

# Sauerstoffisotopieeffekte und Hydratstruktur von Alkalihalogenid-Lösungen in $H_2O$ und $D_2O$

D. GOTZ und K. HEINZINGER

(Z. Naturforsch. 28a, 137–141 [1973]; eingegangen am 8. Dezember 1972)

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut) Mainz

*Alfred Klemm zum 60. Geburtstag gewidmet*

*Oxygen Isotope Effects and Hydrate Structure of Alkali Halide Solutions in  $H_2O$  and  $D_2O$*

The fractionation of the oxygen isotopes in solutions of LiCl, NaCl, KCl, KBr, KJ and CsCl with  $H_2O$  and  $D_2O$  as solvent has been measured at 25°C by means of the  $CO_2$ -equilibration technique. As opposed to earlier measurements a slight anion dependence for the potassium halides has been found in  $H_2O$ . This anion effect is much more pronounced in  $D_2O$ . It even leads to a change in the directions of the  $^{18}O$  enrichment between cationic hydration water and bulk water for KCl and KBr. The absolute values of the fractionation factors for LiCl and CsCl, which differ in sign in  $H_2O$  in agreement with positive and negative cationic hydration, respectively, as known from other kinds of measurements, is increased for LiCl and decreased for CsCl in  $D_2O$ . There is no fractionation of the oxygen isotopes between hydration water and bulk water in both solvents for NaCl.

The solvent isotope effect is explained by the stronger anion influence on the structure of the bulk water in  $D_2O$  as compared with  $H_2O$ . This stronger influence is expected because of the higher structural order in  $D_2O$  than in  $H_2O$  at the same temperature.

## 1. Einleitung

In zwei vorausgegangenen Arbeiten<sup>1,2</sup> wurde über die Fraktionierung der Wasserstoff- und Sauerstoffisotope zwischen den verschiedenen Wasserarten in  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  berichtet. In diesem Kristall kommen zwei grundsätzlich verschiedene Bindungsarten des Wassers vor. Während vier Wassermoleküle über ihren Sauerstoff an das Kupferion gebunden sind, ist ein Wassermolekül nur über vier Wasserstoffbrücken gebunden. Da in wäßrigen Elektrolytlösungen ähnliche Bindungsarten der Wassermoleküle vorliegen, Hydratwasser der Kationen und freies Wasser der Lösung, wurden zum Vergleich mit  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  auch die Fraktionierungen der Sauerstoffisotope in wäßrigen Lösungen von  $CuSO_4$  und  $CuCl$  untersucht. Dabei zeigte sich, daß in Bezug auf die Fraktionierung der Sauerstoffisotope ein merklicher Unterschied zwischen  $CuSO_4$ - und  $CuCl_2$ -Lösungen besteht.

Dieses Ergebnis stand im Gegensatz zu Messungen von TAUBE<sup>3</sup>, der durch Äquilibrieren von  $CO_2$  mit einer größeren Anzahl von Elektrolytlösungen gefunden hatte, daß im Rahmen der Meßgenauigkeit die Sauerstoffisotopenverschiebung im Vergleich zu reinem Wasser nur von der Art des Kations abhängt. Da bekannt ist, daß in  $CuCl_2$ -Lösungen schon bei relativ ge-

riger Konzentration Wassermoleküle in der ersten Hydratationschale durch Cl-Ionen als Liganden ersetzt werden, sind diese Lösungen für Untersuchungen der Isotopenfraktionierung in wäßrigen Lösungen starker Elektrolyte nicht geeignet.

In dieser Arbeit wird die Sauerstoffisotopenfraktionierung in wäßrigen Alkalihalogenid-Lösungen untersucht. Da der Einfluß ihrer Ionen auf die Struktur des Wassers schon Gegenstand mehrerer Untersuchungen war, ergeben sich zahlreiche Vergleichsmöglichkeiten zwischen der Isotopenfraktionierung und anderen Meßergebnissen.

