. das spezifische Gewicht des Krystallisationswassers ein und desselben Minerals, das im Vergleich mit dem des gewöhnlichen Wassers an verschiedenen Orten bestimmt wurde, zum Vergleich heranzieht. Tabelle 5 gibt einige solche Beispiele wieder.

Tabelle 5. Sp. Gew. des Krystallisationswassers von einigen Mineralien.

Mineral	Δs	Vergleichswasser (Leitungswasser von)
Tincal aus Kalifornien ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	$\pm 0 \gamma$ $+ 3 \gamma$ $+ 2 \gamma$	Washington ⁽¹⁹⁾ London ⁽²⁰⁾ Osaka ⁽²¹⁾
Razorit aus Kalifornien ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	$+ 7 \gamma$ $+ 6 \gamma$ $+ 4 \gamma$	Washington ⁽¹⁹⁾ London ⁽²⁰⁾ Osaka ⁽²¹⁾
Carnallit aus Stassfurt	$+ 3 \gamma$ $+ 2 \gamma$	London ⁽²⁰⁾ Osaka ⁽²¹⁾

Aus der Zusammenstellung in Tabelle 5 darf man wohl schliessen, dass das spezifische Gewicht von gewöhnlichem Wassers von verschiedenen Orten der Erdoberfläche kaum mehr als 3γ von einander verschieden sein kann,

(19) E. W. Washburn und E. R. Smith, *Bur. Standards J. Research*, **12** (1934), 305.

(20) H. J. Emeléus, F. W. James, A. King, T. G. Pearson, R. H. Purcell und H. V. A. Briscoe, *J. Chem. Soc.*, **1934**, 1207, 1948.

(21) K. Okabe und T. Titani, noch nicht veröffentlicht. Weil die zu diesem Versuch bezogene Probe von Tincal und Razorit ein intimes Gemisch aus kleinen Krystallen von beiden Mineralien und Gestein war und weil jede Probe mit der Hand daraus ausgewählt wurde, war es wahrscheinlich, dass die ausgewählten Krystalle mit der anderen Art von Krystallen mehr oder weniger vermengt waren.

abgesehen von der zeitlichen Veränderung an demselben Ort. Aber diese kann auch keine bedeutende Wirkung ausüben, mindestens insofern es sich um Leitungswasser handelt. Davon soll später die Rede sein. Nach dieser Sachlage muss man die Ursache für die oben genannte Diskrepanz vielmehr in der Arbeitsmethode suchen.

Das leichte Wasser, das nach Methode 4 zu verwenden ist, soll natürlich möglichst von Deuterium frei sein, aber zugleich soll der Sauerstoff dieses leichten Wassers genau dieselbe Isotopenzusammensetzung wie der des gewöhnlichen Wassers besitzen. Wir haben keinen Zweifel, dass in allen Fällen geeignete Massnahmen für die Normalisierung des Sauerstoffs des verwendeten leichten Wassers getroffen wurden. Aber es kommt jetzt in Frage, ob die Isotopenzusammensetzung des Sauerstoffs, der zur Erzeugung des leichten Wassers benutzt wurde, wirklich dieselbe, wie die des damit zu vergleichenden gewöhnlichen Wassers war. Denn wir haben gefunden, wie schon erwähnt, dass der Sauerstoff in Luft spezifisch schwerer ist als der Sauerstoff, der in Wasser chemisch verbunden ist. Aus unserem Versuch⁽⁶⁾ ergab sich, dass das spezifische Gewicht des Wassers, das durch die Verbindung von leichtem Wasserstoff mit dem Luftsauerstoff erzeugt wurde, um 7γ grösser war als das des Wassers, das aus demselben leichten Wasserstoff aber mit dem Wassersauerstoff hergestellt wurde. Dieser Unterschied ist gerade von derselben Grösse, wie die Diskrepanz, die sich innerhalb des spezifischen Gewichts des leichten Wassers findet, wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist. Deshalb liegt nun die Vermutung nahe, dass die Autoren von Nr. 4 und 5 zur Verbrennung von leichtem Wasserstoff den Sauerstoff aus Luft verwendet haben dürften, obgleich wir darüber keine genauen Angaben in ihren Veröffentlichungen finden können. Vermehrt man nach dieser Vermutung die von diesen Autoren mitgeteilten Dichteabnahmen von leichtem Wasser je noch um 7γ , dann erhalten wir aus dem Versuch von Ingold und seinen Mitarbeitern $D:H = 1:5700$, und aus dem von Christiansen und seinen Mitarbeitern $D:H = 1:5500$. Diese Werte stehen offenbar im Rahmen der von anderen Autoren beobachteten.

Nimmt man die Mitte der Daten in Tabelle 3 und 4 ohne Berücksichtigung der Genauigkeit des einzelnen Wertes und ausgenommen die beiden Nr. 4 und 5 sowie Nr. 7, dann finden wir, dass in gewöhnlichem Wasser durchschnittlich $D:H = 1:5800 \pm 500$ ist. Die Abweichung des einzelnen Wertes von diesem Mittelwert darf man wohl auf die Verschiedenheit der Messmethoden sowie des verwendeten Probewassers zurückführen. Bei dieser Gelegenheit möchten wir noch darauf hinweisen, dass Regenwasser, das von einigen Autoren zur D/H-Bestimmung benutzt wurde, keine besonderen Vorteile gegenüber Boden- oder Flusswasser besitzen dürfte. Denn es wurde

von einem von uns (T) und Harada⁽²²⁾ gefunden, dass das spezifische Gewicht von Regenwasser ziemlich merklich von den Bedingungen beim Sammeln abhängt. Am Anfang eines Regenfalls ist Regenwasser spezifisch ein wenig schwerer als gewöhnliches Wasser, aber gegen Ende wird es allmählich leichter. Dagegen scheint das spezifische Gewicht von Leitungswasser fast unabhängig von der Zeit konstant zu bleiben, wie Briscoe und seine Mitarbeiter⁽²⁰⁾ beim Londoner Leitungswasser experimentell gefunden haben. Das zur vorliegenden Arbeit herangezogene Osaka-Leitungswasser stammt vom grossen Biwa-See. Aber nach unseren bisherigen Erfahrungen konnten wir keine merklichen Schwankungen in seinem spezifischen Gewicht innerhalb des Messfehlers finden.

Der Nippon Gakujutsu-Shinkohkai (der Gesellschaft zur Förderung der japanischen Wissenschaft) sowie der Hattori-Hohkohkai (der Hattori-Stiftung) sind wir für ihre finanzielle Unterstützung zum herzlichsten Dank verpflichtet. Herrn Dr. Harada, der uns zur Bestimmung des spezifischen Gewichts behilflich gewesen ist, möchten wir auch unseren Dank aussprechen.

*Physikalisch-chemisches Laboratorium
der Kaiserlichen Universität
zu Osaka
und
Schiomi Institut für physikalische
und chemische Forschungen.*

(22) M. Harada und T. Titani, dieses Bulletin, **10** (1935), 206, 263.