

Untersuchungen über die Konzentration von D_2O in natürlichem Eis

Von

E. BARONI und A. FINK

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Mit 1 Textfigur)

(Eingelangt am 30. Jänner 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Februar 1935)

Der verhältnismäßig große Unterschied in den physikalischen Eigenschaften des leichten und des schweren Wassers — hier sei an den Schmelzpunkt und an den Dampfdruck gedacht — könnte bei Gletschern und Firnen und ebenso in Eishöhlen eine Anreicherung bzw. Verarmung an schwerem Wasser verursachen. Dieser Gedanke sollte durch Untersuchung verschiedenartiger Eisproben geprüft werden. Die Gewinnung des Materials erfolgte anfangs August 1934 unter Führung von A. EUCKEN und H. MARK mit Unterstützung der österreichisch-deutschen Wissenschaftshilfe im Berner Oberland (Jungfrauoch, Jungfrau und Mönch), wobei solche Schnee- und Eislagen bevorzugt wurden, die durch ihr Alter oder verschiedenes klimatisches Schicksal eine Anreicherung am wahrscheinlichsten erscheinen ließen. Drei weitere Proben stammen aus der Rieseneishöhle des Tennengebietes (Salzburg). Insgesamt wurden zwölf Proben durch Dichtebestimmung auf ihren Gehalt an schwerem Wasser untersucht, wie folgend kurz beschrieben werden soll.

Da gewöhnliches Wasser die Verbindung D_2O im Verhältnis von 1 : 4500 enthält und die Dichte des schweren Wassers um ein Zehntel größer als die des leichten ist, mußte eine Meßmethode angewendet werden, die eine Bestimmung der sechsten bis siebenten Dezimale in der Dichte ermöglicht. Hierzu eignet sich die Wägung mit einem Pyknometer von ungefähr 250 cm^3 Inhalt auf einer üblichen analytischen Waage, vorausgesetzt, daß die Füllungen bei einer Temperaturkonstanz von 0.003° C vorgenommen werden.

Ausführung der Dichtebestimmung.

Reinigung der Wasserproben.

Der jeweils gewählte Schnee oder das Eis wurde in einem reinen, trockenen Gefäß an Ort und Stelle aufgetaut und je ein

halbes Liter davon in gut verschlossenen Glasflaschen aufbewahrt. Im Laboratorium wurden zunächst die Proben durch ein grobes Filter filtriert und hierauf in Schlißapparaturen aus Jenaer Glas destilliert. Die Destillationsgefäße waren sorgfältig gereinigt (Chromschwefelsäure, destilliertes Wasser) und mit reinem destilliertem Wasser, wie es im Laboratorium als Leitfähigkeitswasser für elektrische Messungen Anwendung findet, gedämpft. Dabei verwendeten wir zweckmäßig zwei Apparaturen, in denen jeweils die ersten bzw. zweiten und dritten Destillationen durchgeführt wurden. Zwischen jeder Destillation wurden die Kolben ausgespült und getrocknet. Die dreimal destillierten Proben wurden, wie oben beschrieben, in gereinigten Flaschen aus Jenaer Glas mit eingeschliffenem Stopfen aufbewahrt und möglichst schnell ausgewogen, um eine Verunreinigung durch allzulanges Stehen in den Glasgefäßen zu verhindern. Daß eine dreimalige Destillation ohne Zusatz eines Oxydationsmittels genügt, stellten wir erstens dadurch fest, daß eine weitere zweimalige Destillation keine Dichtenänderung ergab. Zweitens versuchten wir die Destillation mit Zusatz von Kaliumpermanganat; auch in diesem Falle erhielten wir die gleichen Werte. Es ist ja auch anzunehmen, daß Firn und Eis aus so hohen Lagen kaum Verunreinigungen aufweisen dürften.

Zu den Eichbestimmungen verwendeten wir zweimal destilliertes Wasser der Hausdestillation, also dreimal destilliertes Leitungswasser, das wir auch zum Ausspülen der Apparaturen und des Pycnometers benützten.

P y k n o m e t e r.

