

Vergleichung der Dichte des Wassers aus verschiedenen Orten auf der Erde.⁽¹⁾

Von Kokiti GOTO und Kenzo OKABE.

(Eingegangen am 29. Januar 1940).

Inhaltsübersicht. Die Dichte des Wassers aus verschiedenen Orten auf der Erde innerhalb und ausserhalb Japans wird nach gründlicher Reinigung untereinander schwebemetrisch verglichen. Dabei kommt man zu der Feststellung, dass sie innerhalb des geschätzten Messfehlersbereiches ($\pm 0.5\gamma$) untereinander gut übereinstimmt. Aus diesem Grunde darf wohl geschlossen werden, dass alle diese untersuchten Arten von Wasser fast dieselbe Isotopenzusammensetzung besitzen. Die Orte, wo die Probewasser

(1) Abgekürzte Übersetzung der japanischen Mitteilungen *J. Chem. Soc. Japan*, **60** (1939), 705, 707.

gesammelt werden, sind folgende 28: (innerhalb von Japan) Osaka, Muroran, Niigata, Tokuyama, Moji, Kagosima, Kiirun (Keelung), Takao, (ausserhalb von Japan) Hongkong, Cebu in Philippine, Manila, Singapore, Bangkok, Colombo, Bombay, Monbassa in Africa, New York, Cambridge in Ma. U.S.A., Hopewell in Va. U.S.A., Galveston in Tex. U.S.A., Houston in Tex. U.S.A., Panamakanal, Los Angeles in Calif. U.S.A., San Pedro in Calif. U.S.A. und Tacoma in Wash. U.S.A.

Einleitung. Bei den Versuchen mit schwerem Wasser und besonders bei den Untersuchungen über die Isotopenzusammensetzung des Wassers aus verschiedenen natürlichen Ursprüngen nimmt man gewöhnlich die Dichte bzw. die Isotopenzusammensetzung des Leitungswassers bei jedem betreffenden Ort als den Eichpunkt. Aus diesem Grunde ist es höchst wünschenswert die Dichte des Leitungswassers von verschiedenen Orten auf der Erde direkt bzw. indirekt miteinander zu vergleichen. Über die mittelbare Vergleichung der Dichte des Wassers aus verschiedenen Orten fehlen bisher auch keine Versuche. So wird z.B. durch die Versuche einiger Autoren festgestellt, dass das Kristallisationswasser von ein- und demselben natürlichen Mineral dem Leitungswassers aus verschiedenen Orten auf der Erde gegenüber immer fast denselben Dichteüberschuss ergibt.⁽²⁾ Diese Ergebnisse weisen aber offensichtlich darauf hin, dass die in Rede kommenden Arten Leitungswasser miteinander fast dieselbe Dichte bzw. Isotopenzusammensetzung besitzen. Aber was den unmittelbaren Vergleich der Dichte des Leitungswassers aus verschiedenen Orten auf der Erde anbetrifft, so sind bis jetzt, wenigstens so weit unsere Kenntnisse reichen, keine ausführlichen Versuche veröffentlicht worden.⁽³⁾ Von diesem Gesichtspunkt aus hat Dr. K. Yamasaki vom chemischen Institut der Kaiserlichen Universität Tokio mit Unterstützung der Frachtabteilung der Mitsui Bussan Kaisha (Mitsui Handelsgesellschaft) verschiedene Arten von Leitungswasser gesammelt und die so gesammelten Wasserarten uns alle zur Verfügung gestellt. Die vorliegenden Versuche wurden deshalb unter Verwendung dieser Arten von Leitungswasser durchgeführt. Die dabei benutzte Versuchsmethode ist prinzipiell ganz einfach; das betreffende Wasser wird zunächst möglichst gründlich gereinigt und dann die Dichte des so gereinigten Wassers mittels eines gut bewährten Quarzschwimmers mit der des ebenfalls sorgfältig gereinigten Osaka-Leitungswassers verglichen. Da bei dieser

