

Wiederbestimmung des Deuterium-Protium-Verhältnisses in gewöhnlichem Wasser.

Von Noriyoshi MORITA und Toshizo TITANI.

(Eingegangen am 28. April 1938.)

Inhaltsübersicht. Der Gehalt des Osaka- und Cambridge-Leitungswassers an Deuterium wurde durch die Erzeugung des deuteriumfreien (leichten) Wassers bestimmt. Dabei wurde bei beiden Arten der Wasser das gleiche gefunden, dass die Dichte des daraus erzeugten leichten Wassers bei 9.5 C° um $16.9 \pm 0.5\gamma$ kleiner als die des respektiven originalen Wassers ist. Daraus folgte weiter, dass sich in den beiden Arten der Wasser $D:H = 1:6200 \pm 200$ verhält. Dieser Wert wurde mit den anderen veröffentlichten Daten verglichen und zugleich der Unterschied zwischen dem vorliegenden und dem von uns früher gefundenen Wert eingehend diskutiert.

Einleitung. Bei unserem früheren Versuch,⁽¹⁾ wo wir den Gehalt des Osaka-Leitungswassers an Deuterium durch die Erzeugung des leichten Wassers ermittelten, fanden wir, dass in diesem Wasser $D:H = 1:5600 \pm 200$ ist. Aber aus unserem letzten Versuch,⁽²⁾ wo wir die Dichte des Osaka-Leitungswassers mit der des Cambridge-Leitungswassers verglichen, ergab sich, dass der oben angegebene Wert nicht als unwiderleglich angesehen werden kann. Folglich haben wir in der vorliegenden Arbeit die Bestimmung des D/H-Verhältnisses im Osaka-Leitungswasser von neuem wiederholt. Dabei wurde zugleich ein ähnlicher Versuch auch mit dem Cambridge-Leitungswasser durchgeführt, das von Dr. Greene in Cambridge, U.S.A. zur Dichtevergleichung beim letzten Versuch uns zur Verfügung gestellt worden war.

Die hier benutzte Methode beruht auf demselben Prinzip wie früher.⁽¹⁾ Man bereitet nämlich aus dem zu untersuchenden Wasser ein leichtes d.h. deuterium-freies Wasser durch die fraktionierte Elektrolyse und vergleicht die Dichte des so gewonnenen leichten Wassers mit der des originalen Wassers. Falls sich dabei die erstere bei 25°C . um Δs kleiner als die letztere erweist, kann das Atomverhältnis von D und H in gegebenem Wasser nach der folgenden Gl. (1) ohne weiteres berechnet werden:⁽³⁾

$$D/H = 9.419\Delta s - 1.01 (\Delta s)^2 \quad (1).$$

Bei dieser Ausrechnung von D/H aus Δs ist aber selbstverständlich

(1) N. Morita und T. Titani, dies Bulletin, **11** (1936), 403.

(2) T. Titani und N. Morita, dies Bulletin, **13** (1938), 409.

(3) Vgl. dies Bulletin, **11** (1936), 409.

Voraussetzung, dass das benutzte leichte Wasser vom Deuterium praktisch vollkommen frei ist, dagegen der Sauerstoff in demselben genau dieselbe Isotopenzusammensetzung wie der des originalen Wassers besitzt. Von diesen beiden wichtigen Voraussetzungen ist aber die letztere viel schwerer als die erstere zu erzielen, und gerade in diesem letzteren Punkt ergab sich, wie weiter unten noch zu erwähnen ist, dass unser früherer Versuch nicht ganz als einwandfrei angesehen werden kann. Aus diesem Grunde haben wir in der vorliegenden Arbeit auf die Gleichheit der Isotopenzusammensetzung des Sauerstoffs des leichten und des damit zu vergleichenden originalen Wassers unser besonderes Augenmerk gerichtet.

