

Diffusion des an schwerem Wasserstoff sowie schwerem Sauerstoff angereicherten Wassers durch verdünntes Gelatینگel.

Von Noriyoshi MORITA und Toshizo TITANI.

(Eingegangen am 30. Juli 1938.)

Inhaltsübersicht. Die Diffusion des Wassers, das an beiden Arten der schweren Isotope des Wasserstoffs und Sauerstoffs angereichert worden ist, durch verdünntes (etwa 5-prozentiges) Gelatینگel wird nach zwei verschiedenen Methoden untersucht. Aus den ersten Reihen der Versuche (Versuch A) ergibt sich die Selbstdiffusionskonstante des Wassers durch verdünntes Gelatینگel $D = 1.12 \text{ cm.}^2/\text{Tag}$ bei 6°C. , dagegen aus den zweiten (Versuch B) $D = 1.83 \text{ cm.}^2/\text{Tag}$ bei derselben Temperatur. Die wahre Diffusionskonstante dürfte zwischen diesen beiden extremen Werten liegen. Aber in jedem Fall finden wir, dass das schwere Sauerstoffatom ebenso schnell wie das schwere Wasserstoffatom diffundiert. Daraus wird geschlossen, dass die eventuell vorhandene Extradiffusion der Wasserstoffatome durch dessen Austausch zwischen zwei benachbarten Wassermolekülen im Vergleich mit der gewöhnlichen Massendiffusion des Wassers vernachlässigt werden kann.

Einleitung. Nach dem Versuch von Wirtz⁽¹⁾ wurde gefunden, dass die Austauschreaktion der H- bzw. D-Atome zwischen leichtem und schwerem Wasser:



fast unmessbar so schnell stattfindet und das Austauschgleichgewicht wenigstens innerhalb 20 Sek., die kürzeste Zeit, die er erreichen konnte, schon vollständig hergestellt wird. Er schätzte weiter die obere Grenze der Reaktionszeit nach der Theorie von Hückel⁽²⁾ sowie von Bernal und Fowler⁽³⁾ für die anomale Beweglichkeit der H^+ - und OH^- -Ionen (Protonenaustauschmechanismus!) und kam zu dem Ergebnis, dass diese etwa 1/100 Sek. oder kleiner als dies sein dürfte. Wenn der Austausch der H-Atome zwischen zwei benachbarten Wassermolekülen so schnell stattfindet, dann kann unter Umständen die Möglichkeit bestehen, dass Wasserstoffatome bei der Selbstdiffusion des Wassers schneller als Sauerstoffatome diffundieren. Diese Extradiffusion des Wasserstoffatom können wir durch die Untersuchung der Diffusion des schweren Wassers durch gewöhnliches Wasser (oder vice versa) ausfindig machen.

(1) K. Wirtz, *Z. Physik*, **104** (1937), 613.

(2) E. Hückel, *Z. Elektrochem.*, **34** (1928), 546.

(3) J. D. Bernal und R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.*, **1** (1933), 515.

Aus dieser Erwartung bestimmten Orr und Butler⁽⁴⁾ die Diffusionskonstante des schweren Wassers (HDO) durch gewöhnliches Wasser. Aber weil die von ihnen gefundene Diffusionskonstante D des schweren Wassers, die z.B. bei 0.1°C. $D = 1.26$ und bei 14.3°C. $D = 14.3$ cm.²/Tag beträgt, in der Größenordnung wohl im Rahmen der anderen normalen Substanzen, wie z.B. des Ammoniaks ($D = 1.00$ cm.²/Tag bei 10°C.) liegt, kam man zum Schluss, dass die eventuell vorhandene Extradiffusion der Wasserstoffatome im Vergleich mit der gewöhnlichen Massendiffusion der Wassermoleküle vernachlässigt werden kann. Obwohl auf diese Weise auf die Nichtexistenz der Extradiffusion der Wasserstoffatome durch den Austauschmechanismus auf mittelbarem Wege hingewiesen wurde, untersuchten wir dies doch auf noch unmittelbarem Wege zu bestätigen. Wir liessen nämlich das an beiden Arten der schweren Isotope des Wasserstoffs und Sauerstoffs angereicherten Wasser durch gewöhnliches Wasser diffundieren und verglichen dadurch die Diffusionsgeschwindigkeit der Wasserstoff- und Sauerstoffatome.

