

## 24. Vereinfachte Schwimmermethode zur Bestimmung des D<sub>2</sub>O-Gehaltes in Wasser

von P. Baertschi und M. Thürkau

Herrn Prof. Dr. WERNER KUHN zum 60. Geburtstag gewidmet

(15. XII. 58)

### 1. Einleitung

Unter den Dichtemethoden zur Bestimmung der Isotopenzusammensetzung von flüssigen Stoffen zeichnet sich die Schwimmermethode durch eine hohe, mit relativ geringem apparativem Aufwand erreichbare Empfindlichkeit aus. Dabei wird ein geeigneter Schwimmer, am besten aus Quarz, durch Veränderung der Flüssigkeitstemperatur und damit der Flüssigkeitsdichte in den Schwebезustand (Dichtegleichheit) gebracht. Ein geringer Dichteunterschied zwischen 2 Flüssigkeitsproben als Folge ungleicher Isotopenzusammensetzung wird als entsprechender Unterschied der Schwebetemperaturen offenbar und lässt sich aus diesem meist sehr genau bestimmen.

Die wichtigsten Voraussetzungen für die Erreichung genauer und reproduzierbarer Isotopenanalysen sind:

1. Möglichkeit der vollständigen Reinigung der flüssigen Substanz ohne Isotopenfraktionierung.

2. Vorliegen genauer Daten über die Dichte und deren Temperaturverlauf der Isotopen Stoffe.

Die Schwebemethode lässt sich auf verschiedene Flüssigkeiten<sup>1)</sup> anwenden, ist aber besonders für die Isotopenanalyse des Wassers geeignet (sehr gute Reinigungsmöglichkeit) und wurde als relativ einfaches Verfahren bereits von zahlreichen Forschern angewandt<sup>2)</sup>. Die dabei erreichte Genauigkeit des Dichtevergleiches liegt bei etwa  $2 \cdot 10^{-7}$  g/ml, entsprechend einem Unterschied von 0,0002% im D<sub>2</sub>O-Gehalt. Diese hohe Präzision bedingt Einstellung und Messung der Schwebetemperaturen auf  $1/1000^\circ$  (Thermostatisierung), sowie eine sehr sorgfältige Reinigung der Wasserproben. Während diese hohe Empfindlichkeit z. B. für das Studium von Isotopenfraktionierungen im Bereiche der natürlichen Häufigkeit von D<sub>2</sub>O (0,015%  $\pm$  0,005%) erwünscht sein kann, ist sie für sehr viele Anwendungen im Gebiete höherer D<sub>2</sub>O-Konzentration nicht erforderlich. Für Messungen zwischen etwa 0,1% und 99,9% D<sub>2</sub>O ist in vielen Fällen eine Genauigkeit von 0,01–0,002% D<sub>2</sub>O ausreichend. Im folgenden wird gezeigt, dass sich in diesem Falle die Technik der Schwimmeranalyse gegenüber dem bisher bekannten stark vereinfachen lässt. Diese vereinfachte Methode ist an unserem Institut mit wenig Änderungen seit 1945 für sämtliche D<sub>2</sub>O-Bestimmungen angewandt worden.

<sup>1)</sup> Die Methode wurde vor einigen Jahren von W. KUHN & H. KUHN (nicht publiziert) für die Bestimmung der Isotopenzusammensetzung von Chlor in Chloroform erfolgreich angewandt.

<sup>2)</sup> G. N. LEWIS & R. T. MACDONALD, *J. physic. Chemistry* **1**, 341 (1933); H. J. EMELEUS *et al.*, *J. chem. Soc.* 1207 (1934); H. ERLLENMEYER & H. GÄRTNER, *Helv.* **17**, 1226 (1934). – Weitere Literatur in KIRSHENBAUM, *Physical Properties and Analysis of Heavy Water*. Nat. Nucl. Energy Series III-4A, Mc Graw-Hill, New York 1951.

Ähnliche Entwicklungen zur Vereinfachung der Schwimmermethode sind bereits von SAPIRSTEIN<sup>3)</sup>, von CERRAI *et al.*<sup>4)</sup> und kürzlich von BRIGOLI *et al.*<sup>5)</sup> beschrieben worden. Die im folgenden beschriebene Methode geht in der Vereinfachung jedoch noch wesentlich weiter.

## 2. Reinigung der Wasserproben

Die Verunreinigungen in den zu untersuchenden Wasserproben müssen soweit entfernt werden, dass sie die Dichtebestimmung nicht mehr stören. Als Anhaltspunkt kann die Feststellung dienen, dass ein Salzgehalt von 15 ppm oder 0,0015% (entsprechend einem spezifischen Widerstand von etwa 30000  $\Omega$  cm) ungefähr dieselbe Dichtezunahme wie ein D<sub>2</sub>O-Gehalt von 0,01% ergibt. Bei sauberen Wasserproben lohnt es sich im Falle von Serienmessungen zu prüfen, ob eine weitere Reinigung überhaupt notwendig sei. So kann z. B. gewöhnliches destilliertes oder demineralisiertes Wasser in der Regel ohne zusätzliche Reinigung direkt zur Dichtebestimmung (als Standard) verwendet werden. In Zweifelsfällen gibt der Vergleich der Schwebetemperaturen der ungereinigten und der gereinigten Probe sofort Aufschluss über die Notwendigkeit der im folgenden beschriebenen Reinigungsprozedur. Die Verminderung der Dichte des Wassers durch Sättigung mit Luft beträgt (bei 20°) etwa 10<sup>-6</sup> g/ml, entsprechend einer scheinbaren Verminderung des D<sub>2</sub>O-Gehalts um etwa 10<sup>-3</sup>%. Der Grad der Entlüftung ist also für den hier angestrebten Grad der Genauigkeit nicht kritisch.

Die Reinigung erfolgt nach oxydativer Zerstörung eventuell vorhandener organischer Beimengungen grundsätzlich durch vollständiges, d. h. nicht fraktionierendes Überdestillieren des Wassers. Wenn nötig wird die Probe von mindestens 2 ml durch gewöhnliche, vollständige Destillation über KMnO<sub>4</sub> und BaO vorgereinigt. Normalerweise genügt es aber, das Wasser im Rohr A des Apparates der Fig. 1 mit je einigen mg KMnO<sub>4</sub> und BaO einige Min. lang zu erhitzen und anschliessend in der Anordnung von Fig. 1 unter Luftausschluss zu destillieren.