Die Untersuchungen erstrecken sich auf die Anionenabhängigkeit und den Lösungsmittelisotopieeffekt bei der Fraktionierung der Sauerstoffisotope zwischen kationischem Hydratwasser und dem übrigen Wasser der Lösung. Für KCl, KBr und KJ wird gezeigt, daß der Einfluß der Anionen in  $H_2O$  gerade noch meßbar ist. In  $D_2O$  ist die Anionenabhängigkeit bei diesen Lösungen wesentlich größer und führt für KCl und KBr zu einer Richtung der  $^{18}O$ -Anreicherung, welche der im Lösungsmittel  $H_2O$  entgegengesetzt ist. Es wird außerdem über die Sauerstoffisotopenfraktionierung in LiCl-, NaCl- und CsCl-Lösungen mit  $D_2O$  als Lösungsmittel berichtet. Auch der Vergleich dieser Ergebnisse mit den bereits vorliegenden Messungen dieser Salze in  $H_2O$ <sup>3</sup> zeigt einen beachtlichen Lösungsmittelisotopieeffekt, der durch den Einfluß der Anionen auf die Struktur des „freien“ Wassers erklärt wird.

Sonderdruckanforderungen an Dr. K. HEINZINGER, Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut)  
D-6500 Mainz, Saarstr. 23.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Tab. 1. Lösungsmittelisotopieeffekte bei der Steigung  $\delta/m$  der Ausgleichsgeraden (Abb. 1 und 2) und den Trennfaktoren  $\bar{\alpha}_{\text{HW-FW}}$ . Die mit <sup>a</sup> bezeichneten Werte sind der Arbeit von TAUBE<sup>3</sup> entnommen (HW Hydratwasser der Kationen, FW freies Wasser.)

	$\text{H}_2\text{O}$		$\text{D}_2\text{O}$	
	$\delta/m$	$\bar{\alpha}_{\text{HW-FW}}$	$\delta/m$	$\bar{\alpha}_{\text{HW-FW}}$
LiCl	0,218 <sup>a</sup>	1,0030	0,660 $\pm$ 0,033	1,0092 $\pm$ 0,0005
NaCl	0 <sup>a</sup>	1	0 $\pm$ 0,027	1,0000 $\pm$ 0,0004
KCl	-(0,138 $\pm$ 0,006)	0,9981 $\pm$ 0,0001	0,256 $\pm$ 0,050	1,0036 $\pm$ 0,0007
KBr	-(0,171 $\pm$ 0,015)	0,9976 $\pm$ 0,0002	0,113 $\pm$ 0,012	1,0016 $\pm$ 0,0002
KJ	-(0,203 $\pm$ 0,014)	0,9972 $\pm$ 0,0002	-(0,090 $\pm$ 0,017)	0,9987 $\pm$ 0,0002
CsCl	-0,240 <sup>a</sup>	0,9967	-(0,133 $\pm$ 0,012)	0,9982 $\pm$ 0,0002

## 2. Ausführung der Messungen

Das zur Herstellung der Lösungen benutzte  $\text{H}_2\text{O}$  hatte natürliche Isotopenzusammensetzung, beim  $\text{D}_2\text{O}$  war der Deuteriumgehalt nach Angabe der Lieferfirma (ROTH, Karlsruhe) größer als 99,7 %. Das  $\text{D}_2\text{O}$  hatte auch ein um 40 % größeres  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis als Wasser natürlicher Isotopenzusammensetzung. Die zur Herstellung der Lösungen benutzten Salze (Merck, Darmstadt) wurden vor der Verwendung sorgfältig getrocknet. Sowohl die Lösungen als auch das zur Herstellung der Lösungen benutzte  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  wurden in der üblichen Weise durch Schütteln im Thermostaten bei 25 °C mit  $\text{CO}_2$  äquilibriert. Die Zeit, die zur Gleichgewichtseinstellung erforderlich war, hing von der Konzentration ab und betrug zwischen 5 und 50 Stunden. Es zeigte sich, daß für die Lösungen in  $\text{D}_2\text{O}$  in der Regel längere Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung erforderlich war als für Lösungen in  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Sauerstoffisotopenverhältnisse im  $\text{CO}_2$ , das mit den Lösungen äquilibriert war, wurden relativ zum  $\text{CO}_2$ , das mit dem entsprechenden reinen  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{D}_2\text{O}$  äquilibriert war, mit einem Atlas-Massenspektrometer M 86 gemessen.