Experiment. Das Experiment wurde, wie schon oben erwähnt, zugleich mit dem Osaka- und Cambridge-Leitungswasser durchgeführt. Dabei verfuhren wir in der Praxis wie folgendermassen: Wir bereiteten zunächst ein deuteriumfreies Wasser allein aus dem Osaka-Leitungswasser durch fraktionierte Elektrolyse. Dann wurde das Protiumgas, das aus dem so gewonnenen deuteriumfreien Osaka-Wasser bei abermaliger Elektrolyse entwickelt wurde, mit dem Sauerstoff aus dem Osaka- bzw. Cambridge-Leitungswasser resp. zu Wasser rekombiniert. Die Entwicklung des Sauerstoffs aus dem Osaka- bzw. Cambridge-Wasser wurde ebenfalls durch Elektrolyse durchgeführt. Aber bei dieser Elektrolyse verwendeten wir nicht eine, wie bei dem früheren Versuch, sondern drei Arten von Elektrolyten, die alle aus dem originalen Osaka- bzw. Cambridge-Wasser bereitet wurden.

Der erste Elektrolyt wurde genau so wie beim früheren Versuch dadurch hergestellt, dass wir 15 c.c. des originalen Osaka- bzw. Cambridge-Leitungswassers mit 3 g. KOH versetzten. Der so bereitete Elektrolyt wurde in einem U-förmigen Glasrohr mit Platinanode langsam elektrolysiert. Dabei wurde dem Elektrolyt während der Elektrolyse von Zeit zu Zeit das originale Leitungswasser zugesetzt, um das Volumen des Elektrolyte annähernd konstant zu halten. Und erst dann, als 15 c.c. Wasser ihm hinzugefügt worden waren, wurde er bis auf 3 c.c. herabelektryisiert. Auf diese Weise wurden insgesamt 30 c.c. Wasser zur Elektrolyse verwendet und davon 27 c.c. vollkommen zersetzt. Den dadurch erzeugten Sauerstoff nennen wir weiter unten Sauerstoff I.

Nach der vollständigen Entwicklung des Sauerstoffs I blieben im Elektrolyseur nur noch 3 c.c. Elektrolyt. Dieser wurde dann unter Zusatz von originalem Leitungswasser wieder bis auf 15 c.c. aufgefüllt und der so bereitete Elektrolyt wurde weiter zur Entwicklung des Sauerstoffs, des Sauerstoffs II, benutzt. Dabei verfuhren wir auf genau dieselbe Weise wie bei der Erzeugung des Sauerstoffs I, d.h. das Volumen des

Elektrolyts wurde während der Elektrolyse unter Zusatz von originalem Leitungswasser stets konstant gehalten und erst dann, als 15 c.c. Wasser zugesetzt worden waren, wurde er bis auf 3 c.c. herabelektrolysiert. Die letzte Art von Sauerstoff, der Sauerstoff III, wurde unter Benutzung dieser 3 c.c. bei der Erzeugung des Sauerstoffs II im Elektrolysiergefäß zurückgebliebenen Elektrolyt, nachdem er unter Zusatz von originalem Leitungswasser wieder bis auf 15 c.c. aufgefüllt wurde, auf genau dieselbe Weise wie beim Sauerstoff I bzw. II entwickelt, d.h. unter stetiger Zufügung des originalen Wassers.

Die auf diese Weise aus Osaka- bzw. Cambridge-Leitungswasser erzeugten drei Arten von Sauerstoff wurden dann separat mit ein und demselben Protiumgas, das sich bei der Elektrolyse des oben aus Osaka-Leitungswasser bereiteten deuteriumfreien Wassers entwickelte, auf dem elektrisch bis auf Rotglut erhitzten Platinspiraldraht katalytisch zu Wasser rekombiniert. Dabei kontrollierten wir, wie beim früheren Versuch, die Strömungsgeschwindigkeit des Protiumgas ein wenig stärker als die doppelte des Sauerstoffs, um letzteren restlos reagieren zu lassen und dadurch die isotopische Fraktionierung des Sauerstoffs zu vermeiden. Die so erhaltenen drei Arten der leichten Wasser, die weiter unten resp. I. II. und III. leichtes Wasser genannt werden sollen, wurden dann separat sorgfältig gereinigt und deren Dichte mit der des betreffenden originalen Leitungswassers verglichen. Bei dieser Dichtevergleichung achteten wir besonders darauf, dass die beiden zu vergleichenden Wasserarten unter möglichst gleichen Bedingungen gereinigt und verglichen werden. In der Praxis wählten wir nämlich bei den Reinigungsdestillationen das Volumen der beiden zu vergleichenden Wasser möglichst gleich und verwendeten die Destillate aus der letzten Destillation direkt d.h. lufthaltig zur Dichtevergleichung.⁽²⁾ Dies wurde aber bei 9.5°C. nach der Schwebemethode mittels Quarzschwimmers durchgeführt.