Hiezu werden das Rohr A und das gut gereinigte, evtl. ausgedämpfte und noch feuchte Rohr B in den Destillierbogen C eingesetzt. Durch den Hahn D wird unter leichtem Erwärmen von B und C mit einer Wasserstrahlpumpe ausgepumpt, bis B und C ganz trocken sind und die Luft im Destillierapparat vollständig durch Wasserdampf verdrängt ist. Um bei höher konzentrierten D<sub>2</sub>O-Proben (etwa > 3%) die Analysengenauigkeit nicht durch Einschleppung normaler Feuchtigkeit zu beeinträchtigen, empfiehlt es sich, das Rohr B trocken in den Bogen C einzusetzen. Nach dem Evakuieren bringt man durch Erwärmen von A und C wenig Kondensat in den gekühlten Schenkel B und verdrängt anschliessend alle Luft durch Wiederverdampfen und gleichzeitiges Evakuieren in der beschriebenen Weise.

Diese Methode der Verdrängung aller Luft mittels Wasserstrahlpumpe bedarf einiger Übung. Eine andere, etwas kompliziertere aber sicher zum Ziel führende Methode besteht darin, die mit KMnO<sub>4</sub> und BaO behandelte Wasserprobe nach Entgasung im Wasserstrahlvakuum in Trockeneis einzufrieren und den Destillierapparat (mit trockenem Schenkel B) mit einer Hochvakuum-pumpe zu evakuieren.

Nach dieser Entlüftung werden die Schenkel A und B in die beiden in Fig. 1 dargestellten Wasserbäder eingetaucht. Wenn die Luft beim Auspumpen vollständig entfernt wurde und wenn der Apparat dicht ist, so destilliert alles Wasser in ungefähr einer Std. in die Vorlage B über. Eine Temperaturdifferenz von etwa 30° zwischen A und B hat sich dabei als günstig erwiesen, wobei

<sup>3)</sup> L. A. SAPIRSTEIN, Journ. Lab. Chin. Med. **35**, 793 (1950).

<sup>4)</sup> E. CERRAI, G. MARCHETTI & M. SILVESTRI, Nuovo Cimento **9**, 530 (1952).

<sup>5)</sup> B. BRIGOLI, E. CERRAI & M. SILVESTRI, Energia Nucleare **4**, 43 (1957).

zur Vermeidung einer Kondensation im Bogen C das Kühlwasser von B wesentlich kälter als die Raumtemperatur sein sollte (fliessendes Leitungswasser, Eis). Die beiden Säcke E und F wirken als Fallen für Wassertropfchen, die möglicherweise aus A mitgerissen werden. Nach Abschluss der Destillation muss die gereinigte Probe in B vollständig farblos sein.

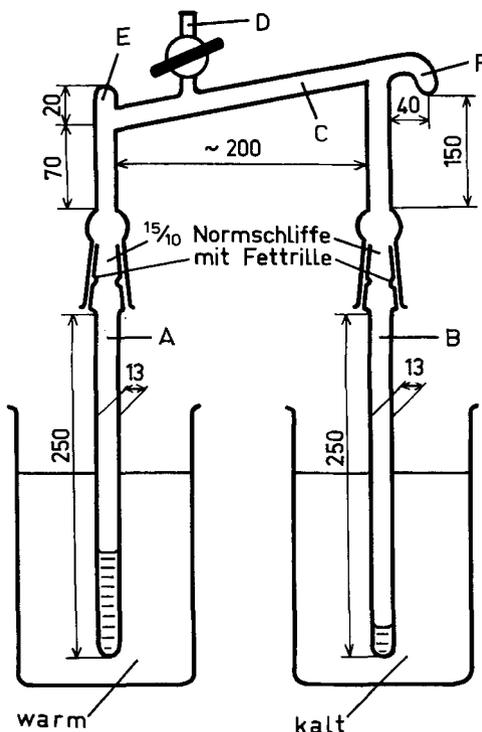


Fig. 1. *Apparat zur Reinigung von Wasserproben* (Dimensionen in mm)

Nach vollendeter Reinigung des Wassers wird der Schwimmer in das Rohr B geschoben. Bei Wasserproben, die zur Reinigung nicht vakuumdestilliert wurden und mit Luft gesättigt sind, empfiehlt sich eine Entlüftung durch Evakuieren und Erwärmen von B. Man vermeidet so das störende Abscheiden von Luftbläschen am Schwimmer während der Messung.

### 3. Bestimmung der Schwebetemperaturen

*Schwimmer:* Die Gestalt und Dimensionen der verwendeten Schwimmer aus Quarz sind in Fig. 2a wiedergegeben. Die Dichte der Schwimmer kann durch Abschleifen von Quarz an der Basis F und anschließendes Rundschmelzen über der Gebläseflamme abgeglichen werden. Geringe Dichteverminderungen lassen sich auch durch Verdampfen von Quarz in der Gebläseflamme erreichen. Der Schwebebereich sollte zwischen etwa  $15^\circ$  und  $40^\circ$  liegen.

Auch Schwimmer aus Pyrexglas, die leichter herstellbar sind, lassen sich verwenden. Der abgeglichene Glasschwimmer muss sehr gut entspannt werden, um nachträgliche erratische Dichteänderungen zu vermeiden. Die bei der Auswertung der Schwebetemperaturen durch die Wärmeausdehnung des Schwimmers bedingte Korrektur ist bei Pyrexglas etwa siebenmal grösser als bei Quarz (vgl. § 4).

Die Schwimmer werden jeweils in konz. Chrom-Schwefelsäure gereinigt und unter sauberem Wasser mit einem ihrem Messbereich entsprechenden  $D_2O$ -Gehalt aufbewahrt. Zum Einführen

und Herausnehmen aus den Messrohren eignet sich ein Draht von etwa 1 mm Durchmesser aus rostfreiem Material von geeigneter Länge mit abgebogener offener Öse an einem Ende.