(2) Das Kristallisationswasser von Tincal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) aus Californien zeigt dem Leitungswasser von Osaka, Washington und London gegenüber einen Dichteüberschuss von 2 γ , 3 γ und 0 γ . Auf ähnliche Weise besitzt das Kristallisationswasser von Rasorit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) desselben Ursprungs dem Osaka-, Washington- und London-Leitungswasser gegenüber einen Dichteüberschuss von 4 γ , 7 γ und 6 γ und das von Carnalit aus Stassfurt dem Osaka- und London-Leitungswasser gegenüber einen Dichteüberschuss von 2 γ und 3 γ . Vgl. E. W. Washburn und E. R. Smith, *Bur. Standard J. Research*, **12** (1934), 305; 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. Die Daten über den Vergleich mit dem Osaka-Leitungswasser wird aus dem nicht veröffentlichten Versuch von T. Titani und M. Koizumi entnommen.

(3) T. Titani und N. Morita sowie C. H. Greene und R. J. Voskuyl haben gefunden, dass das Osaka-Leitungswasser nur um 0.2 γ bzw. 0.07 γ dichter als das Cambridge-Leitungswasser ist. Vgl. T. Titani und N. Morita, *J. Chem. Soc. Japan*, **58** (1937), 1151 und dies Bulletin, **13** (1938), 409. Die umfangreiche Mitteilung von Greene und Voskuyl ist erst nach der Veröffentlichung der japanischen Mitteilung der vorliegenden Arbeit in unsere Hände gelangt. Vgl. den Nachtrag am Ende der vorliegenden Mitteilung.

Art der Versuche die Reinheit des zu untersuchenden Wassers der wesentlichste Faktor bildet, so haben wir darauf die grösste Sorgfalt verwendet.

Reinigung des Wassers. Die uns zur Verfügung gestellten Wasserproben sind alle in Glasflaschen mit Gummi- bzw. Korkstöpsel aufbewahrt worden. Aus diesen Flaschen werden nun bei den Versuchen mit dem Wasser japanischen Ursprungs immer 200 ccm dagegen bei den anderen Arten von Wasser 50 ccm herausgegossen und dem Reinigungsprozess unterworfen. Dieser besteht aber aus folgenden vier Prozessen, die mit ein- und demselben Probewasser nacheinander durchgeführt werden.

(1) Das Wasser wird zunächst in Dampfform über erhitztes Kupferoxyd bis auf etwa 450° geleitet, um dadurch schwer angreifbare Verunreinigungen vollständig oxydiert zu zersetzen. Das dabei benutzte Kupferoxyd wird aber aus reduzierten Kupferdrähtchen und dem Sauerstoffgas aus der Elektrolyse des Osaka-Leitungswassers hergestellt. Diese letztere Massnahme wird deshalb vorgenommen, um dadurch die Veränderung der Isotopenzusammensetzung des behandelten Wassers wegen der eventuell aufzutretenden Austauschreaktion der O-Atome zwischen Wasserdampf und festem Kupferoxyd möglichst zu vermeiden.⁽⁴⁾ Diese bis zu einem gewissen Grad derbe Methode der Reinigung wird aber nur für verhältnismässig stark verunreinigte Wasserproben verwendet (Nr. 15, 20, 21, 22, 24, 27 und 28 in unterstehender Tabelle 3).⁽⁵⁾ Die sonstigen nicht so stark verunreinigten Wasserproben werden dagegen ohne weiteres dem nächsten Reinigungsprozess (2) unterworfen.

(2) Bei diesem Prozess wird das Wasser aus dem oben angegebenen Prozess (1) bzw. die frische Wasserprobe aus der Flasche (vgl. oben) unter Zusatz von möglichst wenigen Mengen KOH und KMnO_4 in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben so lange sieden gelassen, bis die oxydierbaren Verunreinigungen im Wasser als restlos zersetzt angesehen werden können. So dauerte Prozess (2) mit den Proben Nr. 1 8 bis 12 Stunden, mit Nr. 9 bis 26 und Nr. 28 3 bis 6 Stunden, dagegen mit der Probe Nr. 27, die verhältnismässig stark verunreinigt war, sogar 100 Stunden lang.

