

ÜBER DEN EINFLUSS DES DICHTUNTERSCHIEDS ZWISCHEN LUFT- UND WASSERSAUERSTOFF AUF DIE VERSUCHSERGEB- NISSE VON SAUERSTOFF- UND WASSERSTOFFISOTOPE.

Von Noriyoshi MORITA und Toshizo TITANI.

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

Einleitung. Es wurde von uns gefunden,⁽¹⁾ dass Sauerstoff in Luft, Luft-sauerstoff, um $7 \pm 1 \gamma$ schwerer ist als Wassersauerstoff, der in Wasser chemisch verbunden ist. In der vorliegenden Mitteilung wollen wir den Einfluss erörtern, der diese Tatsache auf die Versuchsergebnisse über den elektrolytischen Trennfaktor von Sauerstoffisotope und das Vorkommenverhältnis von H und D ausübt.

Elektrolytischer Trennfaktor von Sauerstoffisotope. Betreffend die elektrolytische Anreicherung von schwerem Sauerstoff, wurde der Trennfaktor zwischen leichtem und schwerem Sauerstoff schon von manchen Autoren untersucht. Tabelle 1 stellt die bisher veröffentlichten Daten zusammen.

Tabelle 1. Trennfaktor von Sauerstoffisotope.

| Nr. | Beobachter | Elektrolyt | Elektroden | α_{18}^{16} |
|-----|--|-------------|------------------------|--------------------|
| 1 | Johnston ⁽²⁾ | 0.5 N KOH | Eisen | 1.008 |
| 2 | Selwood, Taylor, Hipple, Jr. und Bleakney ⁽³⁾ | 0.5 N NaOH | Nickel | 1.01 |
| 3 | Morita und Titani ⁽⁴⁾ | 2 N NaOH | Nickel | 1.01 |
| 4 | Greene und Voskuyl ⁽⁴⁾ | 1.25 N NaOH | Nickel | 1.01 |
| 5 | Hall und Johnston ⁽⁵⁾ | konz. KOH | Eisen | <1.02 |
| 6 | Smith und Wojciechowski ⁽⁶⁾ | 5 N NaOH | vernickeltes Gusseisen | 1.05 |
| 7 | Ogden ⁽⁷⁾ | 1.25 N NaOH | Nickel | 1.13 |

(1) Dieses Bulletin, **11** (1936), 36, 414.

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

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

(4) C. H. Greene und R. J. Voskuyl, *J. Am. Chem. Soc.*, **56** (1934), 1649.

(5) W. H. Hall und H. L. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, **57** (1935), 1515.

(6) E. R. Smith und M. Wojciechowski, *J. Research Nat. Bur. Standards*, **15** (1935), 187; vgl. auch E. W. Washburn, E. R. Smith und F. A. Smith, *ibid.*, **13** (1934), 599.

(7) G. Ogden, *Nature*, **136** (1935), 913.

Die Daten Nr. 1 bis 4 wurden aus dem Versuch über die Elektrolyse von Wasser, dagegen die beiden Nr. 5 und 6 aus der isotopischen Analyse von industriellem Elektrolysierwasser gefunden. Die Versuchsmethode von Nr. 7 ist nicht ganz klar.

Betreffend Nr. 4 ist zu beachten, dass der in Tabelle 1 gegebene Wert aus dem Versuchsergebnis von Greene und Voskuyl von uns ausgerechnet wurde. Die beiden Autoren elektrolysierten 5% NaOH Lösung zwischen Nickelelektroden und verglichen das spezifische Gewicht des Wassers, das durch die Verbrennung des daraus entwickelten Sauerstoffs in gereinigtem Wasserstoff hergestellt wurde, mit dem des Wassers, das durch die Verbrennung von Luft in demselben Wasserstoff gewonnen wurde. Dabei fanden sie, dass das Wasser aus dem elektrolytischen Sauerstoff um 7.7γ leichter, dagegen das Wasser aus Luft um 1.1γ schwerer als das Cambridger Leitungswasser war. Falls man, wie früher getan wurde, direkt aus diesen Versuchsergebnissen den Trennfaktor von Sauerstoffisotope errechnet, dann folgt, dass $\alpha = 1.04$ ist. Die Diskrepanz zwischen diesem und den bis damals veröffentlichten anderen Daten (Nr. 1 und 2) ist schwer begreiflich gewesen.⁽³⁾ Aber wenn man den von uns gefundenen Dichteunterschied 7γ zwischen Luft- und Wassersauerstoff in Rechnung bringt, dann vermindert sich der Dichteunterschied zwischen beiden Arten von Wasser, die von Greene und Voskuyl dargestellt wurden, bis auf 1.8γ . Daraus folgt, dass der ihren Versuch beherrschende Trennfaktor $\alpha = 1.01$ gewesen ist.