Versuchsmethode. Da die Diffusion des schweren Wassers in einem vollkommen flüssigen Medium zu untersuchen nicht sehr leicht ausführbar war, benutzten wir in der vorliegenden Arbeit als Diffusionsmedium ein verdünntes Gelatingel anstatt reines Wassers. Wir bereiteten aus gewöhnlichem Wasser und Gelatin ein verdünntes Gelatingel und lassen das schwere Wasser dadurch diffundieren (oder vice versa). Dabei muss man natürlich davor sicher sein, dass die isotopische Zusammensetzung des benutzten schweren Wassers durch die eventuell aufzutretende Austauschreaktion der Wasserstoff- und Sauerstoffatome zwischen Wasser und Gelatin nicht beeinflusst wird. Dass aber dies wirklich nicht der Fall ist, bestätigten wir durch einen Kontrollversuch. Zu diesem Zweck bereiteten wir zunächst ein schweres Gelatingel, das etwa dieselbe chemische und isotopische Zusammensetzung wie die des beim Hauptversuch benutzten besass, indem wir 1.5 g. gewöhnliches luftgetrocknetes Gelatin in ca. 30 c.c. schweren Wassers auflösten. Das dazu benutzte schwere Wasser war an den beiden Arten der schweren Isotope angereichert worden und besass den gesamten Dichteüberschuss von 51.1 γ gewöhnlichem Wasser gegenüber, wovon etwa 57% (d.h. 29 γ) von der Anreicherung des schweren Sauerstoffs herrührte. Nachdem dieses schwere Gelatingel bei Zimmertemperatur einige Tage lang stehen gelassen worden, wurde das darin enthaltene Wasser durch die Destillation im Vakuum vollständig abdestilliert aufgefangen und dessen Dichte,

(4) W. J. C. Orr und J. A. V. Bulter, *J. Chem. Soc.*, **1935**, 1273.

nachdem es auf übliche Weise richtig gereinigt worden, genau bestimmt. Dies ergab aber in Übereinstimmung mit dem anfänglichen Dichteüberschuss des verwendeten Wassers, dass es um 51.4γ schwerer als gewöhnliches Wasser ist und zwar davon 29.1γ von der Anreicherung des schweren Sauerstoffs herrührt. Wir dürfen deshalb wohl schliessen, dass die isotopische Zusammensetzung des diffundierenden schweren Wassers durch die eventuell verlaufende Austauschreaktion zwischen Wasser und Gelatin, wenigstens unter den hier benutzten Versuchsbedingungen, praktisch nicht beeinflusst wird.

Bei der praktischen Durchführung der Diffusionsversuche unter Benutzung des Gelatingels können wir wenigstens drei Methoden in Betracht ziehen, wie schematisch in der nebenstehenden Abb. 1 gezeigt wird.

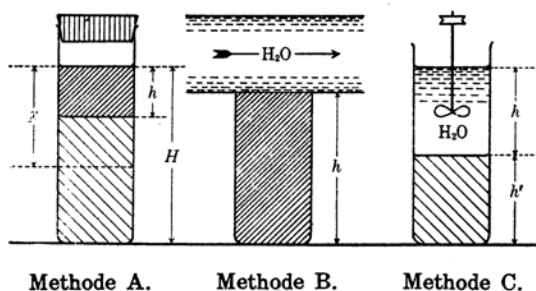


Abb. 1. Die schematische Darstellung der Messmethode der Diffusionskonstante des schweren Wassers durch Gelatingel.

Bei der Methode A füllen wir zunächst ein zylindrisches Gefäß vom Boden bis zur Höhe $(H-h)$ cm. mit dem aus gewöhnlichem Wasser bereiteten Gelatingel (der schräg aber grob gestrichene Teil in Abb. 1 A!) und darauf wird weiter ein Gelatingel aus schwerem Wasser (der schräg und dicht gestrichene Teil in Abb. 1 A!) um die Dicke h geschichtet, so dass die ganze Höhe der im Gefäß gebildeten Gelatinsäule H cm. beträgt. Unter dieser Vorrichtung diffundiert das schwere Wasser von der oberen schweren Gelatinschicht zur unteren leichten Gelatinschicht hinein, so dass die Dichte des Wassers, das in einem bestimmten Punkt in der unteren Schicht befindlich ist, mit der Zeit allmählich zunimmt. Wenn auf diese Weise die Dichte des um x cm. unter dem oberen Ende der Gelatinsäule befindlichen Wassers während der Zeit t um Δs über die des gewöhnlichen Wassers vermehrt worden ist, dann wird die Diffusions-

konstante D des schweren Wassers durch Gelatingel mittels Gl. (2) angegeben:⁽⁵⁾

$$\frac{\Delta s}{\Delta s_0} = \frac{h}{H} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin \frac{n\pi h}{H} \cos \frac{n\pi x}{H} e^{-\left(\frac{n\pi}{H}\right)^2 Dt} \quad (2),$$

wo Δs_0 den anfänglichen Dichteüberschuss des benutzten schweren Wassers gewöhnlichem Wasser gegenüber darstellt. Dabei benutzt man als Δs_0 und Δs entweder den gesamten d.h. zur Anreicherung der beiden Arten der schweren Isotope des Wasserstoffs und Sauerstoffs zurückzuführenden Dichteüberschuss oder den partiellen d.h. zur Anreicherung der nur einen Art der schweren Isotope des Wasserstoffs bzw. Sauerstoffs zurückzuführenden Dichteüberschuss, je nachdem ob es sich dabei um die Diffusion der beiden Arten oder nur der einen Art der H- bzw. O-Atome handelt.