**Messanordnung:** Die Apparatur zum Bestimmen der Schwebetemperatur ist in Fig. 2 dargestellt. Sie besteht aus einem 2–5 l fassenden Glasgefäß A (rechteckig oder zylindrisch) mit Rührer, Thermometer E ( $1/10^\circ$  oder  $1/100^\circ$ -Teilung), Absaugstutzen und Messrohr B. Als Messrohr ist anstatt des Schliffröhres B (Fig. 1) grundsätzlich auch ein Reagenzglas geeignet. Für die Beobachtung der Schwimmerposition ist ein kleines Messmikroskop C, horizontal und vertikal verschiebbar, mit Fadenkreuz oder Messokular sehr bequem. Es lässt sich allerdings mit etwas Übung auch ohne dieses die Schwebetemperatur recht genau bestimmen. In diesem Falle wird das Messrohr mit einer Teilung (z. B. in 0,2 ml) versehen, die als Bezugssystem für die Schwimmerposition mit der oberen oder unteren Begrenzung des Schwimmers als Fixpunkt dient. Die Bewegungen des Schwimmers lassen sich so von blossem Auge, besser aber mit einer Lupe, gut verfolgen.

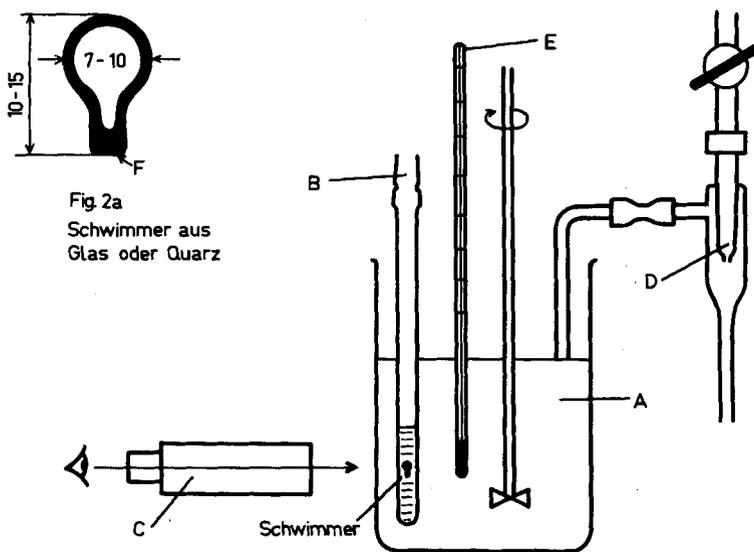


Fig. 2. Anordnung zur Bestimmung des  $D_2O$ -Gehaltes von Wasser durch Dichtemessung mittels eines Schwimmers (Dimensionen in mm)

**Durchführung der Schwebetemperaturmessung:** Durch Zugießen von heissem bzw. kaltem Wasser in das gut durchgerührte Wasserbad A (Fig. 2) wird zunächst die Schwebetemperatur grob ermittelt. Die zugegossene Wassermenge wird von der Wasserstrahlpumpe D abgesogen. Liegt die Schwebetemperatur über der Raumtemperatur, so wird das Bad zunächst etwas höher erwärmt. Die natürliche Abkühlung, die von der Grössenordnung  $1/10^\circ$  pro Minute sein soll, lässt den Schwimmer immer langsamer sinken, bis er schliesslich stillsteht und bei weiterem Abkühlen zu steigen beginnt. Der Umkehrpunkt ist die gesuchte Schwebetemperatur, die sich auf diese Weise auf etwa  $1/100^\circ$  reproduzieren lässt. Liegt die Schwebetemperatur unter der Raumtemperatur, so wird das Bad durch Zugießen von kaltem Wasser zunächst etwas tiefer abgekühlt. Durch natürliche Erwärmung lässt man das Bad an die Schwebetemperatur herankommen. Auch durch abwechselndes Zugießen von kleinen Portionen warmen und kalten Wassers lässt sich die Schwebetemperatur mit einiger Übung recht genau und rasch festlegen. Wichtig ist, dass der Schwimmer immer vollständig untertaucht, von Luftblasen frei ist und nicht an der Glaswand hängt.

Die wiederholte Eichung des Schwimmers mit Wasser von genau bekanntem  $D_2O$ -Gehalt (meist gewöhnliches Wasser mit 0,015%  $D_2O$ ) erhöht die Sicherheit und Genauigkeit der Messung, indem Fehler zufolge Veränderung von Schwimmer und Thermometer eliminiert werden.

#### 4. Auswertung der Schwebetemperaturmessungen

Die Bestimmung des Dichteunterschiedes zwischen Probe und Standard setzt die Kenntnis des Temperaturverlaufs der Dichte des Standardwassers voraus. Die entsprechenden Dichtewerte für reines natürliches Wasser sind sehr genau bekannt<sup>6)</sup>, während diejenigen für reines  $D_2O$ <sup>7-11)</sup> noch mit etwas grösserer Unsicherheit behaftet sind. Die entsprechenden Werte lassen sich aus Tab. 1, Kolonnen 2 und 3 entnehmen. Der Dichteverlauf eines Standardwassers von beliebiger mittlerer  $D_2O$ -Konzentration lässt sich mit genügender Genauigkeit durch lineare Interpolation aus den entsprechenden Dichtewerten für  $H_2O$  und  $D_2O$  ermitteln. Man erhält so eine Kurve vom Typus wie sie in Fig. 3 dargestellt ist.

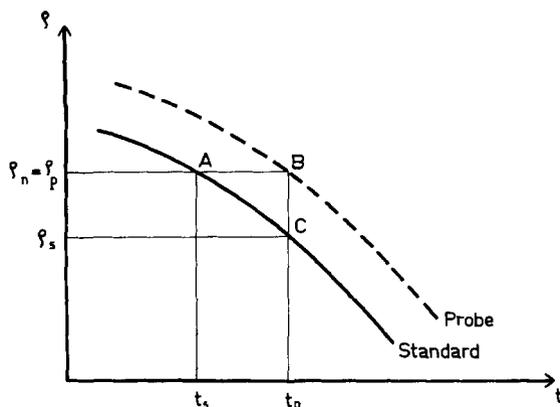


Fig. 3. Schematische Darstellung des Dichteverlaufes eines  $D_2O$ -Standards und einer  $D_2O$ -Probe in Abhängigkeit von der Temperatur

Ist die Schwebetemperatur der Standardprobe  $t_s$ , diejenige der zu untersuchenden Probe  $t_p$ , so stimmen offenbar die beiden zugehörigen Dichtewerte sowohl untereinander wie auch mit der Dichte  $\rho_n$  des Schwimmers exakt überein.