(3) Das Destillat aus dem Prozess (2) wird unter Zusatz von wenigen Mengen P_2O_5 und KMnO_4 abdestilliert.

(4) Das Destillat aus dem Prozess (3) wird unter Zusatz von möglichst wenigen Mengen $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in einem Kohlensäure-, Feuchtigkeit- und staubfreien Luftstrom abdestilliert.

(5) Das aus dem Prozess (4) erhaltene Destillat wird schliesslich ohne jeden Zusatz aber ebenfalls in einem gereinigten Luftstrom durch den Quarzkühler abdestilliert.

Bei jeder dieser Stufe der Destillationen wird immer 0.5 ccm aus dem Anfangsdestillat entfernt und nach der Beendigung der Destillation wird dieselbe Menge (0.5 ccm) Wasser im Kolben zurückgelassen. Diese Massnahmeregel ist offensichtlich insofern nötig, um die Veränderung der Dichte des Wassers wegen der isotopischen Fraktionierung bei der

(4) Vgl. N. Morita, dies Bulletin, 13 (1933), 656.

(5) Der grösste Teil dieser Verunreinigungen dürfte während der Aufbewahrung des Wassers in Flaschen hauptsächlich durch Gummi- bzw. Korkstöpsel verursacht worden sein.

Destillation für alle untersuchten Arten von Wasser möglichst gleich zu halten.⁽⁶⁾

Bestimmung der Dichte des Wassers. Die Dichte des so gereinigten Wassers wird unter Benutzung eines Quarzschwimmers mit der des auf genau dieselbe Weise gereinigten Osaka-Leitungswassers verglichen. Der dabei benutzte Quarzschwimmer ist im hiesigen Laboratorium schon paar Jahre lang in Gebrauch und deshalb gut geartet.⁽⁷⁾ Die Dichtebestimmung mittels dieses Quarzschwimmers führt man nach der von Koizumi⁽⁸⁾ entwickelten Methode bei 9.5° durch, indem man den Unterschied ΔT der Gleichgewichtstemperatur zwischen der betreffenden Wasserprobe und dem Standardwasser (Osaka-Leitungswasser) mittels eines Beckmannthermometers abliest und aus dem so gefundenen Temperaturunterschied ΔT den Dichteunterschied Δs nach Gl. (1) berechnet:

$$\Delta s = -79\Delta T \quad (1).$$

Zu dieser Dichtebestimmung wird aber das Wasser aus dem oben erwähnten Reinigungsprozess (4) ohne weiteres d.h. ohne Entfernung der gelösten Luft verwendet. Deshalb wird das Wasser immer mit Luft gesättigt. Der Fehler wegen der Schwankungen des Sättigungsgrades der Luft in den einzelnen untersuchten Wasserproben darf wohl unberücksichtigt bleiben, weil jedes Wasser, wie schon oben erwähnt wurde, unter möglichst gleichen Versuchsbedingungen gereinigt wird. Nach den Versuchen von Titani und Morita über die Vergleichung der Dichte des Osaka- und Cambridge-Leitungswassers wird der Fehler wegen dieser Schwankung des Sättigungsgrades der Luft in untersuchtem Wasser kleiner als $\pm 0.2 \gamma$ geschätzt.⁽⁶⁾ Diese Grösse liegt aber schon innerhalb des eben zu erwähnenden gesamten Messfehlerbereiches der vorliegenden Versuche.

Die Dichtebestimmung eines angegebenen Probewassers wird jedesmal zwei bis fünfmal wiederholt, indem man untereinander ganz unabhängig gereinigte frische Proportionen des Wassers verwendet. Die dabei gefundenen einzelnen Werte von Δs ein- und desselben Probewassers schienen aber höchstens innerhalb $\pm 0.5 \gamma$ untereinander gut übereinzustimmen, wie man dies aus den in Tabelle 1 angegebenen Musterversuchen mit Kagosima-Leitungswasser ersieht.