Bei der Methode B füllen wir das gegebene zylindrische Gefäß ganz bis zur oberen Öffnung mit Gelatingel, das aus schwerem Wasser hergestellt worden (der schräg und dicht gestrichene Teil in Abb. 1 B!). Das so gefüllte Gefäß stellen wir nun in fließendes, gewöhnliches Wasser, um das im Gelatingel befindliche schwere Wasser ins letztere diffundieren zu lassen. Wenn auf diese Weise der Dichteüberschuss des im Gelatin enthaltenen schweren Wassers während der Zeit t von Δs_0 bis unter Δs abgenommen hat, dann wird die Diffusionskonstante D des schweren Wassers durch das Gelatingel mittels Gl. (3) errechnet:⁽⁵⁾

$$D = -\frac{4h^2}{t\pi^2} \ln \left\{ 1 - \frac{\pi^2(\Delta s_0 - \Delta s)}{8\Delta s_0} \right\} \quad (3).$$

Die Diffusionskonstante des Wassers durch Gelatingel können wir auch nach der Methode C in Abb. 1 bestimmen. In diesem Fall füllen wir das zylindrische Gefäß vom Boden bis zur Höhe h' mit dem Gelatingel, das aus gewöhnlichem Wasser hergestellt worden (der schräg aber grob gestrichene Teil in Abb. 1 C!) und darauf wird weiter eine Schicht schweren Wassers, das den anfänglichen Dichteüberschuss von Δs_0 besitzt, um die Dicke h gelegt. Diese letztere wird aber während des Versuchs tüchtig umgerührt, um deren Inneres durchaus homogen zu halten. Wenn auf diese Weise in einer bestimmten Zeitlänge t der Dichteüberschuss des oben geschichteten schweren Wassers vom anfänglichen Δs_0 bis unter zum endlichen Δs herabgesunken ist, dann können wir die

(5) Vgl. z.B. J. W. Mellor, „Higher Mathematics for Students of Chemistry and Physics“, Longmans, Green & Co., London (1913).

Diffusionskonstante D des schweren Wassers durch das Gelatingel nach Gl. (4) ermitteln:⁽⁶⁾

$$\frac{\Delta s_0 - \Delta s}{\Delta s_0} = \frac{1}{2} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} e^{-(2n+1)^2 \frac{\pi^2}{4} \frac{Dt}{h^2}} \quad (4).$$

Bei dieser Gleichung setzten wir aber einfachheitshalber $h' = h$.

In der vorliegenden Arbeit bedienten wir uns unter den oben skizzierten drei Methoden der ersteren zwei, nämlich der Methode A und B. Die dadurch ausgeführten Versuche nennen wir weiter unten resp. Versuch A und B.

Versuch A. Wir benutzten als Messgefäß einen Glaszylinder von 5 cm. l.W. Diesen füllen wir zunächst von Boden bis zur Höhe $10 \times \frac{5}{6}$ cm. (= $H-h$) mit der Gelatinlösung, die aus gewöhnlichem Wasser und Gelatin bereitet worden und etwa 5 gewichtsprozentiges Gelatin enthält. Während der Erstarrung dieser Lösung bedecken wir diese mit gewöhnlichem Wasser, um dadurch ein Eintrocknen der Oberfläche des gebildeten Gelatingels zu verhüten. Dann wird das geschichtete Wasser abgegossen und unmittelbar darauf wird an dessen Stelle eine Schicht von schwerem Gelatingel sorgfältig hergestellt. Dabei geben wir besonders darauf acht, dass keine Luftblasen oder dergleichen bei der Grenzschicht der beiden Arten der Gelatingele eingeschaltet werden. Das zur Bereitung des schweren Gelatingels benutzte Wasser ist bei beiden Arten der schweren Isotope des Wasserstoffs und Sauerstoffs angereichert worden und besitzt den gesamten Dichteüberschuss von 40 bis 50 γ , wovon ca. 60% (d.h. 23 bis 30 γ) von der Anreicherung des schweren Sauerstoffs herrührt (vgl. weiter unten Tabellen 1). Da die Dicke der so hergestellten schweren Gelatinschicht $h = 10 \times \frac{1}{6}$ cm. beträgt, macht die Gesamthöhe der im Gefäß gebildeten Gelatinsäule $H = 10 \times \frac{5}{6} + 10 \times \frac{1}{6} = 10$ cm. aus. Dieses Gefäß wird, nachdem es mit einem Korkstöpsel (der senkrecht gestrichene Teil in Abb. 1 A) dicht geschlossen worden, in eine Kühlkammer geschoben und dort bei $6 \pm 1^\circ\text{C}$. verschiedene Tagelängen stehen gelassen. Dies dauert beim ersten Versuch (A1) 11 Tage, beim zweiten (A2) 6 Tage und beim letzten (A3) 13 Tage. Hierauf wird das Gefäß aus der Kühlkammer herausgenommen und die darin befindliche Gelatinsäule sorgfältig herausgeschüttet. Dann werden aus

