

ÜBER DEN UNTERSCHIED IN DER ISOTOPENZUSAMMEN-
SETZUNG VON LUFT- UND WASSERSAUERSTOFF UND
DEN ELEKTROLYTISCHEN TRENNFAKTOR
VON SAUERSTOFFISOTOPE.⁽¹⁾

Von Noriyoshi MORITA und Toshizo TITANI.

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

Einleitung. Beim Vergleich von zahlreichen Versuchsergebnissen über den Deuterium-Gehalt von gewöhnlichen Wasser sowie die elektrolytische Trennung von Sauerstoffisotope, kam uns die Vermutung, dass der Sauerstoff in Luft, den wir weiter unten Luftsauerstoff nennen wollen, spezifisch schwerer sei, als der Wassersauerstoff, der im Wasser chemisch verbunden ist. Um diese Vermutung näher zu prüfen, haben wir ein Experiment durchgeführt. Daraus ergab sich, wie erwartet, dass der Luftsauerstoff um 7γ schwerer als der Wassersauerstoff ist. In demselben Experiment haben wir auch gefunden, dass der elektrolytische Trennfaktor der Sauerstoffisotope $\alpha = 1.01$ ist.

Versuch A. Zunächst wurde leichtes Wasser oder Deuterium-armes Wasser auf die übliche Weise 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,⁽²⁾ sich entwickeln lassen. Den so erhaltenen leichten Wasserstoff haben wir separat mit dem Luft- und Wassersauerstoff zu Wasser rekombiniert und das spezifische Gewicht des jeweils entstehenden Wassers miteinander verglichen. Dazu verwendeten wir die folgenden drei Sorten von Sauerstoff:

Sauerstoff I war Luftsauerstoff. In der Praxis verwendeten wir atmosphärische Luft, die im voraus gut getrocknet wurde, indem wir sie zunächst über Chlorcalcium und dann durch das mit Kohlensäureschnee-Gemisch abgekühlte Glasrohr leiteten.

Sauerstoff II war Wassersauerstoff, der durch teilweise Elektrolyse aus gewöhnlichen Wasser gewonnen wurde. In diesem Sauerstoff II kann man

(1) Die vorliegende Arbeit wurde von einem von uns bei der Tagung der japanischen chemischen Gesellschaft zu Tokio am 12. Oktober 1935 und zu Osaka am 22. November in demselben Jahr vorgetragen und vorläufig mitgeteilt in diesem Bulletin, **11** (1936), 36.

(2) Siehe weiter unten.

die extreme Verschiebung der Isotopenzusammensetzung infolge der elektrolytischen Trennung erwarten, weil nur weniger als 5% vom gesamten Elektrolysierwasser zersetzt worden waren.

Sauerstoff III war ebenfalls durch Elektrolyse erhaltener Wassersauerstoff. Aber in diesem Fall wurde die Elektrolyse fast bis zum Ende durchgeführt, d.h. mehr als 95% vom gesamten Volumen elektrolytisch zersetzt. Deshalb kann angenommen werden, dass Sauerstoff III dieselbe Isotopenzusammensetzung wie der im Wasser chemisch verbundene Sauerstoff besitzt.⁽³⁾

Der durch Elektrolyse gewonnene Sauerstoff wurde immer von beigemischtem Wasserstoff und Feuchtigkeit sorgfältig befreit, indem wir den Sauerstoffstrom zunächst über erhitztem Platinasbest und dann durch das mit Kohlensäureschnee-Gemisch abgekühlte Glasrohr leiteten. Der damit zu reagierende leichte Wasserstoff wurde ebenfalls durch ähnliche Massnahmen gereinigt und getrocknet. Die Rekombination der so hergestellten drei Sorten von Sauerstoff und leichtem Wasserstoff führten wir über dem auf 300° bis 350°C. erhitzten Kupferkatalysator durch, der aus Kupferoxyd durch die Reduktion mittels reinen 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 geleitet, 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 I, II und III, je aus den drei Sorten von Sauerstoff I, II und III und dem leichten Wasserstoff hergestellt. Die so gewonnenen Arten von Wasser wurden alle sorgfältig gereinigt, und ihr spezifisches Gewicht wurde je mit dem des ebenso gut gereinigten Osaka-Leitungswassers bei 9.5°C. mittels eines Quarzschwimmers verglichen. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Versuch A.

Wassersorten	verwendeter Sauerstoff	Δs in γ	Mittel
I	Luftsauerstoff	— 7.3 — 6.7	— 7 \pm 1
II	Wassersauerstoff aus teilweiser Elektrolyse	—16.0 —17.7	—17 \pm 1
III	Wassersauerstoff aus vollkommener Elektrolyse	—14.2 —14.7 —15.3	—15 \pm 1

(3) Der Unterschied im sp. Gew. ist schätzungsweise kleiner als 0.3 γ .