Die isotopische Analyse von industriellem Elektrolysierwasser bei Nr. 5 wurde von Hall und Johnston dadurch ausgeführt, dass sie den elektrolytisch angereicherten Sauerstoff durch die Einleitung von CO_2 austrieben. Das dazu benutzte CO_2 befand sich in Austauschgleichgewicht mit gewöhnlichem Wasser. Durch diese Behandlung verminderte sich das spezifische Gewicht des industriellen Elektrolysierwassers um 3.4γ . Daraus folgt offenbar, dass $\alpha = 1.02$ ist. Dieses Resultat ist, nach den genannten Autoren, in befriedigender Übereinstimmung mit dem von Johnston⁽²⁾ früher gefundenen, dass der Trennfaktor zwischen O^{16} und O^{18} allein $\alpha = 1.01$ ist. Hall und Johnston fanden in demselben Versuch auch, dass das Wasser, das durch die Verbrennung von Sauerstoff aus Wasser in überschüssigem Wasserstoff dargestellt wurde, um 4 bis 5γ leichter war als das Wasser, das durch die Verbrennung von Wasserstoff in Luft gewonnen wurde. Die beiden Autoren führten diesen Dichteunterschied zwischen beiden Arten von Wasser auf die isotopische Trennung von Wasserstoff durch fraktionierte Verbrennung zurück. Aber nach unserer Ansicht muss der gefundene Unterschied im spezifischen Gewicht zum grössten Teil von demselben zwischen Luft- und Wassersauerstoff herrühren.

Die von Smith und seinen Mitarbeitern in Versuch Nr. 6 verwendete Methode beruhte auf demselben Prinzip wie oben Nr. 5. Sie trieben den angereicherten Wasserstoff in industriellem Elektrolysierwasser mittels Ammoniak aus. Das so behandelte Elektrolysierwasser erwies sich zunächst um 31 γ schwerer als gewöhnliches Wasser. Daraus folgte, dass $\alpha = 1.15$ ist. Aber nach der Späteren Untersuchung verminderte sich die Dichtezunahme bis zu 11 γ , und daraus schlossen sie, dass $\alpha = 1.05$ ist. Dieser Wert ist jedoch noch viel grösser als die von anderen Autoren gefundenen. Auf die Frage nach diesem Unterschied kann man natürlich nicht sofort antworten. Aber aus der eben geschilderten Geschichte des Experiments kann man wohl vermuten, dass die Reinigung des Probewassers nicht sehr leicht auszuführen war. Nach unserer eigenen Erfahrung haben wir gefunden, dass das Wasser, das im voraus mit Ammoniak behandelt worden war, äusserst schwer vollständig zu reinigen war. Besonders, ohne Gefahr für die Änderung der Isotopenzusammensetzung zu verfahren, erwies sich als fast unmöglich.

Der grösste Wert des Trennfaktors, der bis jetzt gefunden wurde, ist der letzte, Nr. 7, der kürzlich von Ogden veröffentlicht wurde. Dieses Ergebnis interessiert uns insofern, als es im grossen Ganzen unter ähnlichen Versuchsbedingungen wie die von No. 4, d.h. durch die Elektrolyse von 1.25 N NaOH Lösung mittels Nickelelektroden, gewonnen wurde. Aber leider können wir keine weiteren genaueren Angaben über die Arbeitsweise in der veröffentlichten Mitteilung finden.

Zusammenfassend kann man sagen, dass aus den meisten Versuchen, die von vielen Forschern unter verschiedenen Versuchsbedingungen und durch verschiedene Versuchsmethoden ausgeführt wurden, sich ergibt, dass der elektrolytische Trennfaktor von Sauerstoffisotope sehr nahe bei 1.01 liegt, falls man den Dichteunterschied zwischen Luft- und Wassersauerstoff in Betracht zieht.