(6) H. W. March und W. Weaver, *Phys. Rev.*, **31** (1928), 1072; L. Friedman und E. O. Kraemer, *J. Am. Chem. Soc.*, **52** (1930), 1295.

dieser Gelatinsäule an einigen Stellen, die je um einen bestimmten Abstand (x cm.) von ihrem oberen Ende entfernt sind, senkrecht zu ihrer Achse, Scheiben von etwa 1 cm. Dicke abgeschnitten, und diese sofort im Vakuum der Destillation unterworfen, um das darin enthaltene Wasser vollständig abdestilliert aufzufangen. Die Dichte des so abgetrennten Wassers vergleichen wir, nachdem es auf die übliche Weise richtig gereinigt worden, mittels eines Schwimmers mit der des gewöhnlichen Wassers. Dabei bestimmen wir nicht nur den gesamten Dichteüberschuss des abgetrennten Wassers, sondern auch bei einigen ausgewählten Fällen solch einen Dichteüberschuss, der allein auf die Anreicherung des schweren Sauerstoffs zurückzuführen ist.⁽⁷⁾ Diese beiden Arten von Dichteüberschuss unterscheiden wir in den unterstehenden Tabellen 1 resp. mit der Bezeichnung

Tabelle 1. Ergebnisse der Versuche A.

Versuch A1. $\Delta s_0(G) = 51.4 \pm 0.5 \gamma$, $\Delta s_0(O) = 29.1 \pm 1 \gamma$,
 $\Delta s_0(O) / \Delta s_0(G) = 57 \pm 2\%$, $t = 11$ Tage.

$9x/H^{(8)}$	$\Delta s(G)$ in γ	$\Delta s(G) / \Delta s_0(G)$	$\Delta s(O)$ in γ	$\Delta s(O) / \Delta s(G)$ in %	Dt in cm.^2
0.7	13.1	0.255	—	—	12.6
6.9	4.8	0.093	2.3	48 ± 21	12.2

Mittel $Dt = 12.4 \text{ cm.}^2$

$$\therefore D = 12.4/11 = 1.13 \text{ cm.}^2/\text{Tag.}$$

Versuch A2. $\Delta s_0(G) = 27.0 \pm 0.5 \gamma$, $\Delta s_0(O) = 23.5 \pm 1 \gamma$,
 $\Delta s_0(O) / \Delta s_0(G) = 64 \pm 3\%$, $t = 6$ Tage.

$9x/H$	$\Delta s(G)$ in γ	$\Delta s(G) / \Delta s_0(G)$	$\Delta s(O)$ in γ	$\Delta s(O) / \Delta s(G)$ in %	Dt in cm.^2
0.5	13.1	0.354	8.6	66 ± 7	6.4
2.5	9.6	0.259	—	—	7.8
6.0	2.3	0.062	—	—	5.6
8.0	1.4	0.038	—	—	7.7

Mittel $Dt = 6.9 \text{ cm.}^2$

$$D = 6.9/6 = 1.12 \text{ cm.}^2/\text{Tag.}$$

(7) Die isotopische Analyse des Wassers führten wir nach der schon in der früheren Arbeit, wie z.B. N. Morita, K. Goto und T. Titani, dies Bulletin, 13 (1938), 99, beschriebenen Methode aus.

(8) Um die praktische Durchführung der Berechnung mittels Gl. (1) zu erleichtern, massen wir den Abstand x nicht in cm. sondern in der Einheit von $H/9$, wo H die Gesamtlänge der Gelatinsäule ausdrückt. Infolgedessen drückt der Wert $(9x/H)$ nichts anderes aus als die in dieser Einheit gemessene Länge des Abstands der untersuchten Gelatinschicht vom oberen Ende der Gelatinsäule.

Versuch A3. $\Delta s_0(G) = 37.0 \pm 0.5 \gamma$, $\Delta s(O) = 23.5 \pm 1 \gamma$,
 $\Delta s_0(O)/\Delta s_0(G) = 64 \pm 3\%$, $t = 13$ Tage.

$9x/H$	$\Delta s(G)$ in γ	$\Delta s(G)/\Delta s_0(G)$	$\Delta s(O)$ in γ	$\Delta s(O)/\Delta s(G)$ in %	Dt in cm.^2
0.5	9.3	0.252	—	—	13.8
2.5	7.9	0.213	3.8	48 ± 13	14.0
6.0	5.1	0.138	3.1	61 ± 20	14.8
8.0	3.5	0.095	—	—	14.0