Als Pycnometer wurde ein zweihalsiger Stehkolben¹ (250 cm³ Inhalt) aus Jenaer Glas verwendet. Die gleich hohen Häse sind Kapillarröhrchen von 1½ mm lichter Weite, denen Glaskappen aufgeschliffen waren. Das Pycnometer wählten wir deshalb mit zwei Häsen, um das umständliche Füllen und Entleeren des Kolbens mit nur einem Hals zu vermeiden. Durch Ansaugen an einem der beiden Kapillarrohre kann aber das Pycnometer leicht gefüllt werden; die Füllung wird in den gekühlten (10° C), eingestellten Thermostaten gebracht. Nach zwei bis drei Stunden, in welcher Zeit Temperaturangleichung eingetreten ist, werden die überschüssigen Tröpfchen an den Kapillaren durch Abstreichen

¹ Derartige Pycnometer verwendet seit langer Zeit Herr Dr. SCHWARZ am hiesigen Institut.

mit einem Filtrierpapier vorsichtig entfernt. Durch gleichzeitiges Aufdrücken beider Schlifffkappen wird das Niveau des Wassers in den beiden Hälften etwas gesenkt und dadurch ein Ausfließen oder Benetzen des Schliffes verhindert. Die Temperatur des Waagzimmers ist außerdem noch unter 18°C gehalten; es herrscht demnach im Pyknometer ein kleiner Unterdruck.

T e m p e r a t u r k o n s t a n z .

Als Temperaturbad wurde ein mit Petroleum gefüllter Thermostat von ungefähr 35 l Inhalt verwendet, der mit einem üblichen Regulator konstant gehalten wird und bei automatischer Rührung und gutem allseitigem Verschluss keine Wartung benötigt. Die Temperatur des Thermostaten mußte auf 0.001°C konstant sein. Einem Grad entspricht in diesem Temperaturgebiet (18°C) eine Dichteänderung von 0.02%. Wollte man daher noch die siebente Dezimale in der Dichte genau erhalten, so muß man etwa 0.005°C Temperaturschwankung ausschalten. Dies ist bei einer Temperaturkonstanz von 0.001° (höchstens 0.002°) sicher. Dementsprechend war die Temperatur des Thermostaten mit einem geeichten Thermometer eingestellt und konnte mittels eines in 0.01°C geteilten Beckmann-Thermometers kontrolliert werden.

W a a g e .

Die Wägungen führten wir auf einer mit 3 kg belastbaren, analytischen Waage durch. Da das gefüllte Pyknometer rund 300 g wiegt und bei dieser Belastung ein halber Skalenteil des Zeigerausschlages 0.0001 g entspricht, konnten nach der Schwingungsmethode noch 0.00005 g sicher erhalten werden. Die Reproduzierbarkeit der Füllungen setzt aber mit 0.0001 g eine Grenze. Daraus erhält man für die Dichte eine Genauigkeit von rund 2 an der siebenten Stelle oder etwas weniger als 0.0001%.

Aus der nachfolgenden Zusammenstellung ist die Reproduzierbarkeit der Füllungen leicht ersichtlich.

Pyknometer leer: 51.3815 g	Pyknometer mit Wasser: 304.4141 g
51.3815 g	304.4141 g
51.3815 g	304.4142 g

Zur Wägung des leeren Pyknometers wurde dieses an der Wasserstrahlpumpe trocken gesaugt; beim Herausnehmen aus dem Petroleumbad haben wir das Pyknometer mit Benzin abgewaschen und nach der üblichen Art vor der Wägung feucht und trocken

abgewischt und die Temperaturgleichung bei der Waage abgewartet.

Die einzelnen Messungen wurden nun so vorgenommen, daß das mit einem bestimmten Wasser gefüllte Pyknometer nach der ersten Wägung gleich wieder in den Thermostaten gebracht wurde und nach neuerlichem Auffüllen und Abwarten der Temperaturkonstanz zum zweitenmal gewogen wurde. In nachfolgender Tabelle sind nun die einzelnen Wägungen der mit 1—12 bezeichneten Proben und die Mittelwerte daraus angegeben. Es ergeben sich daher die relativen Dichten bei 18° C und der prozentuelle Gehalt an schwerem Wasser gegenüber gewöhnlichem, das rund 0·02% D₂O enthält, wie aus den zwei letzten Rubriken der Tabelle ersichtlich ist. Über die Herkunft der Proben ist anschließend an die Tabelle eine kurze Erklärung gegeben, die die wichtigsten Angaben (Fundort, Beschaffenheit usw.) enthält.