## 3. Meßergebnisse

In den Abb. 1 und 2 sind die Meßergebnisse dargestellt und die Meßwerte anderer Autoren<sup>3,4</sup> angegeben, soweit sie hier von Interesse sind. In beiden Figuren ist  $\delta$  als Funktion der Elektrolytkonzentration (Mole/1 Wasser) aufgetragen.  $\delta$  ist definiert durch:

$$\delta = (1 - \alpha_{\text{CO}_2^* - \text{CO}_2}) \cdot 10^3.$$

$\alpha_{\text{CO}_2^* - \text{CO}_2}$  ist der Trennfaktor der Sauerstoffisotope zwischen  $\text{CO}_2$ , das mit der Elektrolytlösung ( $\text{CO}_2^*$ ) und mit reinem Wasser ( $\text{CO}_2$ ) äquilibriert ist. In dieser Arbeit bedeutet immer

$$\alpha_{\text{A} - \text{B}} = (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{A}} / (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{B}}.$$

Für jede Lösung wurde  $\delta$  bei drei verschiedenen Konzentrationen gemessen. Die ausgezogenen Geraden wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt. Die Ungenauigkeit der  $\delta$ -Werte für die Einzelmessung beträgt  $\pm 0,2$ . Die Steigungen der Geraden sind in Tab. 1

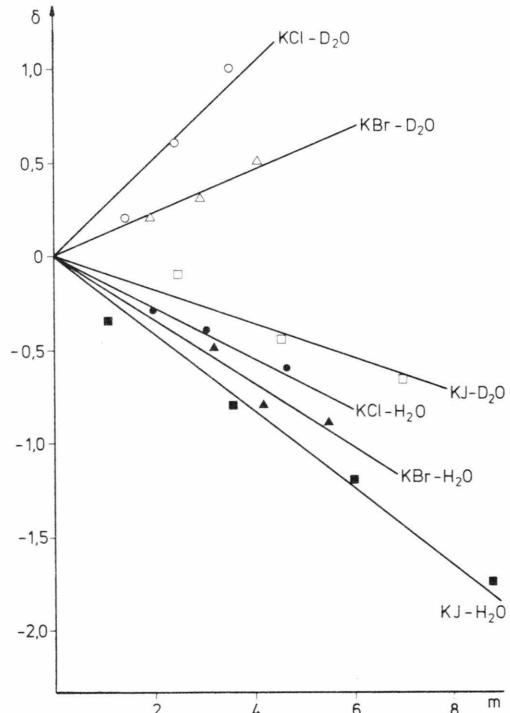


Abb. 1. Die Anionenabhängigkeit der Sauerstoffisotopenfraktionierung bei Lösungen von KCl, KBr und KJ in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$ . ○ ● KCl, △ ▲ KBr, □ ■ KJ. ○ △ □ in  $\text{D}_2\text{O}$ , ● ▲ ■ in  $\text{H}_2\text{O}$ .

zusammengestellt und die aus der Ausgleichsrechnung ermittelten Fehler angegeben.

Abbildung 1 zeigt für  $\text{K}^+$  die Abhängigkeit der Sauerstoffisotopenfraktionierung von den Anionen  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  und  $\text{J}^-$  in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  als Lösungsmittel. Während sich im Falle von  $\text{H}_2\text{O}$  eine Anionenabhängigkeit zeigt, die gerade außerhalb der Fehlergrenzen liegt, ist der Effekt in  $\text{D}_2\text{O}$  wesentlich größer. Für KCl und KBr ergibt sich eine Umkehr des Vorzeichens bei der Steigung.

Abbildung 2 zeigt den Lösungsmittelisotopieeffekt für LiCl, NaCl, KCl und CsCl. Die unterbrochenen Ge-

raden sind der Arbeit von TAUBE<sup>3</sup> entnommen, die strichpunktierter Gerade wurde von ZOFER und GAT<sup>4</sup> gemessen. Beim Übergang von  $H_2O$  zu  $D_2O$  wird bei  $LiCl$  die positive Steigung beachtlich größer. Die negative Steigung wird im Falle von  $CsCl$  dem Betrag nach kleiner. Bei  $KCl$  tritt eine Umkehr des Vorzeichens auf.  $NaCl$  zeigt keinen Lösungsmittelisotopieeffekt.