Mittel $D = 14.1_5 \text{ cm.}^2$

$\therefore D = 14.1_5/13 = 1.09 \text{ cm.}^2/\text{Tag.}$

Totalmittel $D = 1.12 \text{ cm.}^2/\text{Tag.}$

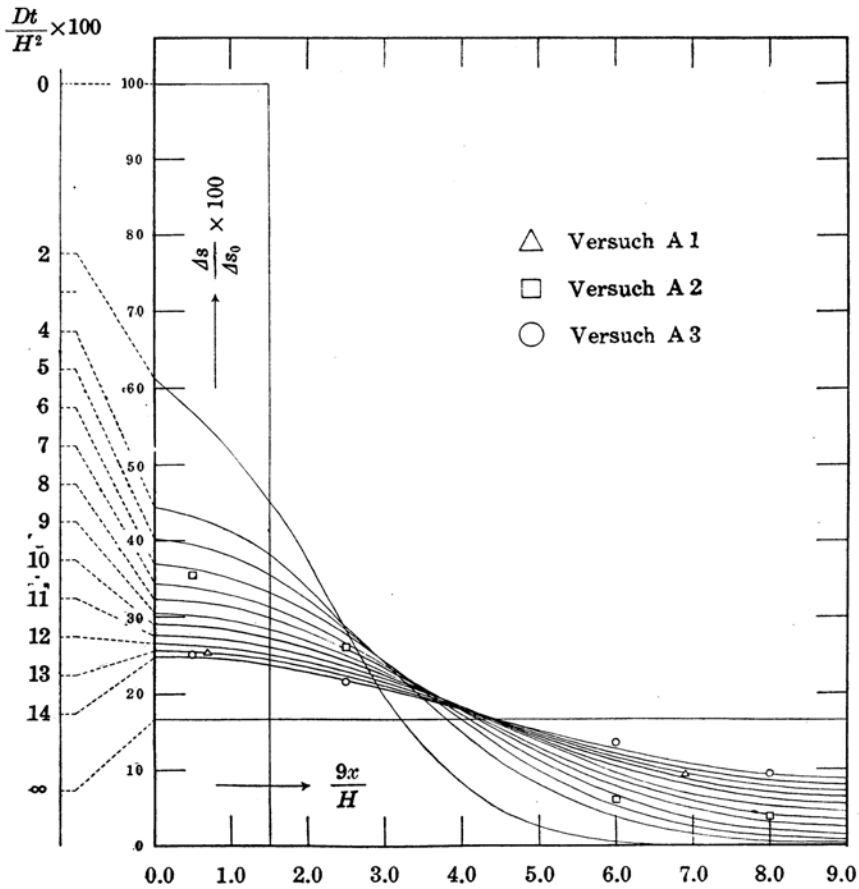


Abb. 2. Die Abhängigkeit von $(\Delta s/\Delta s_0)$ auf $(9x/H)$ bei verschiedenen ausgewählten Werten von (Dt) .

(*G*) und (*O*). Der Dichteüberschuss $\Delta s_0(G)$ bzw. $\Delta s_0(O)$, der oberhalb jeder Tabelle angegeben ist, drückt den anfänglichen Dichteüberschuss des benutzten schweren Wassers aus.

Um aus den so direkt gefundenen Daten von $9x/H$ und $\Delta s(G)$ die Diffusionskonstante D des schweren Wassers, die unterhalb jeder Tabelle angegeben ist, zu bestimmen, benutzen wir eine graphische Methode. Weil in der vorliegenden Arbeit $H = 10$ cm. und $h/H = 1/6$ ist, wird Gl. (2) wie folgt vereinfacht:

$$\frac{\Delta s}{\Delta s_0} = \frac{1}{6} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin \frac{n\pi}{6} \cos \frac{n\pi x}{10} e^{-\left(\frac{n\pi}{10}\right)^2 Dt} \quad (5).$$

Die Kurven in Abb. 2. geben die mittels dieser Gl. (5) berechneten Werte von $(\Delta s/\Delta s_0)$ bei einigen ausgewählten Werten von $(Dt/H^2) \times 100 (= Dt)$, weil $H = 10$ ist) in Abhängigkeit von $(9x/H)$ wieder.⁽⁸⁾ Zeichnet man deshalb die bei den Versuchen gefundenen Werte von $(\Delta s(G)/\Delta s_0(G))$ in dieser Abb. 2 ein, so liegen sie immer zwischen zwei Kurven, deren Dt -Wert untereinander um eins verschieden sind. Wir können daher den richtigen Wert von Dt für den angegebenen Wert von $(\Delta s(G)/\Delta s_0(G))$ durch die Interpolation bis auf ein Fünftel genau bestimmen. Die so bestimmten Werte von Dt geben wir in den letzten Vertikalreihen der Tabellen 1 wieder. Dann können wir die Diffusionskonstante D aus dem so ermittelten Wert von Dt ohne weiteres berechnen, weil die Versuchsdauer t schon wohl bekannt ist. Die auf diese Weise in drei untereinander unabhängig durchgeführten Versuchen gefundenen Werte von D stimmten aber, wie unter jeder Tabelle angegeben ist, untereinander hinreichend gut überein und der Totalmittelwert ergab $D = 1.12 \text{ cm.}^2/\text{Tag}$.