Vor der Diskussion über diese Ergebnisse wollen wir noch zwei andere Versuche beschreiben.

Versuch B. In diesem Versuch haben wir das Wasser I dadurch hergestellt, dass wir den leichten Wasserstoff in getrockneter Luft mit freier Flamme verbrannten. Das spezifische Gewicht des so dargestellten Wassers erwies sich um 7.8γ kleiner als das des gewöhnlichen Wassers. Obwohl in dieser Versuchsanordnung die isotopische Trennung von Sauerstoff nicht ganz ausgeschlossen war, stimmt der Betrag der gefundenen Dichteabnahme innerhalb des Messfehlerbereichs mit dem im Versuch A für Wasser I gefundenen gut überein. (Vgl. Tabelle 1, Reihe I). Daraus ersieht man, dass die katalytische Methode im Versuch A mit keiner merklichen Fehlerquelle behaftet war.

Versuch C. Weil der im Versuch A verwendete leichte Wasserstoff noch 1 Atom D in 30,000 Atomen H enthielt, wiederholten wir dasselbe Verfahren unter Verwendung von praktisch reinem, leichtem Wasserstoff, dessen D-Gehalt schätzungsweise 1 in 200,000 war.⁽²⁾ Die sonstige Arbeitsweise war im grossen Ganzen dieselbe wie beim Versuch A, aber das ganze Verfahren wurde mit erhöhter Sorgfältigkeit durchgeführt. Die Versuchsergebnisse gibt Tabelle 2 wieder.

Tabelle 2. Versuch C.

Wassersorten	verwendeter Sauerstoff	Δs in γ
I	Luftsauerstoff	-11.4 ± 0.5
II	Wassersauerstoff aus teilweiser Elektrolyse	-20.0 ± 0.5
III	Wassersauerstoff aus vollkommener Elektrolyse	-18.1 ± 0.5

Folgerungen. Aus der Versuchsanordnung, die in Versuch A und C verwendet wurde, ist ohne weiteres klar, dass dort die isotopische Trennung von Sauerstoff bei der Wasserbildung ganz ausgeschlossen war. Nur eine solche von Wasserstoff könnte man annehmen, weil wir ihn bei der katalytischen Rekombination immer in grossem Überschuss verwendet haben. Aber wir haben in einer früheren Arbeit über die Erzeugung des leichten Wassers⁽⁴⁾ gefunden, dass das Wasser, das durch die Verbindung von reinem leichtem Wasserstoff mit Wassersauerstoff entstand, um 18.7γ leichter als gewöhnliches Wasser war. Vergleicht man diesen Wert mit der Dichte-

(4) N. Morita und T. Titani, dieses Bulletin, 11 (1936), 403.

abnahme von Wasser III in Versuch A ($J_s = -15 \gamma$, vgl. Tabelle 1) bzw. C ($J_s = -18.1 \gamma$, vgl. Tabelle 2), dann ersieht man sofort, dass eine eventuell auftretende minimale Trennung von Wasserstoffisotopen beim Verbrennen auf jeden Fall, besonders in Versuch C, keinen merklichen Einfluss auf die Endresultate ausüben konnte. Deshalb kann man den Unterschied, der in beiden Versuchen A und C zwischen den spezifischen Gewichten der drei Arten von Wasser gefunden wurde, ausschliesslich auf die Verschiedenheit des spezifischen Gewichts der drei Arten von Sauerstoff zurückführen.

(1) Erstens erwies sich aus Tabelle 1 und 2, dass Wasser III, das den ganzen Sauerstoff von gewöhnlichen Wasser enthält, durchschnittlich um $2 \pm 2 \gamma$ schwerer als Wasser II war, das aus dem durch teilweise Elektrolyse des Wassers hergestellten Sauerstoff entsteht. Diesen Unterschied kann man offenbar auf die elektrolytische Trennung von Sauerstoffisotope zurückführen. Aus dem gefundenen Dichteunterschied 2γ folgt sofort, dass der Trennfaktor von Sauerstoffisotope unter den von uns verwendeten Versuchsbedingungen, d.h. bei der Elektrolyse von 2N NaOH zwischen Nickel-Elektroden, $\alpha(O^{16}/O^{18}) = 1.01 \pm 0.01$ ist. Dieser Wert stimmt mit den von Johnston⁽⁵⁾ sowie von Taylor und seinen Mitarbeitern⁽⁶⁾ gefundenen sehr gut überein. Die weitere Diskussion hiervon soll in der nächsten Mitteilung veröffentlicht werden.