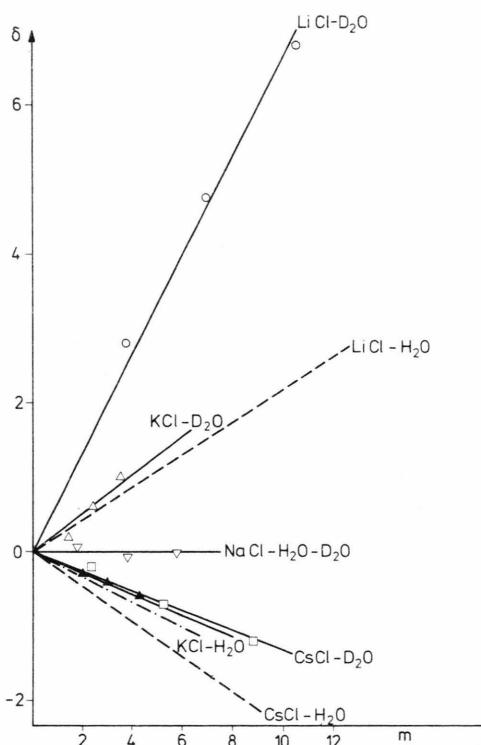


Abb. 2. Der Lösungsmittelisotopieeffekt bei der Fraktionierung der Sauerstoffisotope in wäßrigen Lösungen von  $LiCl$ ,  $NaCl$ ,  $KCl$  und  $CsCl$ .  $\circ$   $LiCl$ ,  $\triangle$   $\blacktriangle$   $KCl$ ,  $\nabla$   $NaCl$ ,  $\square$   $CsCl$ .  $\circ$   $\triangle$   $\nabla$   $\square$  in  $D_2O$ ,  $\blacktriangle$  in  $H_2O$ . — — — nach TAUBE<sup>3</sup>, - - - - - nach ZOFER und GAT<sup>4</sup>.

#### 4. Diskussion

Die vorgeschlagenen Strukturmodelle für wäßrige Elektrolytlösungen haben gemeinsam, daß sie grundsätzlich vier Arten von Wasser unterscheiden: Hydratwasser der Kationen, Hydratwasser der Anionen, eine strukturveränderte zweite Hydrathülle und freies Wasser der Lösung (siehe z.B. BOCKRIS und SALUJA<sup>5</sup>). Auf Grund der unterschiedlichen Bindungsverhältnisse der vier Wasserarten ergibt sich eine Isotopenfraktionierung zwischen ihnen. Die Isotopieeffekte hängen von der Art des Elektrolyten ab. Die Wasserstoffisotopieeffekte werden nach Vorzeichen und Betrag von den Sauerstoffisotopieeffekten verschieden sein, denn Kationen und Anionen beeinflussen die Isotopenfraktionierung der

beiden Elemente unterschiedlich. Auf Grund vereinfachter Annahmen über die Wechselwirkung der Ionen mit den Wassermolekülen der ersten Hydratschale lassen sich qualitative Aussagen über die auftretenden Isotopenfraktionierungen zwischen Hydratwasser und freiem Wasser der Lösung machen.

In Bezug auf die Wasserstoffisotope tritt ein primärer Effekt am Hydratwasser der Anionen auf, denn im Vergleich zum freien Wasser der Lösung wird eine Wasserstoffbrückenbindung durch die Wechselwirkung des H-Atoms mit dem Anion ersetzt. Beim Hydratwasser der Kationen liegt ein sekundärer Wasserstoffisotopieeffekt vor. Die Art der Bindung bleibt erhalten, nur die Stärke ändert sich auf Grund der M-O-Bindung. Das Auftreten einer M-O-Bindung an Stelle zweier Wasserstoffbrücken hat eine Erniedrigung der Vibrationsfrequenz um diese Achse zur Folge (die Rotation des Hydratwassers der Kationen wird für  $Li^+$  nachweislich erleichtert<sup>6</sup>). Es kommt also ein beachtlicher zweiter Wasserstoffisotopieeffekt am Kation hinzu. Deshalb ist zu erwarten, daß die Effekte am Kation und am Anion gleiche Größenordnung haben. Die Ergebnisse der Messungen von GOOGIN und SMITH<sup>7</sup> zeigen entsprechend keine eindeutige Kationen- und Anionenabhängigkeit der Wasserstoffisotopieeffekte. Im folgenden sollen die Wasserstoffisotopieeffekte nicht weiter diskutiert werden. Die Diskussion beschränkt sich im Rahmen dieser Arbeit auf Sauerstoffisotopieeffekte.

