

Tabelle 1.

Ver- such Nr.	Ausgangs- menge ccm Wasser	Produkt ccm Wasser	Ein- engung auf	Zeit- dauer Min.	Rühr- geschwindigkeit Umdrehungen/Min.	Dichte- Änderung des Eises γ
1	84000	110	$\frac{1}{704}$	9	210	-0.1
2	88000	90	$\frac{1}{975}$	20	130	+0.1
3	113000	160	$\frac{1}{706}$	20	210	0
4	117000	150	$\frac{1}{790}$	20	210	-0.2
5	180000	130	$\frac{1}{1305}$	70	160	-0.2

Dies liegt unzweifelhaft daran, daß die Austauschreaktion so schnell erfolgt, daß diese selbst durch eine Strömungsgeschwindigkeit von 1.5 m/Sek., mit der bei den am schnellsten gerührten Versuchen das Wasser am Eis vorüberströmte, nicht merklich unterbunden wird.

238. E. H. Riesenfeld und T. L. Chang: Über den Gehalt an HDO und H₂O¹⁸ in Regen und Schnee.

(Aus Berlin eingegangen am 29. April 1936.)

Das Regenwasser, Grundwasser und das Wasser in Flüssen und Seen hat man fast immer als normales Wasser angenommen. Es enthält 0.035% HDO, einem Dichte-Unterschied von $18.3\gamma^1$) und 0.2% H₂O¹⁸, einem Dichte-Unterschied von $220\gamma^2$) entsprechend. Das Ozeanwasser ist durchschnittlich $1.5\gamma^3$) schwerer als diese Wässer. Dieser Unterschied verteilt sich auf HDO und H₂O¹⁸, wie etwa Spalte 2 und 3 der Tabelle 2 andeuten. Also ist der Gehalt an HDO in Ozeanwasser gleich 0.036%, einem Dichte-Unterschied von 18.9γ entsprechend. Da das Ozeanwasser bei weitem die Hauptmenge des gesamten Wassers auf der Erde darstellt, und der größte Teil der Feuchtigkeit in der Atmosphäre aus dem Ozean aufsteigt, ist es richtiger, das Ozeanwasser als das Standardwasser zu betrachten, wenn man über die Zusammensetzung von Regen und Schnee spricht.

Während Unterschiede in der Zusammensetzung von Grund-, Quell- und Flußwasser⁴) bisher nicht beobachtet sind, fanden Harada und Titani⁵), daß der Regen am Anfange schwerer, aber am Ende leichter als das Leitungswasser ist. Aus einem Versuch über die ganze Dauer eines einmaligen Regens

¹) H. L. Johnston, Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 483 [1935]; A. J. Edwards, R. P. Bell u. J. H. Wolfenden, Nature **135**, 793 [1935]; L. Tronstad, J. Nordhagen u. J. Brun, Nature **136**, 515 [1935].

²) E. H. Riesenfeld u. T. L. Chang, Ztschr. physikal. Chem. (B) **88**, im Druck.

³) H. E. Wirth, T. G. Thompson u. C. L. Utterback, Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 400 [1935]. Dasselbst sind andere Arbeiten zitiert. Außerdem: H. I. Emeléus, F. W. James, A. King, T. G. Pearson, R. H. Purcell u. H. V. A. Briscoe, Journ. chem. Soc. London **1934**, 1948.

⁴) ebenda, S. 1214.

⁵) M. Harada u. T. Titani, Bull. chem. Soc. Japan **10**, 206, 263, [1935].

kann man die mittlere Dichte des Regenwassers in Vergleich zu Leitungswasser auf -0.7γ berechnen. Es ist aber sehr zweifelhaft, ob man aus den Ergebnissen von Harada und Titani mit Sicherheit auf einen Unterschied zwischen Regen und Landwasser schließen kann. Da diese Beobachtung von Harada und Titani noch nicht bestätigt ist, und ein exakter Wert für mittlere Dichte des Regenwassers nur aus sehr vielen Einzelbeobachtungen erschlossen werden kann, so ist es richtiger, vorerst die Dichte von Land- und Regenwasser gleich zu setzen und sich auf die Aussage zu beschränken, daß wie das Landwasser so auch das Regenwasser um -1.5γ leichter als das Ozeanwasser ist.