Der zu  $t_s$  gehörende Schnittpunkt A auf dem vorgegebenen Standard-Dichteverlauf liefert uns einerseits den genauen Dichtewert für den verwendeten Schwimmer und andererseits den zur Temperatur  $t_p$  gehörenden Dichtewert der zu untersuchenden Probe (Schnittpunkt B). Die Dichte der Standardprobe  $\rho_s$  bei der Temperatur  $t_p$  lässt sich als Schnittpunkt C sofort angeben, und wir erhalten die gesuchte Dichtedifferenz zwischen Probe und Standard ( $\rho_p - \rho_s$ ) für die Temperatur  $t_p$  als Strecke zwischen B und C.

<sup>6)</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, Bd. 4, Teil 1, S. 103, Springer Verlag, 1955.

<sup>7)</sup> K. W. VLADIMIRSKY, M. Y. KATZ & B. N. STASYEVICH, Proceedings of the International Conference on the peaceful uses of Atomic Energy, Vol. 8, 432; Zusammenstellung verschiedener Ergebnisse; vgl. L. KNOP, *ibid.* p. 438 (1956).

<sup>8)</sup> TSING-LIEN-CHANG & LÜ-HO-TUNG, Nature **163**, 737 (1949); Chin. J. Physics **7**, 230 (1949).

<sup>9)</sup> K. WIRTZ, Naturwissenschaften **30**, 330 (1942).

<sup>10)</sup> J. R. SCHRADER & K. WIRTZ, Z. Naturf. **62**, 220 (1951).

<sup>11)</sup> I. KIRSHENBAUM, J. GRAFF & H. FORSTAT, SAM-Report A-2193 (1945), zitiert nach I. KIRSHENBAUM, Physical Properties & Analysis of Heavy Water, Nat. Nucl. En. Series III-4a, McGraw-Hill, New York 1951.

Tabelle 1\*). Temperaturverlauf der Dichten  $\rho$  (Gramm/ml) von normalem  $\text{H}_2\text{O}$  und reinem  $\text{D}_2\text{O}$ , des Dichteunterschiedes  $\rho_{\text{D}_2\text{O}} - \rho_{\text{H}_2\text{O}}$  und des Dichteverhältnisses  $\rho_{\text{D}_2\text{O}}/\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  zwischen  $5^\circ$  und  $60^\circ$

t °C	$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ (Gramm/ml)	$\rho_{\text{D}_2\text{O}}$ (Gramm/ml)	$\rho_{\text{D}_2\text{O}} - \rho_{\text{H}_2\text{O}}$	$\rho_{\text{D}_2\text{O}}/\rho_{\text{H}_2\text{O}}$
5	0,999992	1,10565	0,10566	1,10566
6	0,999968	1,10579	0,10582	1,10582
7	0,999930	1,10588	0,10595	1,10596
8	0,999876	1,10596	0,10608	1,10609
9	0,999809	1,10601	0,10620	1,10622
10	0,999728	1,10605	0,10632	1,10635
11	0,999633	1,10605	0,10642	1,10646
12	0,999525	1,10604	0,10652	1,10657
13	0,999404	1,10602	0,10662	1,10668
14	0,999271	1,10598	0,10671	1,10679
15	0,999127	1,10593	0,10680	1,10689
16	0,998970	1,10586	0,10689	1,10700
17	0,998802	1,10577	0,10697	1,10710
18	0,998623	1,10566	0,10704	1,10719
19	0,998433	1,10554	0,10711	1,10728
20	0,998232	1,10540	0,10717	1,10736
21	0,998021	1,10525	0,10723	1,10744
22	0,997899	1,10508	0,10728	1,10752
23	0,997567	1,10490	0,10733	1,10759
24	0,997326	1,10471	0,10738	1,10767
25	0,997074	1,10449	0,10742	1,10774
26	0,996813	1,10427	0,10746	1,10781
27	0,996542	1,10404	0,10750	1,10788
28	0,996262	1,10380	0,10754	1,10795
29	0,995974	1,10355	0,10758	1,10802
30	0,995676	1,10329	0,10761	1,10808
31	0,995369	1,10301	0,10764	1,10814
32	0,995054	1,10272	0,10767	1,10821
33	0,994731	1,10243	0,10770	1,10827
34	0,994399	1,10212	0,10772	1,10833
35	0,994059	1,10179	0,10773	1,10837
36	0,993712	1,10146	0,10775	1,10843
37	0,993357	1,10112	0,10776	1,10848
38	0,992994	1,10076	0,10777	1,10853
39	0,992623	1,10039	0,10777	1,10857
40	0,992246	1,10002	0,10777	1,10861
45	0,99025	1,09800	0,10775	1,10881
50	0,98807	1,09575	0,10768	1,10898
55	0,98573	1,09329	0,10756	1,10912
60	0,98324	1,09064	0,10740	1,10923

\*) Anmerkung: Wert für  $\rho_{\text{D}_2\text{O}}/\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  bei  $25^\circ$  nach VLADIMIRSKY *et al.*<sup>7)</sup>; Dichteverlauf nach T. L. CHANG & L. H. TUNG<sup>8)</sup> (korrigiert für den neuen Wert bei  $25^\circ$ ). Wenig andere Werte für  $\rho_{\text{D}_2\text{O}}/\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  wurden von WIRTZ<sup>9)</sup>, von SCHRADER & WIRTZ<sup>10)</sup> und von KIRSHENBAUM, GRAFF & FORSTAT<sup>11)</sup> gefunden.

Für die Bestimmung des Gehaltsunterschiedes aus dem gemessenen Dichteunterschied berücksichtigt man, dass bei der Vermischung von  $H_2O$  und  $D_2O$  praktisch keine Volumeneffekte auftreten und dass dementsprechend der Gehaltsunterschied  $\Delta^v/o$  (in Vol %) proportional dem Dichteunterschied  $(\rho_P - \rho_S)$  ist. Es ergibt sich damit sofort die Beziehung

$$\Delta^v/o = \frac{(\rho_P - \rho_S)}{(\rho_{D_2O} - \rho_{H_2O})t_P} \cdot 100, \quad (1)$$

worin für  $\rho_{D_2O} - \rho_{H_2O}$  der für die Schwebetemperatur  $t_P$  der zu untersuchenden Wasserprobe geltende Wert (Tab. 1) zu setzen ist.