Am Hydratwasser der Kationen tritt ein primärer Sauerstoffisotopieeffekt auf. Je ein sekundärer Sauerstoffisotopieeffekt ist beim Hydratwasser der Anionen und in der zweiten strukturveränderten Hydrathülle der Kationen zu erwarten. Aus der schon von TAUBE<sup>3</sup> gefundenen, im Rahmen der Fehlergrenzen linearen Abhängigkeit der  $\delta$ -Werte von der Molalität bis zu Konzentrationen von 14 Mole/l  $H_2O$ , d.h. 4 Mole  $H_2O$  pro Mol Salz, folgt aber, daß die sekundären Sauerstoffisotopieeffekte nicht merklich zur gemessenen Fraktionierung beitragen. In Bezug auf Sauerstoffisotopieeffekte können deshalb das Hydratwasser der Anionen und das Wasser der zweiten Hydrathülle zum freien Wasser gezählt werden. Es sind also nur zwei Arten von Wasser zu unterscheiden, nämlich Hydratwasser der Kationen (HW) und freies Wasser der Lösung (FW). Auf Grund dieser Feststellung ergibt sich mit Hilfe der Massenbilanz:

$$\alpha_{HW-LW} = \frac{55,51}{nm} - \left( \frac{55,51}{nm} - 1 \right) \alpha_{FW-LW} \quad (1)$$

Dabei steht LW für das gesamte Wasser der Lösung.  $n$  ist die Hydrationszahl der Kationen und  $m$  die Molalität. Bezeichnet man den Trennfaktor zwischen reinem Wasser (RW) und freiem Wasser der Lösung bzw. Hydratwasser der Kationen mit  $\alpha_{RW-FW}$  bzw.

$\alpha_{\text{RW}-\text{HW}}$ , dann gilt:

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}^* &= \alpha_{\text{FW}-\text{LW}} \cdot \alpha_{\text{RW}-\text{FW}} \\ &= \alpha_{\text{HW}-\text{LW}} \cdot \alpha_{\text{RW}-\text{HW}}\end{aligned}\quad (2)$$

Mit dieser Beziehung ergibt sich aus Gl. (1) unter Berücksichtigung der Definition für  $\delta$  und der Tatsache, daß für alle  $\alpha$  in dieser Arbeit gilt  $\alpha = 1 \pm x$  mit  $x \ll 1$ :

$$\alpha_{\text{HW}-\text{RW}} = \bar{\alpha}_{\text{HW}-\text{FW}} + \left( \frac{55,51}{nm} - 1 \right) (1 - \alpha_{\text{FW}-\text{RW}}) \quad (3)$$

Dabei ist<sup>2</sup>

$$\bar{\alpha}_{\text{HW}-\text{FW}} = 1 + \frac{55,51}{n} \frac{\delta}{m} \cdot 10^{-3}. \quad (4)$$

$\bar{\alpha}_{\text{HW}-\text{FW}}$  ist der Trennfaktor zwischen Hydratwasser und freiem Wasser der Lösung, wenn  $\alpha_{\text{FW}-\text{RW}} = 1$  ist, d.h. wenn der Bindungszustand des freien Wassers der Lösung gleich dem des reinen Wassers ist.  $\bar{\alpha}_{\text{HW}-\text{FW}}$  kann aus den Steigungen  $\delta/m$  berechnet werden und ist in Tab. 1 angegeben unter der Annahme, daß alle hier untersuchten Kationen die gleiche Hydratationszahl  $n = 4$  haben (siehe z.B. CREEKMORE und REILLY<sup>8</sup>).