Der auf diese Weise gefundene Wert von D stellt offenbar die Diffusionskonstante des schweren Wassermoleküls als Ganzes dar, weil wir als Δs_0 und Δs den gesamten Dichteüberschuss $\Delta s_0(G)$ und $\Delta s(G)$ benutzten. Wenn man dagegen statt $\Delta s_0(G)$ und $\Delta s(G)$ den Dichteüberschuss des Wassers, der allein auf die Anreicherung des schweren Sauerstoffs zurückzuführen ist, nämlich $\Delta s_0(O)$ und $\Delta s(O)$ verwendet, dann können wir die Diffusionskonstante der O-Atome ausfindig machen, und auf ähnliche Weise kann man auch die Diffusionskonstante der H-Atome berechnen. Aber weil erstens die direkt gemessenen Daten nicht ganz ausreichten, um solch eine Berechnung genau auszuführen und zweitens unser Zweck nicht in der Bestimmung der absoluten Grösse der Diffusionskonstante der H- und O-Atome sondern in der Vergleichung der Diffusionsgeschwindigkeit der beiden Arten der Atome liegt, verfahren wir

folgendermassen. Wir berechneten nämlich aus dem gefundenen Wert von $\Delta s(O)$ und $\Delta s(G)$ das Verhältnis $\Delta s(O)/\Delta s(G)$ und dies verglichen wir mit dem anfänglichen $\Delta s_0(O)/\Delta s_0(G)$. Dabei ergab sich, wie aus den fünften Vertikalreihen der Tabellen ersichtlich ist, dass das Verhältnis $\Delta s(O)/\Delta s(G)$ sich in einer Reihe der Versuche hinreichend gut konstant verhielt, abgesehen davon in welcher Stelle der Gelatinsäule das Wasser geprüft wurde. Folglich darf man wohl schliessen, dass die schweren Sauerstoffatome ebensoschnell wie die schweren Wasserstoffatome diffundierten. Dasselbe Resultat gewannen wir auch im nächsten Versuch B, wo zur Bestimmung der Diffusionskonstante die Methode B in Abb. 1 benutzt wurde.

Versuch B. Ein Glaszylinder, dessen Höhe 10 cm. und dessen Inhalt ca. 30 c.c. beträgt, wird ganz bis zur oberen Öffnung mit dem aus schwerem Wasser bereitetem Gelatingel gefüllt und das ganze Gefäss in eine grosse Menge gewöhnlichen Wassers, das in einem Becherglas von ca. 3 l. Inhalt enthalten ist, eingetaucht. Dann wird das Becherglas in eine Kühlkammer getan und dort konstant bei $6 \pm 1^\circ\text{C}$. gehalten. Dabei wird das Wasser, das im Becherglass ausserhalb des Gelatingefässes befindlich ist, während des Versuchs mittels eines elektrischen Rührwerkes sorgfältig umgerührt, um dessen Inneres stets homogen zu halten. Nach einer bestimmten Tagelänge, die von 6 bis 35 Tage dauert (vgl. Tabelle 2), wird das Gelatingefäss aus dem Becherglas herausgenommen und der Dichteüberschuss des im Gelatin enthaltenen Wassers auf dieselbe Weise wie beim Versuch A bestimmt. Die Diffusionskonstante D des schweren Wassers durch das Gelatingel wird dann mittels der schon oben angegebenen Gl. (3) ohne weiteres berechnet. Tabelle 2 gibt die so erhaltenen Versuchsergebnisse

Tabelle 2. Ergebnisse des Versuchs B.

t in Tage	$\Delta s(G)$ in γ	$\Delta s(O)$ in γ	$\frac{\Delta s(O)}{\Delta s(G)}$ in %	D in (cm. ² /Tag.)
	$(\Delta s_0(G) =)$	$(\Delta s_0(O) =)$		
0	37.0 ± 0.5	23.5 ± 1	64 ± 3	—
6	$29.9 \pm \text{,,}$	—	—	1.82
14	$23.3 \pm \text{,,}$	$13.7 \pm \text{,,}$	59 ± 4	1.77
21	$18.8 \pm \text{,,}$	—	—	1.81
35	$12.8 \pm \text{,,}$	$7.0 \pm \text{,,}$	55 ± 8	1.90

Mittel $D = 1.83 \text{ cm.}^2/\text{Tag.}$

wieder, wo $\Delta s(G)$ und $\Delta s(O)$ ebenfalls wie in Tabellen 1 resp. den gesamten bzw. den zur Anreicherung des schweren Sauerstoffs allein zurückzuführenden Dichteüberschuss bedeutet.