Bei der Umrechnung der Vol.-%  $D_2O$  in die gebräuchlicheren Mol.-%  $D_2O$  (oder richtiger Atom-% D) muss der kleine Unterschied der Molvolumina von  $H_2O$  und  $D_2O$  berücksichtigt werden. Bezeichnen wir den relativen Unterschied der Molvolumina mit  $\delta [= (V_{D_2O} - V_{H_2O})/V_{H_2O}]$ , den Gehalt in Vol.-% mit  $v/o$  und den in Atom-% D mit  $a/o$  und beziehen diese Grössen mittels der Indices P bzw. S auf die zu untersuchende Probe bzw. auf den Standard, so liefert eine einfache Näherungsbetrachtung folgende Beziehung für den Gehaltsunterschied:

$$\frac{(a/o)_P - (a/o)_S}{\Delta^a/o} = \frac{(v/o)_P - (v/o)_S}{\Delta^v/o} \left[ 1 - \delta + \frac{\delta}{100} \{ (v/o)_P + (v/o)_S \} \right] \quad (2)$$

Gemäss (2) ist der Unterschied zwischen  $\Delta^a/o$  und  $\Delta^v/o$  am grössten im Bereiche kleiner ( $\Delta^a/o = \Delta^v/o [1 - \delta]$ ) oder sehr grosser D-Gehalte ( $\Delta^a/o = \Delta^v/o [1 + \delta]$ ), während er bei mittleren Konzentrationen verschwindet ( $\Delta^a/o = \Delta^v/o$ ). Der relative Unterschied der Molvolumina von  $D_2O$  und  $H_2O$  beträgt bei  $20^\circ \delta = 3,93 \cdot 10^{-3}$ , bei  $40^\circ \delta = 2,8 \cdot 10^{-3}$ . Das besagt, dass bei Schwebetemperaturen um  $20^\circ$  der Gehaltsunterschied in Atom-% bei niedrigen D-Konzentrationen um etwa  $4^0/00$  kleiner, bei hohen D-Konzentrationen dagegen um  $4^0/00$  grösser ist als der unmittelbar bestimmbare Gehaltsunterschied in Vol.-%.

*Korrektur für die Wärmeausdehnung des Schwimmers.* Bei einer Schwebetemperaturdifferenz  $\Delta t = t_P - t_S$  zwischen Probe und Standard liefert die beschriebene Methode der Gehaltsbestimmung zufolge der Ausdehnung des Schwimmers bei der Temperaturerhöhung von  $t_S$  auf  $t_P$  einen etwas zu hohen D-Gehalt. Um den wirklichen D-Gehalt zu erhalten sind folgende Korrekturen anzubringen:

	Kubischer Ausdehnungskoeffizient	Korrektur für den D-Gehalt ( $v/o$ oder $a/o$ )
Quarzglas . . . . .	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$-1,4 \cdot 10^{-3} \cdot \Delta t$
Pyrexglas . . . . .	$9,0 \cdot 10^{-6}$	$-8,4 \cdot 10^{-3} \cdot \Delta t$

Für negative  $\Delta t$ -Werte wird der Korrekturterm sinngemäss positiv, d. h. der wirkliche  $D_2O$ -Gehalt der Probe ist etwas grösser als der gemessene (vgl. Beispiel b) in Abschnitt 6).

Zur *raschen Auswertung* von Schwebetemperaturmessungen eignen sich die in Fig. 4 dargestellten Kurven konstanter Wasserdichte. Man erhält sie, indem man die mit der Temperaturerhöhung (Ordinate) einhergehende Dichteverminderung durch Erhöhung der  $D_2O$ -Konzentration (Abszisse) kompensiert. Die den beiden Kurven für gewöhnliches Wasser und reines  $D_2O$  in Fig. 4 zugrunde liegenden Zahlenwerte

sind in Tab. 2 zusammengestellt, wobei 20° als vollkommen willkürliche Bezugs-temperatur gewählt wurde. Da diesem Bezugspunkt bei der Auswertung keine Bedeutung zukommt, ist auf der Abszisse in Fig. 4 die in Tab. 2 verwendete absolute Konzentrationsskala weggelassen und es sind lediglich die jeweils 1 Vol.-% entsprechenden Konzentrationsintervalle angegeben worden.

Tabelle 2. Temperaturverlauf der Dichtedifferenz ( $\rho_{D_2O} - \rho_{H_2O}$ ) zwischen reinem  $D_2O$  und natürlichem  $H_2O$ , Dichtedifferenz zwischen  $H_2O$  von  $t^\circ$  und  $H_2O$  von 20°, Dichtedifferenz zwischen  $D_2O$  von  $t^\circ$  und  $D_2O$  von 20°. In den Kolonnen 4 und 6 sind die diesen Dichtedifferenzen [ $\rho_{H_2O}(t^\circ) - \rho_{H_2O}(20^\circ)$ ] bzw. [ $\rho_{D_2O}(t^\circ) - \rho_{D_2O}(20^\circ)$ ] entsprechenden Konzentrationsdifferenzen  $\Delta \text{‰ } D_2O$  angegeben

$t^\circ C$	$\rho_{D_2O} - \rho_{H_2O}$	$\rho_{H_2O}(t^\circ) - \rho_{H_2O}(20^\circ)$	$\Delta \text{‰ } D_2O$	$\rho_{D_2O}(t^\circ) - \rho_{D_2O}(20^\circ)$	$\Delta \text{‰ } D_2O$
5	0,10566	+ 0,00176	- 1,667	+ 0,00025	+ 0,2365
10	0,10632	00150	- 1,410	00065	+ 0,611
15	0,10680	00090	- 0,844	00053	+ 0,487
20	0,10717	00000	0,000	00000	0,000
25	0,10742	- 0,00116	+ 1,080	- 0,00091	- 0,847
30	0,10761	00255	+ 2,380	00211	- 1,970
35	0,10772	00417	+ 3,875	00361	- 3,350
40	0,10777	00598	+ 5,56	00538	- 5,01
45	0,10775	00798	+ 7,41	00740	- 6,87
50	0,10768	01016	+ 9,44	00965	- 8,96
55	0,10756	01250	+ 11,62	01211	- 11,24
60	0,10740	01499	+ 13,95	01476	- 13,75