Vorkommenverhältnis von H und D. Über den möglichen Einfluss, den der Dichteunterschied zwischen Luft- und Wassersauerstoff auf die Versuchsergebnisse über das D/H-Verhältnis in gewöhnlichem Wasser ausüben kann, haben wir schon an anderem Orte ausführlich gesprochen.⁽⁸⁾ Dort haben wir mitgeteilt, dass der D-Gehalt von gewöhnlichem Wasser durchschnittlich 0.017 Atomprozent ist. Aber es wurde von vielen Autoren gefunden, dass in der Natur vorkommende Wasserstoffverbindungen manchmal einen grösseren oder eventuell kleineren D-Gehalt besitzten. Dieser Schluss wurde aber dadurch gezogen, dass das Wasser, das durch die Verbrennung

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

der betreffenden Verbindung in Luft bzw. Sauerstoff gewonnen wurde, ein grösseres oder kleineres spezifische Gewicht als das gewöhnliche Wasser besass. Auf diese Weise wurden z.B. Kohlen, Petroleum, natürliche Gase, viele Arten von pflanzlichen sowie tierischen Substanzen auf ihren D-Gehalt hin untersucht. Da die betreffenden Daten schon äusserst zahlreich sind, geben wir in Tabelle 2 nur wenige ausgewählte Beispiele wieder.

Tabelle 2. Dichtezunahme des Wassers aus verschiedenen Substanzen.

| Nr. | Substanzen | zum Verbrennen verwendet | Δs in γ | Referat |
|-----|--|--------------------------------|------------------------|---------|
| 1 | natürliches Propan aus U.S.A. | käuflicher Sauerstoff | 0 | (9) |
| 2 | natürliches Butan aus Oklahoma | Linde-Sauerstoff | +6 | (10) |
| 3 | natürliche Gase aus Northern Pennsylvania | Luft | +6 | (11) |
| 4 | Kerosin aus Oklahoma | „ | +7 | (12) |
| 5 | Benzol aus Mallinckrodt | elektrolytischer Sauerstoff | 0 | (12) |
| 6 | Gasolin aus Machach-Kala in U.S.S.R. | Linde-Sauerstoff | +10 | (13) |
| 7 | Anthrazit aus U.S.A. | käuflicher Sauerstoff | 0 | (9) |
| 8 | Weidenholz | käuflicher Sauerstoff | +3 | (9) |
| 9 | „ | Luft | +3 | (14) |
| 10 | Zedernholz | „ | +5 | (15) |
| 11 | Baumwolle | „ | +6 | (15) |
| 12 | Zucker | „ | +8~9 | (14) |
| 13 | „ | „ | +8 | (16) |
| 14 | viele Arten von Kohlenhydraten | „ | +4~7 | (16) |
| 15 | Bambussprössling, Schale | „ | +4 | (15) |
| 16 | ditto Presssaft | (nicht verbrannt) | +1 | (15) |
| 17 | Honig | Luft | +4 | (12) |
| 18 | Maisöl | „ | +5 | (11) |
| 19 | Fuselöl | „ | +4 | (14) |
| 20 | Tomaten | „ | +3~4 | (14) |
| 21 | „ | „ | +2 | (17) |

(9) E. W. Washburn und E. R. Smith, *Bur. Standards J. Research*, **12** (1934), 305; *Science*, **79** (1934), 188; vgl. auch E. R. Smith, *ibid.*, 454.

(10) R. D. Snow und H. L. Johnston, *Science*, **80** (1934) 210.

(11) C. H. Greene und R. J. Voskuyl, *J. Am. Chem. Soc.*, **56** (1934), 1649.

(12) M. Dole, *J. Am. Chem. Soc.*, **56** (1934), 999; *J. Chem. Physics*, **2** (1934), 337, 548.

(13) N. S. Filippova, *J. Chem. Physics*, **3** (1935), 316.

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

(15) K. Okabe und T. Titani, dieses Bulletin, **10** (1935), 465.

(16) T. Titani und M. Harada, dieses Bulletin, **10** (1935), 205, 261.