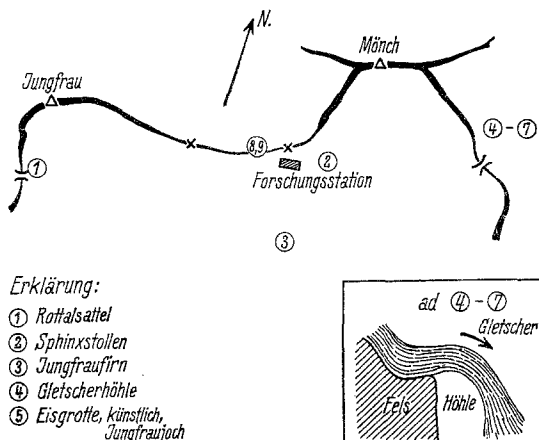


Fig. 1.

Tabelle.

Nr.	Gewicht des Pyknometers mit Wasser	Mittelwert	relative Dichte	Prozentgehalt D ₂ O über dem Normalen
1	304·4132			
	304·4132	304·4132	0·999996	—0·004
2	304·4138			
	304·4137	304·4137 ₅	0·999999	—0·001
3	304·4148			
	304·4150	304·4149	1·000004	+0·004
4	304·4132			
	304·4133	304·4132 ₅	0·999996	—0·004
5	304·4189			
	304·4191	304·4190	1·000019	+0·019

Nr.	Gewicht des Pyknometers mit Wasser	Mittelwert	relative Dichte	Prozentgehalt D_2O über dem Normalen
6	304·4130			
	304·4131	304·4130 ₅	0·999996	—0·004
7	304·4127			
	304·4125	304·4126	0·999994	—0·006
8	304·4180			
	304·4178	304·4179	1·000015	+0·015
9	304·4149			
	304·4151	304·4150	1·000004	+0·004
10	304·4163			
	304·4162	304·4162 ₅	1·000010	+0·010
11	304·4180			
	304·4182	304·4181	1·000015	+0·015
12	304·4165			
	304·4164	304·4164 ₅	1·000010	+0·010

1 Wächte am Rottalsattel, 2 Tage alt, Oberfläche	
2 Eisgrotte im Sphinxstollen, Ausgang, Oberfläche	
3 Gletscherspalte, 12. Schicht, Jungfraufirn	
4 Großer Eiszapfen, geschmolzen	} Gletscherhöhle, 100 m nördlich des oberen Mönchjoches
5 Schneesublimat, seitlich	
6 Grundeisblock, unten	
7 Glasklarer Blau eisblock, unten	} Jungfraujoch, künstliche Eisgrotte, 20 Jahre
8 Oberflächeneisstücke von oben	
9 Oberflächeneisstücke von unten	
10 Schmelzwasser von Firsteis, auf Bodeneis tropfend	} Tennengebirge, Rieseneishöhle
11 15 m hoher Eisvorhang, Bruchstücke von oben	
12 Trümmer eines von unten nach oben wachsenden Eisvorhanges	

Auf Grund der Ergebnisse kann vorläufig gesagt werden, daß tatsächlich eine Anreicherung (und zwar bei den Proben 5, 8, 10, 11 und 12 von 50—100% des normalen Gehaltes an D_2O) bzw. Verarmung festgestellt werden konnte. Um weitere Schlüsse aus derartigen Untersuchungen ziehen zu können, müßten vor allem viel mehr Proben untersucht werden, die bei systematischer Probennahme durch Absuchen von Gletschern oder Eishöhlen von Interesse sein dürften.

Wir möchten es nicht versäumen, auch an dieser Stelle Herrn Prof. H. MARK für die tatkräftige Unterstützung bei der Arbeit bestens zu danken.