Ergebnisse. Die Ergebnisse der Experimente mit dem Osaka-Leitungswasser geben wir in Tabelle 1 und die mit dem Cambridge-Leitungswasser in Tabelle 2 wieder, wo ΔT die Differenz der Ablesung am Beckmannthermometer und Δs die daraus gemäss Gl. (2) errechnete Dichteabnahme des respektiven leichten Wassers dem originalen Wasser gegenüber ausdrücken:

$$\Delta s(\text{in } \gamma) = (79.7 - 6.9 \Delta T) \Delta T^{\text{(4)}} \quad (2).$$

(4) Diese Gleichung wurde aus der Änderung der Dichte des gewöhnlichen Wassers zwischen 9° und 10°C. nach der Methode der kleinsten Quadrate abgeleitet.

Tabelle 1. Dichteabnahme der aus Osaka-Leitungswasser bereiteten leichten Wasser dem originalen Wasser gegenüber.

Reihe der Versuche	Art des leichten Wassers	I	II	III
erste Reihe	ΔT	0.220°	0.214°	—
	Δs in γ	17.2	16.7	—
zweite Reihe	ΔT	0.225°	0.216°	0.215°
	Δs in γ	17.6	16.9	16.8

Tabelle 2. Dichteabnahme der aus Cambridge-Leitungswasser bereiteten leichten Wasser dem originalen Wasser gegenüber.

Reihe der Versuche	Art des leicht n Wassers	I	II	III
erste Reihe	ΔT	0.220°	—	—
	Δs in γ	17.2	—	—
zweite Reihe	ΔT	0.218°	0.210°	—
	Δs in γ	17.0	16.4	—

Wie aus diesen Tabellen ohne weiteres ersichtlich ist, erwies sich das I. leichte Wasser immer leichter als das II. und zwar durchschnittlich um 0.6 γ. Dagegen stimmten die Dichten des II. und III. leichten Wassers innerhalb des Messfehlerbereiches gut überein. Da aber der Wasserstoff in allen diesen Arten der leichten Wasser immer dasselbe Protium war, muss man den oben gefundenen Unterschied in der Dichte ausschliesslich auf die Verschiedenheit der Isotopenzusammensetzung des Sauerstoffs im respektiven leichten Wasser zurückführen. Dies weist aber weiter darauf hin, dass der Elektrolyt, aus dem der Sauerstoff I zur Bildung des I. leichten Wassers entwickelt wurde, betreffend der elektrolytischen Entwicklung des Sauerstoffs noch nicht im stationären Zustand befindlich

war und dieser erst bei der Entwicklung des Sauerstoffs II bzw. III erreicht wurde. Dieser Schluss fand weiter dadurch seine Bestätigung, dass der oben gefundene Dichteunterschied 0.6 zwischen dem I. und II. (bzw. III.) leichten Wasser mit dem theoretisch erwarteten Wert 0.4γ hinreichend gut übereinstimmte, den wir bei unserem früheren Versuch zur Korrektion anwendeten.⁽⁵⁾ So ist als sicher anzunehmen, dass der Sauerstoff im II. und III. leichten Wasser praktisch dieselbe Isotopenzusammensetzung wie das originale Leitungswasser besass.