Die Trennfaktoren  $\alpha_{\text{FW}-\text{RW}}$  sind nicht bekannt. Sie hängen sowohl von der Konzentration als auch von der Anionenart ab. Für Zimmertemperatur ist mit großer Wahrscheinlichkeit für die meisten Anionen  $(1 - \alpha_{\text{FW}-\text{RW}}) > 0$  und von der Größenordnung 0,001 oder kleiner.  $\alpha_{\text{HW}-\text{RW}} > 1 (< 1)$  bedeutet Anreicherung (Abreicherung) des schweren Sauerstoffisotopes in der Hydrathülle des Kations relativ zum freien Wasser der Lösung.

Die Trennfaktoren  $\alpha_{\text{HW}-\text{RW}}$  sind also ein direktes Maß für die Stärke der M-O-Bindung. Die Sauerstoffisotopieeffekte bieten sich damit als ein quantitativer Test für Potentialflächenberechnungen an wie sie zum Beispiel von ELIEZER und KRINDEL<sup>9</sup> ausgeführt wurden, wenn diese Rechnungen, die zunächst nur für die Gasphase vorliegen, auf Lösungen erweitert worden sind.

Im gleichen Maße wie die Begriffe positive und negative Hydratation die Bindung der Wassermoleküle am Ion relativ zum Bindungszustand im freien Wasser der Lösung beschreiben, sind die Trennfaktoren  $\alpha_{\text{HW}-\text{RW}}$  ein quantitatives Maß für den relativen Bindungszustand. Einer positiven (negativen) Hydratation entspricht  $\alpha_{\text{HW}-\text{RW}} > 1 (< 1)$ . Die Sauerstoffisotopieeffekte erlauben allerdings nur Aussagen über die Kationenhydratation. Das für  $\text{H}_2\text{O}$  als Lösungsmittel sich Übereinstimmung mit SAMOLOV<sup>10</sup> ergibt, der Energiedifferenzen und Verweilzeitunterschiede zwischen Hydratwasser und freiem Wasser der Lösung zur Unterscheidung zwischen positiver und negativer Hydratation benutzt, deutet darauf hin, daß der zweite Summand in Gl. (3) klein ist gegenüber  $\bar{\alpha}_{\text{HW}-\text{FW}}$ . Für  $\text{Li}^+$  ist  $\bar{\alpha}_{\text{HW}-\text{FW}} > 1$  und entsprechend  $\Delta E > 0$  und

$t_i/t > 1$ , für  $\text{K}^+$  und  $\text{Cs}^+$  ist  $\bar{\alpha}_{\text{HW}-\text{FW}} < 1$  und entsprechend  $\Delta E < 0$  und  $t_i/t < 1$ . Im Falle von  $\text{Na}^+$  ergeben die Sauerstoffisotopieeffektmessungen im Rahmen der Fehlergrenzen weder positive noch negative Hydratation ( $\bar{\alpha}_{\text{HW}-\text{FW}} = 1$ ), während Samoilov eine geringe positive Hydratation findet. Dieser Unterschied könnte einen Hinweis geben auf die Größe von  $\alpha_{\text{FW}-\text{RW}}$ .