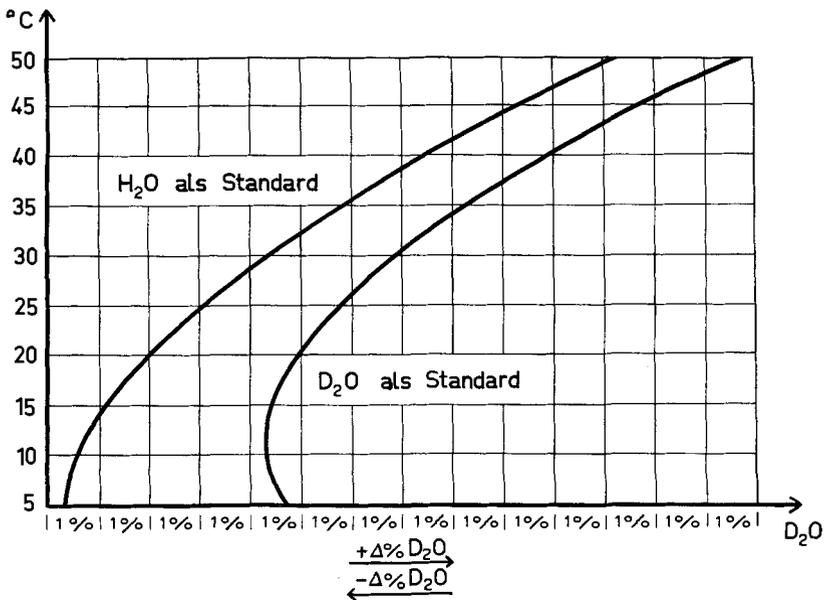


Fig. 4. Kurven konstanter Dichte für gewöhnliches Wasser und reines  $D_2O$  als Standard. Als Ordinate ist die Schwebetemperatur aufgetragen, als Abszisse die zur Kompensation der Dichteverminderung infolge Temperatursteigerung (Ordinate) notwendige Erhöhung des  $D_2O$ -Gehaltes.

Der Gehaltsunterschied in Vol.-%  $D_2O$  zwischen einer Wasserprobe und dem als Standard verwendeten gewöhnlichen Wasser ergibt sich aus Fig. 4 direkt aus dem Abstand der zu den beiden Schwebetemperaturen gehörenden Abszissenwerte. Entsprechendes gilt für die Messung hochkonzentrierter Proben mit reinem  $D_2O$  als Standard, wobei aber die Schwebetemperatur des Standards höher liegt als die der Probe.

Für Standardproben von mittlerem  $D_2O$ -Gehalt lassen sich die zugehörigen Kurven konstanter Dichte durch lineare Interpolation zwischen den gezeichneten Grenzkurven gewinnen.

Aus Fig. 4 erkennt man, dass die Empfindlichkeit der Methode bei Schwebetemperaturen wenig oberhalb der Dichtemaxima ( $4^\circ$  für  $H_2O$ ,  $11,6^\circ$  für  $D_2O$ ) besonders gross wird, wobei aber in diesem Bereich je zwei Schwebetemperaturen auftreten können. Im übrigen zeigt sich, dass sich mit einem bestimmten Schwimmer nur ein Konzentrationsbereich von wenigen Prozent (Abweichung vom Standard) gut erfassen lässt, entsprechend einem Temperaturintervall zwischen etwa  $15^\circ$  und  $30^\circ$ . Für eine überschlagsmässige Abschätzung der zu erwartenden Temperatureffekte entnimmt man aus Fig. 4, dass im Bereich der Raumtemperatur ein Gehaltsunterschied von 1% D einem Schwebetemperaturunterschied von rund  $5^\circ$  entspricht.

### 5. Messung höherer $D_2O$ -Gehalte und Einfluss der Sauerstoffisotopen

Die Messung von Proben mit mittlerem  $D_2O$ -Gehalt (ca. 5–95%) erfolgt in den weitaus meisten Fällen am zweckmässigsten durch definierte Verdünnung des  $D_2O$  auf Gehalte bis zu etwa 3%. Der grosse Vorteil dieser Methode liegt vor allem darin, dass man mit einem einzigen Schwimmer und gewöhnlichem Wasser als sehr genauem und überall erhältlichem Standard auskommen kann. Zudem wird die Gefahr einer Verfälschung der Resultate durch Einschleppung normaler Feuchtigkeit herabgesetzt und die Messung kann entsprechend der Verdünnung an kleineren Proben vorgenommen werden. Diesen Vorteilen gegenüber steht als Nachteil die mit der Verdünnung verbundene Erniedrigung der Empfindlichkeit. Sollen kleine Gehaltsunterschiede im Bereiche mittlerer Konzentrationen genau gemessen werden, so wird man zweckmässiger auf die direkte Messung zurückgreifen und hierfür einen definierten  $D_2O$ -Standard herstellen, dessen  $D_2O$ -Gehalt demjenigen der zu untersuchenden Proben möglichst ähnlich ist.

In vielen Fällen (z. B. beim Betrieb von  $D_2O$ -moderierten Reaktoren) stellt sich das Problem, sehr hohe  $D_2O$ -Konzentrationen möglichst genau zu messen. Reinigung und Messung haben in diesem Falle unter peinlichem Ausschluss jedwelcher normalen Feuchtigkeit in der Luft oder an den Wänden der Gefässe zu erfolgen.

Als Standard eignet sich reines  $D_2O$  von genau bekannter Isotopenzusammensetzung. Da die gemessenen Dichtewerte von reinem  $D_2O$  (vgl. Tab. 1, Fussnote) noch mit einer Unsicherheit von 1–2 Einheiten in der 5. Stelle behaftet sind, lässt sich die pyknometrische Gehaltsbestimmung grundsätzlich nur mit einer absoluten Genauigkeit von etwa 0,01% durchführen. Ein sehr genauer Standard kann durch Hochkonzentrieren von normalem 99,7-proz.  $D_2O$  auf Gehalte von über 99,99% gewonnen werden. Für diese Hochkonzentrierung eignet sich insbesondere die Rektifikation in einer hochwirksamen Füllkörperkolonne<sup>12)</sup>. Das  $D_2O$  wird dabei zweck-

<sup>12)</sup> P. BAERTSCHI & W. KUHN, Proceedings of the International Conference on the peaceful uses of Atomic Energy Vol. 8, 411 (1956).

mässig vom untern Kolonnenende direkt in das Messrohr destilliert. Die im folgenden diskutierte Korrektur für die Häufigkeitsverschiebung der Sauerstoffisotopen muss bei der Messung hochkonzentrierter Proben stets berücksichtigt werden.