Aber bezüglich des Wasserstoffs in diesen Arten der leichten Wasser muss man noch die folgende Tatsache in Betracht ziehen. Wir fügten nämlich dem deuteriumfreien Osaka-Leitungswasser immer eine kleine Menge KOH hinzu, um daraus das Protiumgas zur Bildung der genannten leichten Wasser elektrolytisch zu entwickeln. Dadurch kam aber eine minimale Menge Deuterium aus dem zugesetzten KOH in das deuteriumfreie Wasser und folglich in die damit hergestellten leichten Wasser hinein. Eine einfache Berechnung ergab, dass diese Zusetzung des Deuteriums die Dichte der dabei gebildeten leichten Wasser um 0.2 bis 0.3 γ vergrössern musste. Addiert man aus diesem Grunde zu der oben in den Tabellen angegebenen direkt gefundenen Dichteabnahme der II. und III. leichten Wasser noch diesen Betrag hinzu und nimmt weiter aus den so verbesserten Werten das Totalmittel, dann erhält man gemeinsam mit dem Osaka- und Cambridge-Wasser den Wert:

$$\Delta s = 16.9 \pm 0.5 \gamma \quad \text{bei } 9.5^\circ\text{C}.$$

Dies stellt offenbar die Abnahme der Dichte des leichten Wasser, das praktisch von Deuterium frei ist, aber dessen Sauerstoff genau dieselbe Isotopenzusammensetzung wie das originale Wasser besitzt, dem Osaka- bzw. Cambridge-Leitungswasser gegenüber dar. Wenn man deshalb diesen Wert von Δs bei 9.5°C . auf 25°C . umrechnet⁽³⁾ und weiter mit dem so umgerechneten Wert von Δs gemäss Gl. (1) das D/H-Verhältnis im Osaka- und Cambridge-Leitungswasser berechnet, dann ergibt sich gleich für die beiden, dass

$$\Delta s = 17.1 \pm 0.5 \gamma \quad \text{bei } 25^\circ\text{C}.$$

und $\text{D : H} = 1 : 6200 \pm 200$
ist.

Diskussion. Wir fanden bei unserem letzten Versuch,⁽²⁾ dass das Osaka-Leitungswasser innerhalb $\pm 0.2 \gamma$ dieselbe Dichte wie das Cam-

(5) Vgl. dies Bulletin, 11 (1936), 408.

bridge-Leitungswasser besitzt. Bei der vorliegenden Arbeit fanden wir aber weiter, dass der Gehalt der beiden Arten von Wasser an Deuterium wieder ganz gleich ist. Die beiden Arten von Leitungswasser erwiesen sich somit nicht nur in ihrer Dichte, sondern auch in ihrer Isotopenzusammensetzung miteinander völlig ähnlich.

Die ausführliche Vergleichung der vorliegenden Werte von Δs und D/H mit den anderen veröffentlichten Daten, besonders mit solchen, die nach verschiedenen Methoden ermittelt wurden, wird auf die frühere Abhandlung⁽¹⁾ verwiesen und hier in Tabelle 3 möchten wir davon nur solche wiedergeben, die mit den vorliegenden im hinreichenden Einklang stehen.

Tabelle 3. D/H-Verhältnis in gewöhnlichem Wasser nach
verschiedenen Autoren.

Beobachter	untersuchtes Wasser	angewandte Methode	D : H
Lewis und Macdonald ⁽⁶⁾	Berkeley-Leitungswasser	Elektrolyse	1:6500
Edwards, Bell und Wolfenden ⁽⁷⁾	Oxford-Leitungswasser	„	1:6200
Johnston ⁽⁸⁾	Columbus-Leitungswasser	leichtes Wasser	1:5900
Tronstad, Nordhagen und Brun ⁽⁹⁾	Rjukan-Wasser	„	1:6000
Hall und Jones ⁽¹⁰⁾	Oberflächenwasser von Lake Mendota	„	1:6400
Gabbard und Dole ⁽¹¹⁾	Wasser von Lake Michigan	„	1:6900
vorliegende Arbeit	Osaka- und Cambridge-Leitungswasser	„	1:6200

Die Methode, die von Lewis und Macdonald sowie von Edwards, Bell und Wolfenden benutzt wurde, beruht auf der Geschwindigkeit der Anreicherung des Deuteriums bei der Elektrolyse des gewöhnlichen

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

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

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

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

(10) N. F. Hall und T. O. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **58** (1936), 1915.

(11) J. L. Gabbard und M. Dole, *J. Am. Chem. Soc.*, **59** (1937), 181.

Wassers.⁽¹²⁾ Dagegen ist das Prinzip, auf dem die Bestimmungsmethode der anderen Autoren beruht, im grossen und ganzen dasselbe wie die vorliegende Arbeit.