Das Schneewasser wurde von denselben Autoren untersucht. Sie berichten, das Schneewasser sei durchschnittlich um -2γ leichter als das Leitungswasser. „Eine Erklärungsmöglichkeit für dieses Ergebnis“, so schreiben die Autoren, „kann man vielleicht darin finden, daß die Feuchtigkeit in der Atmosphäre sich unter der Wirkung der Gravitationskraft von unten nach oben verteilt, und atmosphärischer Wasserdampf mit zunehmender Höhe spezifisch leichter wird.“ Da Schneewolken sich meist in höheren Schichten der Atmosphäre befinden als Regenwolken, so muß, wenn eine solche Schichtung in der Atmosphäre stattfindet, Schneewasser leichter als Regenwasser sein. Diese Erklärung ist indessen falsch, denn die Verteilung des Dampfes von H₂O, HDO und H₂O¹⁸ in der Atmosphäre wird durch Turbulenz und Zirkulation in den Schichten, in denen die Wolkenbildung erfolgt, völlig ausgeglichen. Wirth, Thompson und Utterback³⁾ zeigen, daß das Ozeanwasser am gleichen Orte von der Oberfläche bis 2 km Tiefe innerhalb $\pm 0.2\gamma$ die gleiche Dichte hat. Dieser Befund beweist, daß selbst in dem verhältnismäßig ruhigen Ozean die Gravitationskraft infolge der Meeresströmungen keine Konzentrationsschichtung von unten nach oben bewirkt.

Es wurden einige Proben von Schnee in Europa im Winter 1935 untersucht. Drei Proben wurden auf einer Marmorbank im Park von Sanssouci, Potsdam, und eine weitere wurde im Observatoriumpark in Uppsala gesammelt. Die Sammlungszeit war nicht lange nach dem Schneefall. Das gereinigte Schneewasser wurde nach der Schwimmer-Methode⁶⁾ mit Berliner Leitungswasser verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt, aus der man sieht, daß das Wasser aus Schnee durchschnittlich um -2.7γ leichter als das Leitungswasser und um -4.2γ leichter als das Ozeanwasser ist, das den normalen Gehalt an HDO und H₂O¹⁸ auf der Erde darstellt.

Tabelle 1. Der Gehalt an HDO und H₂O¹⁸ in Schnee.

Probe Nr.	Ort	Datum des Schneefalls Dez. 1935	Schneeschicht cm	Dichte-Änderung γ gegenüber:	
				Leitungswasser	Ozeanwasser
1	Berlin	16.	1	-2.2	-3.7
2	„	17.—18.	7	-2.7	-4.2
3	„	19.—20., 22.	7	-2.5	-4.0
4	Uppsala	18.	10	-3.2	-4.7

⁶⁾ E. H. Riesenfeld u. M. Tobiank, B. 68, 1962 [1935].

Man kann diese Erscheinung mit dem Dampfdruckverhältnis von HDO bzw. H_2O^{18} zu H_2O erklären. Die Dampfdruckverhältnisse $p_{\text{HDO}}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ und $p_{\text{H}_2\text{O}^{18}}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ nehmen logarithmisch mit abnehmender Temperatur nach den folgenden Gleichungen²⁾ ab:

$$p_{\text{HDO}}/p_{\text{H}_2\text{O}} = 1.16 e^{-130/RT} \quad \text{und} \quad p_{\text{H}_2\text{O}^{18}}/p_{\text{H}_2\text{O}} = 1.013 e^{-13/RT}$$

In Tabelle 2 geben die 2. und 3. Spalte die aus diesen Gleichungen berechnete theoretische Dichte-Änderung des aus dem Ozean aufsteigenden Dampfes für verschiedene Temperaturen an. Die 4. Spalte zeigt die durchschnittlichen Werte für Schnee und Regen. Diese Werte sind bereits auf Ozeanwasser als Standard korrigiert. Die beobachtete Verarmung von HDO und H_2O^{18} in Schneewasser -4.2γ stimmt mit der theoretisch berechneten -4.0γ bei 0° innerhalb der Versuchsfehler überein. Infolge des Austausches der Isotopen ist es möglich, daß bei zahlreicheren und genaueren Messungen ein Mittelwert gefunden wird, der beträchtlich unter dem berechneten liegt. Nimmt man aber an, daß die Wolken des untersuchten Schnees durch Verdunstung von Landwasser entstanden sind, so liegt der gefundene Wert -2.7γ im Vergleich mit Landwasser beträchtlich unter dem theoretischen (auch -4.0γ), was aber durch isotopen Austausch leicht zu erklären wäre.

Tabelle 2. Der Gehalt an HDO und H_2O^{18} in Schnee und Regen verglichen mit dem aus dem Dampfdruck berechneten Wert.

Temperatur °C der Verdampfung	Dichte-Änderung des Dampfes γ		
	ber.		gef. durchschnittlich
	HDO	H_2O^{18}	
-10	-1.8	-2.6	-4.2 Schnee
0	-1.6	-2.4	
10	-1.5	-2.2	
20	-1.3	-2.1	(-1.5) Regen
30	-1.2	-1.9	
40	-1.1	-1.8	

Ferner ist nach dieser Berechnung zu erwarten, daß auch das Regenwasser leichter als Landwasser ist. Der Dichte-Unterschied zwischen beiden sollte etwa 1γ betragen. Da die Dichte des Regens im Anfang und Ende verschieden ist, so müßten, um diesen Dichte-Unterschied zu erweisen, Beobachtungen über einen längeren Zeitraum angestellt werden.