Bei diesem Versuch B fanden wir nämlich die Diffusionskonstante D um ca. 0.7 grösser als beim Versuch A. Über die Ursache dieser Diskrepanz sind wir uns augenblicklich noch nicht ganz klar. Aber doch können wir wenigstens die folgenden Tatsachen in Betracht ziehen. Beim Versuch A, wo die zwei Arten der Gelatinglee übereinander geschichtet wurden, gaben wir, wie schon oben erwähnt, besonders darauf acht, dass keine Zwischenschicht bei der Berührungsfläche der beiden Arten der Gelatinglee gebildet wird. Aber aus der oben angegebenen Vergleichung der Versuchsergebnisse der beiden Reihen der Versuche A und B zu urteilen, erscheint doch beim Versuch A irgendeine Hemmung gegen die Diffusion des Wassers bei der Berührungsfläche der zwei Arten der Gelatinglee vorhanden zu sein, obwohl wir über den exakten Charakter dieser Hemmung noch nichts Sicheres wissen. Dagegen beim Versuch B, wo wir das Gelatingel in gewöhnliches Wasser eintauchten, fanden wir immer, dass die Oberfläche des Gelatingel während des Versuches allmählich aufschwoll. Dies führt offenbar zur Vergrößerung der Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers aus dem Gelatingel ins umgebende Wasser. Allen diesen Tatsachen nach möchten wir lieber schliessen, dass die wahre Diffusionskonstante D zwischen den hier angegebenen beiden extremen Werten liegen dürfte. Dieser Schluss findet weiter seine Bestätigung darin, dass der so geschätzte Mittelwert von D dem von Orr und Bulter⁽⁴⁾ gefundenen nahe kommt.

Wir finden wiederum in diesem Versuch B, gut übereinstimmend mit Versuch A, und dies ist der Hauptzweck der vorliegenden Arbeit, dass es keine Unterschiede der Diffusionsgeschwindigkeit zwischen den H- und O-Atomen gibt, wie man dies aus dem konstant bleibenden Verhältnis des zur Anreicherung des schweren Sauerstoffs zurückzuführenden Dichteüberschusses $\Delta s(O)$ zum gesamten Dichteüberschuss $\Delta s(G)$ des Wassers im Gelatingel während des Diffusionsprozesses ohne weiteres ersehen kann (vgl. die vierte Vertikalreihe der Tabelle 2). Wir benutzten in der vorliegenden Arbeit als Diffusionsmedium nicht reines Wasser sondern ein wasserhaltiges Gelatingel. Aber weil der Gehalt des von uns benutzten Gelatingels an Gelatin sehr gering war (5 Gewichtsprozent!), darf man auch mit der Selbstdiffusion des Wassers durch reines Wassermedium denselben Schluss ziehen, nämlich, dass die eventuell vorhandene Extradiffusion der Wasseratome durch den Austauschmechanismus im Vergleich mit der gewöhnlichen Massendiffusion des Wassers vernachlässigt werden kann.

Diskussion. Um die anomal grosse Beweglichkeit der H^+ - und OH^- -Ionen zu deuten, nahmen Hückel⁽²⁾ sowie Bernal und Fowler⁽³⁾ an, dass das Proton bzw. Deuteron von einem Wassermolekül zum anderen springen kann, wie das folgende Schema zeigt:



Dabei müssen die beiden benachbarten Wassermoleküle oder, im allgemein gesagt, Protonträger sich gegenseitig in einer geeigneten Lage befinden, um das Proton von einem zum anderen springen zu lassen. Solch eine geeignete Orientierung der zwei benachbarten Wassermoleküle findet aber nach Bernal und Fowler häufig genug statt, wo durch die Schema (6) und (7) die Extrabeweglichkeit der H^+ - und OH^- -Ionen befriedigend erklärt wird, vorausgesetzt, dass die Rotierbarkeit des Wassermoleküls bis zu einem gewissen Grad verhindert wird. Diese letztere Annahme steht aber mit der von ihnen angenommenen quasi-kristallinischen Struktur des flüssigen Wassers gut im Einklang.

Bei der Abwesenheit des äusseren Feldes muss der Protonsprung zwischen zwei benachbarten Wassermolekülen nach beiden Seiten mit gleicher Geschwindigkeit geschehen. Dies führt offenbar zur gleichmässigen Verteilung der Protonen und folglich des scheinbaren Systems OH_3^+ bzw. OH^- durch das gegebene Wasser. Dabei beträgt die Übergangsfrequenz der Protonen nach dem Schema (6) nach Hückel $\nu_{H^+} = 10^{10}$ bis 10^{11} /Sek. und nach Bernal und Fowler $\nu_{H^+} = 10^{12}$ bis 10^{13} /Sek. Da aber ein Liter Wasser 10^{-7} Mol OH_3^+ enthält und dies der atomaren Konzentration der H^+ -Ionen von $10^{-7}/(2 \times 55.5) = 10^{-9}$ entspricht, wird die Frequenz ν_H , mit der die neutralen H-Atome durch den Protonsprung nach dem Schema (6) von einem Molekül zum anderen übergeführt werden:

$$\nu_H \leq 10^{13} \times 10^{-9} = 10^4/\text{Sek.} \quad (8).$$

Die entsprechenden Werte der Übergangsfrequenz der Protonen nach dem Schema (7) bzw. der der Deuteronen nach dem Schema (6) und (7) müssen alle um einen gewissen Grad kleiner als der hier angegebene Wert (8) sein, wie man dies aus der geringeren Beweglichkeit der OH^- -, OH_3^+ und OD^- -Ionen schliessen kann.⁽⁹⁾ Deshalb können wir den Wert (8) als