*Korrektur für anomale Sauerstoffisotopen-Zusammensetzung.* Schweres Wasser hat in der Regel einen erhöhten Gehalt an schweren Sauerstoffisotopen  $^{18}\text{O}$  und  $^{17}\text{O}$ , wobei die Anreicherung gegenüber der normalen Häufigkeit (0,204%  $^{18}\text{O}$ ; 0,038%  $^{17}\text{O}$ ) je nach Herstellungsverfahren des  $\text{D}_2\text{O}$  in weiten Grenzen variieren kann.

Alle Verfahren, bei denen die  $\text{D}_2\text{O}$ -Anreicherung ganz oder teilweise durch Elektrolyse und insbesondere durch Wasser-Rektifikation erfolgt, liefern  $\text{D}_2\text{O}$  mit erhöhtem  $^{18}\text{O}$  (und  $^{17}\text{O}$ )-Gehalt. In rein elektrolytisch hergestelltem  $\text{D}_2\text{O}$  (z. B. von NORSK HYDRO, Norwegen) ist das  $^{18}\text{O}$  um einen Faktor von etwa 1,1 gegenüber gewöhnlichem Wasser angereichert; bei reiner Wasserrektifikation erreicht die  $^{18}\text{O}$ -Anreicherung Werte von etwa 8–10fach. Die heute wohl grösste  $\text{D}_2\text{O}$ -Produktionsanlage in Savannah-River, USA (450 t  $\text{D}_2\text{O}$ /Jahr) benützt die Wasserrektifikation im Bereiche von 15–90%  $\text{D}_2\text{O}$  und liefert entsprechend ein  $\text{D}_2\text{O}$  mit ungefähr doppeltem  $^{18}\text{O}$ -Gehalt (Mittelwert einer Sendung vom Oktober 1957: 1,85fach). Alle Herstellungsverfahren, bei welchen die Wasserdestillation, vor allem zur Hochkonzentrierung, eingesetzt wird, liefern  $\text{D}_2\text{O}$  mit erheblicher  $^{18}\text{O}$ -Anreicherung.

Die Dichte von  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  ist praktisch gleich derjenigen von  $\text{D}_2^{18}\text{O}$ , diejenige von  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  entspricht dem Mittelwert der Dichten von  $\text{D}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Enthält ein Wasser z. B. um 0,60% mehr  $^{18}\text{O}$  und 0,04% mehr  $^{17}\text{O}$  als gewöhnliches Wasser, so täuscht dieser erhöhte Gehalt an schweren Sauerstoffisotopen einen zusätzlichen D-Gehalt von  $0,60 + 0,02 = 0,62\%$  vor. Die notwendige Gehaltsbestimmung von  $^{18}\text{O}$  und wemöglich von  $^{17}\text{O}$  erfolgt am einfachsten massenspektrometrisch an  $\text{CO}_2$ , das mit dem zu untersuchenden Wasser bezüglich der Sauerstoffisotopen ins Austauschgleichgewicht gesetzt wurde<sup>13</sup>). Ist eine solche direkte Messung nicht möglich, so muss vorgängig der Schwebetemperaturbestimmung der Überschuss an  $^{18}\text{O}$  entfernt werden. Man leitet zu diesem Zwecke eine grössere Menge von trockenem  $\text{CO}_2$  oder besser  $\text{SO}_2$ <sup>14</sup>) durch das Wasser, wodurch dieses die normale Sauerstoffisotopen-Zusammensetzung annimmt, während der D-Gehalt nicht verändert wird.

## 6. Beispiele für $\text{D}_2\text{O}$ -Analysen nach der Schwimmermethode

### a) Schwach angereichertes $\text{D}_2\text{O}$

Standard: gewöhnliches Wasser

Schwebetemperatur in der zu untersuchenden Probe . . .	$t_P = 26,50^\circ$
Schwebetemperatur im gewöhnlichen Wasser (Standard) . .	$t_S = 18,00^\circ$
	$\Delta t = 8,5^\circ$

Die zu den beiden Schwebetemperaturen gehörenden Dichtewerte (g/ml) für gewöhnliches Wasser entnimmt man Tab. 1 (graphische Interpolation) oder den ausführlicheren Tabellen<sup>6</sup>).

$$\begin{array}{r} 18,00^\circ \quad \rho_P = 0,998\,623\,2 \\ 26,50^\circ \quad \rho_S = 0,996\,679\,6 \\ \hline \rho_P - \rho_S = 0,001\,944\,6 \quad (\text{vgl. Fig. 3}) \end{array}$$

<sup>13</sup>) P. BAERTSCHI, Helv. **36**, 1353 (1953). Wurde für den  $^{18}\text{O}$ -Gehalt eine A-fache Anreicherung gegenüber dem normalen Gehalt festgestellt, so kann für die Anreicherung von  $^{17}\text{O}$  in dem in Frage kommenden Konzentrationsbereich überschlagsmässig ein Faktor  $\sqrt{A}$  gesetzt werden.

<sup>14</sup>) I. KIRSHENBAUM, Physical Properties & Analysis of Heavy Water, p. 249, McGraw-Hill, New York 1951.

Damit wird gemäss (1)

$$\Delta v_0 = 0,19446/0,10748^*) = 1,8093$$

\*) Wert für 26,50°.

Denselben Gehaltsunterschied in  $v_0$  erhält man unmittelbar aus einem exakt gezeichneten Diagramm gemäss Fig. 4 als Distanz der zu 26,50° und 18,00° gehörenden Abszissenwerte ( $H_2O$ -Kurve).

Korrektur für Schwimmausdehnung (Quarz) gemäss § 4

$$\text{unkorrigierter Gehaltsunterschied } \Delta v_0 = +1,809$$

$$\text{Korrektur } (\Delta t = 8,50^\circ): -1,4 \cdot 10^{-3} \cdot 8,5 = -0,012$$

$$\text{Korrigierter Gehaltsunterschied: } \Delta v_0 = +1,797 v_0$$

in Atom-% gemäss (2)

$$\Delta a_0 = v_0 (1 - \delta) = 1,797 (1 - 3,6 \cdot 10^{-3})$$

$$1,797 - 0,0065 = \underline{1,790 a_0}$$

$$\text{absoluter D-Gehalt der Probe: } 1,790 + 0,015^* = \underline{1,805 a_0}$$

\*) Natürlicher D-Gehalt des Standards.