Bei unserem früheren Versuch⁽¹⁾ mit Osaka-Leitungswasser fand sich, dass die Dichteabnahme des daraus erzeugten leichten Wassers dem originalen Wasser gegenüber $\Delta s = 18.9 \pm 0.5 \gamma$ bei 25°C . und folglich $D : H = 1 : 5600 \pm 200$ ist. Vergleicht man diese Werte mit den vorliegenden ($\Delta s = 17.1 \pm 0.5 \gamma$, und $D : H = 1 : 6200 \pm 200$), dann ersieht man sofort, dass das damals erzeugte leichte Wasser um 1.8γ leichter als das vorliegende sein musste. Als Ursache für diese Diskrepanz können wir u. a. folgende drei Tatsachen in Betracht ziehen:

(1) Beim früheren Versuch berechneten wir die Dichteabnahme Δs des leichten Wassers aus der experimentell gefundenen Temperaturdifferenz ΔT am Beckmannthermometer nicht nach der oben angegebenen genaueren Form von Gl. (2), sondern nach der folgenden vereinfachten Gl. (3):⁽¹³⁾

$$\Delta s = 79 \times \Delta T \quad (3).$$

Dadurch schätzten wir die Dichte des damals gebildeten Wassers um etwa 0.2γ zu leicht.

(2) Die Elektrolyte, die bei dem früheren Versuch zur Entwicklung des Protiumgas sowie des Sauerstoffs für die Herstellung des leichten Wassers benutzt wurden, sind die gleichen wie für das I. leichte Wasser bei der vorliegenden Arbeit. Deshalb musste das damals hergestellte leichte Wasser, genau so wie beim I. leichten Wasser, wegen der Zumischung des Deuteriums aus dem zugesetzten KOH um 0.2 bis 0.3γ zu schwer, dagegen der isotopischen Fraktionierung des Sauerstoffs wegen um etwa 0.6γ zu leicht und folglich beide zusammen um 0.4 bis 0.3γ zu leicht sein. Aber damals nahmen wir aus einer rechnerischen Ermittelung an, dass diese beiden Einflüsse innerhalb des Messfehlerbereiches sich untereinander auskompensierten.⁽⁵⁾

(3) Mit den oben geschilderten Tatsachen (1) und (2) können wir den gefundenen Unterschied 1.8γ bis auf etwas 1γ erklären. Der so übrig gebliebene Betrag 1γ ist aber mit der ungleich grossen isotopischen Fraktionierung des leichten und des damit zu vergleichenden originalen Leitungswassers bei deren Reinigungsdestillation zu erklären, weil wir

(12) Vgl. dies Bulletin, **11** (1936), 404.

(13) Diese Gleichung wurde damals nicht geschrieben.

damals das Volumen der beiden Arten der Wasser bei deren Reinigungsdestillation nicht gleich, sondern sehr verschieden gross wählten. Dass solch eine ungleiche Behandlung der beiden zu vergleichenden Wasser bei deren Reinigung eventuell einen merklichen Fehler hervorrufen kann, darauf wurde schon in unserer letzten Abhandlung⁽²⁾ hingewiesen. Zieht man in der Tat das Mengenverhältnis der leichten und originalen Wasser, die bei der früheren Arbeit zu Reinigungsdestillationen verwendet wurden sowie die Zahl (vier Mal) der mit einer derselben Wasserart nacheinanderfolgend durchgeführten Destillationen in Rechnung, dann kann man wirklich den oben angegebenen Unterschied 1γ mit der isotopischen Fraktionierung befriedigend erklären.

Zum Schluss möchten wir Herrn Dr. Greene in Cambridge, U.S.A., der uns das bei der vorliegenden Arbeit untersuchte Cambridge-Leitungswasser zur Verfügung gestellt hat, unseren wärmsten Dank aussprechen. Der Nippon-Gakujutsu-Shinkohkai (der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Forschungen) sowie der Hattori-Hohkohkai (der Hattori-Stiftung) sind wir auch für ihre finanzielle Unterstützung zu bestem Dank verpflichtet.

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