(17) Aus einer unveröffentlichten Arbeit in unserem Laboratorium.

Falls die oben gezeigte Dichtezunahme ausschliesslich von der Anreicherung der schweren Isotope des Wasserstoffs herrührt, erreicht ihr Betrag oft mehr als 30% vom gesamten Gehalt an Deuterium. Aber es ist ohne weiteres klar, dass in den Fällen, wo die Substanzen in Luft verbrannt wurden, der Dichteüberschuss von Luftsauerstoff auf die Versuchsergebnisse einen wichtigen Einfluss ausübte. Besonders bei solchen Substanzen, die keinen oder wenig Sauerstoff in sich selbst enthalten, kann die gefundene Dichtezunahme ausschliesslich vom verwendeten Luftsauerstoff herrühren. Diese Sachlage ist sehr deutlich aus den Daten von Nr. 1 bis 7 erkennbar, wo zum Verbrennen von einigen ähnlichen Substanzen in einem Fall Luft bzw. Linde-Sauerstoff aber im anderen elektrolytischer bzw. käuflicher (vermutlich elektrolytischer) Sauerstoff benutzt wurde.

Für die Substanzen wie z.B. Nr. 8 bis 21, die den zum Verbrennen nötigen Sauerstoff teilweise oder manchmal genügend in sich selbst enthalten, kann man die tatsächliche Anreicherung von schwerer Isotope von Wasserstoff nicht von vornherein ausschliessen. Aber mindestens in den Fällen von Nr. 10 (Zedernholz), Nr. 11 (Baumwolle) und Nr. 13 (Zucker) ist es sicher, dass es sich um keine Anreicherung von Deuterium handelt. Denn es ist durch unseren Versuch, worüber wir später in diesem Bulletin ausführlich mitteilen wollen, gefunden worden, dass nach dem Ersetzen des Sauerstoffs des Probewassers durch den des gewöhnlichen Wassers der in Table 2 zitierte Dichteüberschuss in jedem Fall restlos verschwunden ist.

Es gibt noch eine Frage in Bezug auf die Versuchsergebnisse über die Dichte des natürlichen Wassers oder die des Wassers, durch Verbrennung gewonnen wurde. Es wurde nämlich von vielen Forschern zur Reinigung des Probewassers Kupferoxyd benutzt. Diese Verbindung erwies sich als ein sehr wirksames Mittel, um letzte und oft sehr hartnäckige Verunreinigungen aus dem Probewasser zu beseitigen. Das Verfahren besteht darin, dass man das zu reinigende Wasser in Dampfform über, bis auf Rotglut oder manchmal zu noch höherer Temperatur erhitztes Kupferoxyd leitet. Deshalb haben wir dabei die Gefahr einer Änderung der Isotopenzusammensetzung des Sauerstoffs des Probewassers wegen der Austauschreaktion zwischen ihm und Kupferoxyd bzw. Luft zu bedenken. Aber aus dem Versuch von Dr. Harada in unserem Laboratorium⁽¹⁸⁾ sowie aus dem von uns ausgeführten ergab sich, dass mindestens bis zur Rotgluttemperatur dies nicht der Fall ist. Harada

(18) M. Harada, *J. Chem. Soc. Japan*, **56** (1935), 811.

leitete ein gegebenes Volumen gereinigten Leitungswassers in Dampfform über, bis auf Rotglut erhitztes Kupferoxyd und verglich das spezifische Gewicht des so behandelten Wassers mit des Anfangswassers. Aber die beiden stimmten immer innerhalb des Messfehlerbereichs ($\pm 0.5 \gamma$) miteinander sehr gut überein. In unserem Versuch haben wir das Wasser, dessen Gehalt an schweren Sauerstoffisotope schätzungsweise fast um 10% vermehrt worden war, in Dampfform mit elektrolytischem Sauerstoff aus gewöhnlichem Wasser im Volumenverhältnis 1 : 4 vermischt und langsam über, auf 300°C. erhitztes Kupferoxyd geleitet. Das Durchströmen des Gasgemisches durch das Kupferoxydrohr dauerte etwa 1 Minute. Durch diese Behandlung konnten wir jedoch keine messbare Änderung im spezifischen Gewicht des Probewassers 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.

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