Genauigkeit  $\pm 0,002\%$  (entsprechend  $\pm 0,01^\circ$  für Schwebetemperaturen)

b) Hochkonzentriertes  $D_2O$

Standard:

$$99,990\% \text{ D}$$

$$0,40\% \text{ }^{18}\text{O}$$

$$0,055\% \text{ }^{17}\text{O}$$

$$\text{Schwebetemperatur im Standard. } \quad t_S = 24,25^\circ$$

$$\text{Schwebetemperatur in } D_2O\text{-Probe } \quad t_P = 17,12^\circ$$

$$\Delta t = t_P - t_S = -7,13^\circ$$

Dichtewerte gemäss Tab. 1 für reines  $D_2O$

$$17,12^\circ \quad \rho_S = 1,105756$$

$$24,25^\circ \quad \rho_P = 1,104656$$

$$(\rho_P - \rho_S) = -0,001100$$

Damit wird gemäss (1)

$$\Delta v_0 = -0,1100/0,10698^*) = -1,028$$

\*) Wert für 17,12°.

Dieser Wert resultiert auch aus dem Diagramm gemäss Fig. 4 ( $D_2O$ -Kurve).

Korrektur für Schwimmausdehnung:

$$\text{unkorrigierter Gehaltsunterschied } \Delta v_0 \dots = -1,028$$

$$\text{Korrektur } (\Delta t = -7,13^\circ): -1,4 \cdot 10^{-3} \cdot (-7,13) = +0,010$$

$$\text{Korrigierter Gehaltsunterschied } \Delta v_0 \dots = -1,018 v_0$$

Umrechnung in Atom-% D

$$\Delta a_0 = \Delta v_0 (1 + \delta) = -1,018 (1 + 4 \cdot 10^{-3}) = \underline{-1,022 a_0}$$

Korrektur für Gehalt an  $^{18}\text{O}$  und  $^{17}\text{O}$ :

Isotop	Standard	Probe	Differenz	Korrektur für D
$^{18}\text{O}$	0,405	0,357	0,048	0,048
$^{17}\text{O}$	0,055	0,048	0,007	0,004
$^{18}\text{O} + ^{17}\text{O}$				<u>+0,052%</u>
D-Gehalt Standard				99,990
Differenz aus Schwebetemperaturen				-1,022
Korrektur für $^{18}\text{O} + ^{17}\text{O}$				+0,052
D-Gehalt der Probe				<u>99,020 a_0</u> $\pm 0,003$

## SUMMARY

A simplified and experimented modification of the well known float method for the isotopic analysis of water is described. It is shown that an accuracy better than 0.01% D-content is easily obtained by means of very simple equipment for the purification of the water samples and for the determination of the floating temperatures. Numerical tables for the calculation of the isotopic composition are given, and the corrections which have to be applied are discussed. Curves of constant density provide the fastest method for the routine evaluation of the D-content from floating temperatures.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel

## 25. Zweierlei Gleichgewichtspotentiale an ionendurchlässigen, Ionen-intra-nichtpermutierenden Membranen (Ruhe- und Aktionspotential)

von **Werner Kuhn** und **A. Ramel**

(15. XII. 58)

### 1. Einleitung

Bei Arbeiten über die Verwandlung von chemischer in mechanische Energie durch makromolekulare Systeme<sup>1)2)</sup>, insbesondere beim pH-Muskel<sup>3)</sup>, hat das Verhalten von Ionen eine Rolle gespielt. Der Vergleich der Bedingungen, unter denen beim künstlichen System Kontraktionen und Dilatationen auftreten mit den Bedingungen, unter denen dies beim natürlichen Muskel geschieht<sup>1)4)</sup>, hat uns daher veranlasst, dem Verhalten einzelner Ionen und dem gleichzeitigen Verhalten mehrerer Ionen eine gewisse Aufmerksamkeit zuzuwenden. Bei solchen Betrachtungen hat es sich gezeigt, dass für eine Anzahl der in der Natur beobachteten Erscheinungen<sup>5)</sup> das Vorhandensein einer bisher wenig in Betracht gezogenen, aber sicher existierenden Art von Membranen von Bedeutung sein dürfte. Bei dieser besonderen Art von Membranen<sup>5)6)</sup> würde es sich um feinporige Membranen handeln, bei welchen die

<sup>1)</sup> W. KUHN, A. RAMEL & D. H. WALTERS, Internat. Kongress f. Biochemie, Wien, Sept. 1958, Symposium 9 (Pergamon Press, London); *Chimia* **12**, 123 (1958); *Angew. Chem.* **70**, 314 (1958).

<sup>2)</sup> W. KUHN, Sitzungsber. Heidelberger Akad. Wiss., Mathemat.-naturwiss. Klasse **1958**, 545; *Angew. Chem.* **70**, 58 (1958); *Nature (London)* **182**, 762 (1958).

<sup>3)</sup> W. KUHN, B. HARGITAY, A. KATCHALSKY & H. EISENBERG, *Nature* **165**, 515 (1950); W. KUHN & B. HARGITAY, *Z. Electrochem.* **55**, 490 (1951); W. KUHN & B. HARGITAY, *Exper.* **7**, 1 (1951).

<sup>4)</sup> Siehe z. B. E. BOLZER, *J. gen. Physiol.* **43**, 393 (1952b).

<sup>5)</sup> Siehe z. B. *Membrane Phenomena, A General Discussion of the Faraday Society* (1956) und T. TEORELL, *Arch. Sci. physiol.* **3**, 205 (1949).

<sup>6)</sup> A. L. HODGKIN & R. D. KEYNES, *J. Physiol.* **128**, 61 (1955). – Das Modell, welches diese Autoren beschreiben, stimmt in einigen Punkten mit der intra-nicht-permutierenden Membran, wie sie hier beschrieben wird, überein. Der wesentliche Unterschied besteht in der im nachfolgenden gegebenen Begründung von 2 verschiedenen, an solchen Membranen zu erwartenden Gleichgewichtspotentialen.