Tabelle 1. Versuchsergebnisse mit Kagosima-Leitungswasser.

Versuchsnr.	ΔT	Δs in γ	Mittel
1	-0.005	+0.40	+0.40
2	-0.003	+0.24	
3	-0.006	+0.48	
4	-0.007	+0.56	
5	-0.004	+0.32	

(6) N. Morita, *J. Chem. Soc. Japan*, **58** (1937), 1151. Vgl. dazu T. Titani und N. Morita, *dies Bulletin*, **13** (1938), 409.

(7) Derselbe Schwimmer, den Titani und Morita zur Vergleichung der Dichte des Leitungswassers von Osaka und Cambridge benutzt haben. Vgl. Fussnote (6).

(8) M. Koizumi, *J. Chem. Soc. Japan*, **56** (1935), 811. Vgl. auch Y. Shibata, K. Noguchi und O. Kaneko, *dies Bulletin*, **14** (1939), 275.

Aus diesen Ergebnissen darf man wohl zu dem Schluss kommen, dass der Messfehlerbereich der vorliegenden Versuche höchstens innerhalb $\pm 0.5 \gamma$ liegt. Dabei wird offensichtlich auch der Fehler wegen der unvollständigen Reinigung (isotopische Fraktionierung u.s.w.!) mitberechnet.⁽⁹⁾ Weil die einzelnen Werte von Δs ein- und desselben Probewassers untereinander so gut übereinstimmen, geben wir in weiter unten angegebenen Tabellen 2 und 3 nur den Mittelwert von Δs für jedes Probewasser wieder.

Versuchsergebnisse. Die in den vorliegenden Versuchen gewonnenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 und 3 zusammengestellt, wo das Datum in der letzten Spalte die Zeit angibt, als die betreffende Wasserprobe ange-

Tabelle 2. Dichteüberschuss Δs des Leitungswassers aus verschiedenen Orten in Japan dem Osaka-Leitungswasser gegenüber.

Nr.	Leitungswasser	ΔT	Δs in γ	Datum
0	Osaka	± 0.000	± 0.0	—
1	Tokio	—	+0.4	—
2	Muroran	-0.003	+0.2	1936. 3. 29.
3	Niigata	-0.005	+0.4	„ 5. 11.
4	Tokuyama	-0.004	+0.3	„ 4. 11.
5	Moji	-0.003	+0.2	„ 4. 20.
6	Kagosima	-0.005	+0.4	„ 2. 17.
7	Kiirun (Keelung)	-0.003	+0.2	„ 6. 8.
8	Takao	+0.001	-0.1	„ 2. 1.

Tabelle 3. Dichteüberschuss Δs des Leitungs-,Quellen- bzw. Kanalwassers aus verschiedenen Orten auf der Erde dem Osaka-Leitungswasser gegenüber.

Nr.	Ort	Art des Wassers	ΔT	Δs in γ	Datum
0	Osaka	Leitungswasser	± 0.000	± 0.0	—
9	Hongkong	„	—	± 0.0	1936. 4. 13.
10	Manila	„	—	+0.1	„ 4. 28.
11	Cebu in Philippinen	„	—	+0.1	„ 4. 30.
12	Singapore	„	—	+0.4	„ 3. 3.
13	Bangkok	„	—	+0.6	„ 5. 10.
14	Colombo	„	—	± 0.0	„ 4. 4.
15	Bombay	„	+0.006	-0.5	„ 5. 20.
16	Mombassa in Africa	„	—	± 0.0	„ 3. 24.
17	New York	„	—	-0.6	„ 2. 26.
18	Cambridge in Ma. U. S. A.	„	—	+0.2	„ 12. 22.
19	Hopewell in Va. U. S. A.	„	—	-0.2	„ 2. 29.
20	Norfolk in Va. U. S. A.	Quellenwasser	-0.006	+0.5	„ 1. 2.
21	Jacksonville in Flor. U. S. A.	Leitungswasser	-0.007	+0.6	„ 3. 6.
22	Corpus Christi in Tex. U. S. A.	„	-0.007	+0.6	„ 1. 7.
23	Galveston in Tex. U. S. A.	„	—	+0.6	„ 1. 6.
24	Houston in Tex. U. S. A.	„	-0.008	+0.6	„ 1. 14.
25	Panamakanal	Kanalwasser	—	+0.4	„ 3. 11.
26	Los Angeles in Calif. U. S. A.	Leitungswasser	-0.007	+0.6	„ 3. 20.
27	San Pedro in Calif. U. S. A.	„	+0.009	-0.7	„ 3. 30.
28	Tacoma in Wash. U. S. A.	„	—	+0.4	„ 5. 11.