(2) Der zweite und wichtigere Schluss folgt aus dem Vergleich des spezifischen Gewichts des Wassers I mit dem des Wassers III. (Vgl. Tabellen 1 und 2). Wasser I, das aus dem Luftsauerstoff hergestellt wurde, erwies sich immer schwerer als Wasser III, das aus dem kompletten Wassersauerstoff dargestellt wurde. Der Dichteunterschied zwischen beiden Arten von Wasser beträgt $8 \pm 2 \gamma$ in Versuch A (Tabelle 1) und $7 \pm 1 \gamma$ in Versuch C (Tabelle 2). Legt man grösseres Gewicht auf den besseren Versuch C, erhält man den Mittelwert von $7 \pm 1 \gamma$. Daher kann man sagen, dass Luftsauerstoff um $7 \pm 1 \gamma$ bzw. 0.0007% schwerer als Wassersauerstoff ist. Dieser Unterschied im spezifischen Gewicht übt offenbar schon auf die vierte Dezimalstelle des Atomgewichts von Sauerstoff Einfluss aus.

Auf die Frage nach der Ursache dieses merklichen Unterschieds zwischen dem spezifischen Gewicht von Luft- und Wassersauerstoff kann man natürlich nicht sofort antworten. Aber es scheint uns interessant, das eben gefundene Resultat mit dem Verteilungsquotienten von O^{18} zwischen Sauerstoff und Wasser bzw. Wasserdampf, der von Urey und Greiff⁽⁷⁾ aus spektroskopischen Daten errechnet wurde, zu vergleichen. Die beiden Autoren fanden, dass

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

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

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

der Verteilungsquotient zwischen Sauerstoff/Wasser bei 25°C. = 1.006, dagegen der zwischen Sauerstoff/Wasserdampf = 1.02 ist. Auf Grund dieses Ergebnisses deuteten die genannten Autoren darauf hin, dass das Atomgewicht von Sauerstoff durch die Wahl der Reaktion für seine Bestimmung schon auf der vierten Dezimalstelle beeinflusst werden kann. Bei der Folgerung von Urey und Greiff handelt es sich natürlich um das Austauschgleichgewicht, und es ist nicht ohne weiteres klar, ob man es auch in unserem Fall damit zu tun hat. Aber wenn man vorläufig den Quotienten von O^{18} -Konzentration in Luft- und Wassersauerstoff berechnet, findet man, dass der Quotient zwischen Luft/Wasser = 1.035 ± 0.005 ist.⁽⁸⁾ Dieser Wert steht bemerkenswerterweise nicht dem Verteilungsquotienten von O^{18} zwischen Sauerstoff/Wasser (= 1.006) sondern vielmehr dem zwischen Sauerstoff/Wasserdampf (= 1.02) nahe.

Auf jeden Fall muss bei genaueren Versuchen die eben gefundene Tatsache in Betracht gezogen werden, dass es einen ziemlich merklichen Unterschied in der Isotopenzusammensetzung zwischen Sauerstoff in Luft und Wasser, den zwei wichtigsten Behältern von Sauerstoff, gibt. Die bisher manchmal beobachteten Diskrepanzen zwischen den von vielen Forschern veröffentlichten Daten über den Trennfaktor von Sauerstoffisotope, das Vorkommenverhältnis von Wasserstoffisotope und dergleichen scheinen uns mindestens teilweise durch die eben gefundene Tatsache befriedigend erklärt werden zu können. Näheres darüber soll in der nächsten Mitteilung erörtert werden.⁽⁹⁾

Zum Schluss möchten wir der Nippon Gakujutsu-shinkohkai (der Gesellschaft zur Förderung der japanischen Wissenschaft) sowie der Hattori-Hohkoku (der Hattori-Stiftung) für ihre finanzielle Unterstützung unseren herzlichsten Dank aussprechen. Herrn Dr. Harada, der uns bei der Dichtemessung behilflich gewesen ist, sind wir auch zum besten Dank verpflichtet.

*Physikalisch-chemisches Laboratorium der Kaiserlichen Universität zu Osaka
und*

Schiomi Institut für physikalische und chemische Forschungen.

(8) Es wurde dabei angenommen, dass der Dichteunterschied allein von O^{18} herrührte und $O^{18}:O^{16} = 1:500$ ist.

(9) Nach dem Abschluss der vorliegenden Arbeit haben wir die Mitteilung von M. Dole (*J. Am. Chem. Soc.*, **57** (1935), 2731, Dezember) gefunden. Der von ihm gefundene Dichteunterschied ist aber 4.6γ d.h. kleiner als der von uns gefundene.

Anmerkung bei der Korrektur (24. Juni): In *J. Chem. Physics*, **4** (1936), 268, April, wurde die Mitteilung von M. Dole über die genauere Untersuchung veröffentlicht. In diesem Versuch wurde gefunden, dass der Unterschied $6.0 \pm 0.6 \gamma$ ist. Dieser Wert stimmt innerhalb der Messfehlergrenzen mit dem von uns gefundenen $7 \pm 1 \gamma$ sehr gut überein.