Die im Rahmen dieser Arbeit ausgeführten Messungen des Lösungsmittelisotopieeffektes in bezug auf die Anionenabhängigkeit der Sauerstoffisotopenfraktionierung in Lösungen von  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$  und  $\text{KJ}$  führen zu dem interessanten Schluß, daß die Kaliumionen, die in  $\text{H}_2\text{O}$  unter der Voraussetzung, daß  $1 - \alpha_{\text{FW}-\text{RW}}$  hinreichend klein ist, eine negative Hydratation zeigen, im Falle von  $\text{KCl}$ - und  $\text{KBr}$ -Lösungen in  $\text{D}_2\text{O}$  positiv hydratisiert sind, denn erst recht in  $\text{D}_2\text{O}$  ist zu erwarten, daß  $\alpha_{\text{FW}-\text{RW}} > 1$  ist. Für  $\text{KJ}$ -Lösungen ergibt sich ebenfalls eine Verschiebung, aber auch in  $\text{D}_2\text{O}$  bleibt  $\bar{\alpha}_{\text{HW}-\text{FW}} < 1$ . Ob auch für  $\text{KJ}$   $\alpha_{\text{HW}-\text{RW}} > 1$  wird, hängt von  $\alpha_{\text{FW}-\text{RW}}$  ab. Da die gemessenen Trennfaktoren die Fraktionierung der Sauerstoffisotope zwischen dem Hydratwasser der Kationen und dem freien Wasser der Lösung beschreiben, muß diese starke Anionenabhängigkeit in  $\text{D}_2\text{O}$  die Folge einer Änderung der Bindungsverhältnisse im freien Wasser sein; denn der Bindungszustand am Kation wird sich durch Anionenaustausch nicht wesentlich ändern. Diese Schlußfolgerung ist in Übereinstimmung mit den ramanspektroskopischen Untersuchungen von WALRAFEN<sup>11</sup>, die zeigen, daß  $\text{Cl}^-$  und  $\text{Br}^-$  einen starken Einfluß auf die Wasserstruktur haben. Der Befund, daß der Lösungsmittelisotopieeffekt kleiner wird in der Reihenfolge  $\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{J}^-$ , stimmt überein mit den Ergebnissen von SAFFORD, LEUNG, NAUMANN und SCHAFFER<sup>12</sup>, die mit Hilfe der inelastischen Neutronenstreuung gezeigt haben, daß in der Reihenfolge  $\text{KCl}, \text{KBr}, \text{KJ}$  der Einfluß dieser Salze auf die zwischenmolekularen Schwingungen im Wasser abnimmt.

Die Anionenabhängigkeit der Sauerstoffisotopenfraktionierung ist in  $\text{D}_2\text{O}$  wesentlich größer als in  $\text{H}_2\text{O}$ . Der Grund dafür ist die stärker ausgeprägte Struktur des  $\text{D}_2\text{O}$  im Vergleich zum  $\text{H}_2\text{O}$  bei gleicher Temperatur. Das zeigt sich unter anderem ganz deutlich im Trennfaktor der Sauerstoffisotope zwischen  $\text{CO}_2$  und Wasser. Folgende Ergebnisse wurden bei 25 °C gefunden:

$$\alpha_{\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}} = 1,0407^{13} \quad \text{und} \quad \alpha_{\text{CO}_2-\text{D}_2\text{O}} = 1,0256^{14}.$$

Die Anreicherung des schweren Sauerstoffisotopes im  $\text{CO}_2$  ist bei  $\text{D}_2\text{O}$  wesentlich geringer als bei  $\text{H}_2\text{O}$ . Auf Grund der stärkeren Struktur des  $\text{D}_2\text{O}$  ist der strukturbrechende Einfluß der Anionen und damit die Anionenabhängigkeit der Isotopenfraktionierung in  $\text{D}_2\text{O}$  größer als in  $\text{H}_2\text{O}$ . Dieser stärker strukturbrechende Effekt der Ionen in  $\text{D}_2\text{O}$  macht sich nach KRISHNAN und FRIEDMAN<sup>15</sup> auch im Unterschied der Lösungsenthalpien zwischen  $\text{D}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  bemerkbar.

Die geringe Anionenabhängigkeit der Sauerstoffisotopieeffekte in  $H_2O$  kann verstanden werden, wenn in Betracht gezogen wird, daß bei  $25^\circ C$  und den hohen für die Versuche notwendigen Elektrolytkonzentrationen die Wasserstruktur schon so stark verändert ist, daß die Anionenart keine Rolle spielt. Da eine Messung bei wesentlich niedrigeren Konzentrationen wegen der relativ hohen Fehler nicht sinnvoll erscheint, könnte eine Messung der Temperaturabhängigkeit weitere Informationen liefern. Die Messungen der Lösungsmittelisotopieeffekte bei den Dampfdrucken wäßriger Alkali-chloridlösungen<sup>16</sup> ergeben, daß mit zunehmender Temperatur die Konzentrationsabhängigkeit stark abnimmt.

Die Sauerstoffisotopenfraktionierung in Alkali-chloridlösungen zeigt mit Ausnahme von  $NaCl$  einen größeren Trennfaktor  $\bar{\alpha}_{HW-FW}$  in  $D_2O$  als in  $H_2O$ . Bei  $NaCl$  tritt weder in  $H_2O$  noch in  $D_2O$  eine Fraktionierung auf.