(9) Nach dem Experiment von W. N. Baker und V. La Mer, *J. Chem. Phys.*, **3** (1935), 406, unterscheiden sich die Übergangsfrequenzen der Protonen und Deuteronen um den Faktor $\sqrt{2}$ untereinander.

die obere Grenze der Übergangsfrequenz der H- bzw. D-Atome ansehen. Aber in jedem Fall darf man nicht übersehen, wie darauf schon von Bernal und Fowler hingewiesen wurde, dass es kein dasselbe H- bzw. D-Atom, sondern das Element H bzw. D ist, das mit der eben angegebenen Frequenz (8) durch das Wasser wandert. Falls dagegen ein und dasselbe H- bzw. D-Atom durch den Austauschmechanismus von einem Molekül zum anderen wandern muss, und zwar dies zur Extradiffusion der H- bzw. D-Atome führt, dann muss die Übergangsfrequenz offensichtlich viel geringer als der Wert (8) werden. Aber selbst wenn man diesen Wert (8) vorläufig als die alleroberste Grenze der Übergangsfrequenz des ein und desselben H- bzw. D-Atoms annimmt, wird doch die dadurch bedingte Extradiffusionsgeschwindigkeit der H- bzw. D-Atome im Vergleich mit der Geschwindigkeit der Massendiffusion des Wassers unvergleichbar so klein, wie man dies durch eine einfache Rechnung zeigen kann.

Wir können die Diffusionskonstante D einer Substanz A durch das Diffusionsmedium B nach dem Fickschen Gesetz wie folgt setzen:

$$D = -\frac{1}{q} \frac{\partial m}{\partial t} \bigg/ \frac{\partial c}{\partial x} \quad (9)$$

wo $\partial m/\partial t$ die Menge der Substanz A ausdrückt, die in der Zeiteinheit durch den Querschnitt q nach der dies senkrechten Richtung x diffundiert, falls das Konzentrationsgefälle der Substanz A nach der Richtung x $-\partial c/\partial x$ beträgt. Bezeichnet man deshalb mit t die Zeit, die erforderlich ist, um das Molekül bzw. Atom A um die Strecke d nach der Richtung x zu transportieren, dann wird offenbar:

$$-\frac{\partial m}{\partial t} = \frac{qdc}{t} \quad \text{und} \quad \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{c}{d} \quad (10),$$

vorausgesetzt, dass das Konzentrationsgefälle um die Strecke d gleich c ist. Setzt man diese Beziehungen (10) in Gl. (9) ein, so erhält man die Gleichung:

$$D = d^2/t \quad (11).$$

Setzt man deshalb bei der Extradiffusion der H-Atome den Abstand d in Gl. (11) gleich den Abstand zwischen den Schwerpunkten der zwei benachbarten Wassermoleküle, dann wird $1/t$ in dieser Gl. die Übergangsfrequenz ein und desselben H-Atoms zwischen zwei benachbarten Wassermolekülen. Den ersteren können wir offensichtlich:

$$d = (18.0/6.06 \times 10^{23})^{1/3} = 3 \times 10^{-8} \text{ cm.}$$

setzen. Betreffend der Grösse der letzteren, d.h. der Übergangsfrequenzen ein und desselben H-Atoms, wissen wir dagegen, wie schon oben erwähnt wurde, augenblicklich nichts Sicheres. Aber selbst wenn man diese, als die alleroberste Grenze, gleich dem oben angegebenen Wert (8) annimmt, wird doch die Extradiffusionskonstante D_{extra} der H-Atome, die unter Benutzung dieses Wertes nach Gl. (11) berechnet wird, so gering:

$$D_{\text{extra}} \leq (3 \times 10^{-8})^2 \times 10^4 \approx 10^{-11} \text{ cm.}^2/\text{Sek.}$$

$$\approx 10^{-6} \text{ cm.}^2/\text{Tag,}$$

dass sie gegen die gesamte Diffusionskonstante $D (\approx 1 \text{ cm.}^2/\text{Tag})$ vollständig vernachlässigt werden kann.

Das hier angegebene Argument gilt selbstverständlich nur insofern, als sich kein äusseres Feld vorfindet. Wenn dagegen das letztere der Fall ist, dann treten ganz andere Verhältnisse ein und unter Umständen können die H-Atome schneller als die O-Atome übergeführt werden. Solch ein Versuch ist jetzt im Gang.

Zum Schluss möchten wir der Nippon Gakujutsu-Shinkohkai (der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Forschungen) sowie der Hattori-Hohkohkai (der Hattori-Stiftung) für ihre finanzielle Unterstützung zur Ausführung dieser Arbeit unseren wärmsten Dank aussprechen.

*Physikalisch-chemisches Laboratorium
der Kaiserlichen Universität zu Osaka*

und

*Siomi-Institut für physikalische
und chemische Forschung.*