(9) Der Fehlerbereich der Schwimmermethode an sich selbst ist selbstverständlich viel kleiner als dies.

sammelt wurde. Weiter wird das Ergebnis mit Tokio-Leitungswasser aus dem unveröffentlichten Versuch von Dr. Koizumi und das von Cambridge-Leitungswasser aus dem Versuch von Titani und Morita⁽⁶⁾ entnommen.

Zusammenfassung und Diskussion. Aus den oben in Tabelle 2 und 3 angegebenen Versuchsergebnissen zu urteilen, erscheint das Wasser amerikanischen Ursprungs im allgemeinen um ein wenig dichter als das von japanischem Ursprungs zu sein. Aber auch wenn dieser Dichteunterschied wirklich vorhanden wäre, hätten wir es damit hauptsächlich mit dem Unterschied des Gehaltes des betreffenden Wassers an schwerem Sauerstoff zu tun, weil der Gehalt des natürlichen Wassers an schwerem Sauerstoff viel grösser ist als der an schwerem Wasserstoff und infolgedessen die minimale Schwankung des ersteren viel grösseren Effekt auf die Dichte des Wassers ausübt als die des letzteren. Aber weil in jedem Fall der gefundene Dichteunterschied bei dem vorliegenden Versuche kaum ausserhalb des geschätzten Messfehlerbereiches ($\pm 0.5 \gamma$) liegt, möchten wir lieber annehmen, dass die untersuchten Arten von Wasser mindestens mit der Genauigkeit von $\pm 0.5 \gamma$ alle fast dieselbe Dichte und folglich dieselbe Isotopenzusammensetzung besitzen.

Nachtrag zur Übersetzung. Gleich nach der Veröffentlichung der originalen japanischen Mitteilungen der vorliegenden Versuche ist die ausgezeichnete Arbeit von Greene und Voskuyl⁽¹⁰⁾ eingetroffen. Verfasser fanden in diesen Versuchen gut übereinstimmend mit den vorliegenden Versuchsergebnissen, dass das sorgfältig gereinigte Leitungswasser von Cambridge, Osaka, London, Columbus und Washington jedes mit der Genauigkeit von 0.1γ dieselbe Dichte besitzt.

Zum Schluss sprechen wir Herrn Dr. K. Yamasaki und der Frachtabteilung der Mitsui Bussan Kaisha für ihre freundliche Überlassung der in den vorliegenden Versuchen benutzten Probewasser unseren verbindlichsten Dank aus. Der Nippon Gakujutsu-Shinkokai (der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschungen) sowie der Hattori-Hokokai (der Hattori-Stiftung) für ihre finanzielle Unterstützung und Herrn Prof. T. Titani für seine Anregung zu dieser Arbeit sind wir auch zu bestem Dank verpflichtet.

Osaka Teikoku Daigaku Rigaku-bu
Kagaku Kyositu
(Chemisches Institut der wissenschaftlichen
Fakultät der Kaiserlichen Universität Osaka)
und Kobe Jogakuin (Kobe Women's College).

(10) G. N. Greene und R. J. Voskuyl, *J. Am. Chem. Soc.*, **61** (1939), 1342.