Die Größe des Lösungsmittelisotopieeffektes und das Fehlen eines Effektes bei  $NaCl$  ist nur zum Teil durch den Einfluß der  $Cl^-$ -Ionen auf die Struktur des freien Wassers der Lösung erklärbar. Auch das Sauerstoffisotopenverhältnis des Hydratwassers der Kationen muß sich beim Übergang von  $H_2O$  zu  $D_2O$  ändern. Es lassen sich nur Vermutungen darüber anstellen, was die Ursache für merkliche Veränderungen sein könnte. Die Stärke der M-O-Bindung könnte sowohl durch einen bekannten geringen Unterschied im Dipolmoment zwischen  $H_2O$  und  $D_2O$ , als auch durch eine unterschiedliche Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Hydratwasser der Kationen und den Wassermolekülen der zweiten Hydrathülle beeinflußt werden. Außerdem ist ein Effekt bei den Librationsschwingungen zu erwarten. Die intramolekularen Schwingungen der Hydratwassermoleküle am Kation scheinen nach den ramanspektroskopischen Untersuchungen von

WESTON<sup>17</sup> keinen Beitrag zum Lösungsmittelisotopieeffekt zu liefern.

Ein besseres Verständnis der Lösungsmittelisotopieeffekte wäre durch eine Vergrößerung der Meßgenauigkeit zu erreichen, weil dann auch bei geringen Konzentrationen eindeutige Aussagen gemacht werden könnten. Außerdem sollte, wie bereits oben erwähnt, die Messung der Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffisotopenfraktionierung weitere Aufschlüsse geben.

Herrn Prof. Dr. A. KLEMM sind wir für nützliche Diskussionen zu Dank verpflichtet. Wir danken Herrn G. JOSTEN für seine Hilfe bei den Messungen.

- <sup>1</sup> K. HEINZINGER, Z. Naturforsch. **24a**, 1502 [1969].
- <sup>2</sup> B. MAIWALD u. K. HEINZINGER, Z. Naturforsch. **27a**, 819 [1972].
- <sup>3</sup> H. TAUBE, J. Phys. Chem. **58**, 523 [1954].
- <sup>4</sup> Z. SOFER u. J. R. GAT, Earth Planet. Sci. Letters **15**, 232 [1972].
- <sup>5</sup> J. O'M. BOCKRIS u. P.P.S. SALUJA, J. Phys. Chem. **76**, 2298 [1972].
- <sup>6</sup> H. G. HERTZ, R. TUTSCH u. H. VERSMOLD, Ber. Bunsenges. **75**, 1177 [1971].
- <sup>7</sup> J. M. GOOGIN u. H. A. SMITH, J. Phys. Chem. **61**, 345 [1957].
- <sup>8</sup> R. W. CREEKMORE u. C. N. REILLY, J. Phys. Chem. **73**, 1563 [1969].
- <sup>9</sup> I. ELIEZER u. P. KRINDEL, J. Chem. Phys. **57**, 1884 [1972].
- <sup>10</sup> O. YA. SAMOILOV, in "Water and Aqueous Solutions" R. A. Horne (ed.) Wiley, New York 1972, S. 597.
- <sup>11</sup> G. E. WALRAFEN, J. Chem. Phys. **52**, 4176 [1970].
- <sup>12</sup> G. J. SAFFORD, P. S. LEUNG, A. W. NAUMANN u. P. C. SCHAFER, J. Chem. Phys. **50**, 4444 [1969].
- <sup>13</sup> J. R. O'NEIL u. L. H. ADAMI, J. Phys. Chem. **73**, 1553 [1969].
- <sup>14</sup> D. STACHEWSKI, Ber. Bunsenges. **68**, 454 [1964].
- <sup>15</sup> C. V. KRISHNAN u. H. L. FRIEDMAN, J. Phys. Chem. **74**, 2356 [1970].
- <sup>16</sup> J. PUPEZIN, G. JAKLI, G. JANCZO u. W. A. VAN HOOK, J. Phys. Chem. **76**, 743 [1972].
- <sup>17</sup> R. E. WESTON JR., Spectrochim. Acta. **18**, 1257 [1962].