

Isotopenanreicherung durch Austauschreaktionen*

Von KLAUS CLUSIUS

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich

1. Isotope Gleichgewichte und Nullpunktsenergie

1. Die Entwicklung der chemischen Austauschverfahren zur Anreicherung von Isotopen ist eine unmittelbare Folge der Entdeckung des schweren Wasserstoffs. Sobald dieses Element in größerer Menge zur Verfügung stand, stellten verschiedene Forscher fest, daß die chemischen Gleichgewichte beim schweren Wasserstoff etwas anders als beim leichten liegen. Diese Tatsache brachte eine enorme Ausweitung der experimentellen physikalisch-chemischen Möglichkeiten mit sich, sobald sie bis zur letzten Konsequenz verfolgt wurde.

Die Unterschiede im chemischen Verhalten der beiden Wasserstoffisotope zeigen, wie tief die Gesetze der Quantenlehre auch in die Chemie eingreifen, in der sie nicht so offen zutage treten wie in der Atomphysik. Früher interessierten sich die reinen Chemiker für die Isotopie nur im Hinblick auf den atomtheoretischen Hintergrund dieser Erscheinung. Sie nahmen gestützt auf eine mehr als hundertjährige Erfahrung ohne weiteres an, daß die Unterscheidung getrennter Isotope keine neuen chemischen Einsichten vermitteln kann. Diese Ansicht schien durchaus gut fundiert zu sein, da die Elektronenhüllen, durch die das chemische Verhalten bestimmt wird, bei zwei Isotopen identisch und diese selbst damit chemisch ununterscheidbar sein sollten. So erblickte man in der Isotopenchemie eine bloße Wiederholung längst bekannter chemischer Reaktionen, die wenig Verlockendes zu bieten vermochte. Diese Situation hat sich heute gründlich gewandelt und in Zukunft wird manche Versuchsmethodik unserer Laboratorien in dem Maße umgewandelt werden, wie getrennte Isotope erhältlich sind.

Zunächst müssen wir uns klarmachen, zu welchen Folgerungen die klassische Annahme der chemischen Identität beim leichten und schweren Wasserstoff führt. Es handle sich dabei um den einfachsten denkbaren Fall, nämlich:



Wir wollen die Komponenten dieses Gleichgewichts durch ein Gedankenexperiment aufbauen. Dazu nehmen wir einen Kasten, der gleich viel H- und D-Atome enthält. Greifen wir jetzt irgendein Atom

heraus, so ist die Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{2}$, daß wir z. B. gerade ein H-Atom bekommen. Da die Zahl der Atome ungeheuer groß ist, bleibt die Wahrscheinlichkeit bei der Entnahme eines oder weniger Atome ungeändert, so daß wir beim zweiten Griff wieder mit der Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{2}$ ein H- oder ein D-Atom erhalten. Fügen wir dieses zu dem zuerst ergriffenen H-Atom hinzu, so entsteht mit der Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$ eine H_2 -Molekel und mit derselben Wahrscheinlichkeit von $\frac{1}{4}$ eine HD-Molekel. Ergreifen wir jedoch zuerst ein D-Atom, so ist die Wahrscheinlichkeit zur Bildung einer D_2 -Molekel $\frac{1}{4}$ und die zur Bildung einer DH-Molekel auch wieder $\frac{1}{4}$. Eine DH-Molekel ist aber mit einer HD-Molekel identisch. Demnach ist die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von H_2 und D_2 je $\frac{1}{4}$, die zur Bildung von HD aber doppelt so groß: $\frac{1}{4} + \frac{1}{4} = \frac{1}{2}$, da die Mischmolekel auf zwei verschiedenen Wegen erhalten werden kann.

Bildet man nach diesem Schema molekulare aus atomarem Wasserstoff, so sollte sich das entstehende Gemisch genau aus 25 % H_2 , 50 % HD und 25 % D_2 zusammensetzen. Ein solches Verhalten, d. h. regellose statistische Verteilung der Atome in den Molekeln, wird beobachtet, wenn die Massenwirkungskonstante K für das Gleichgewicht der drei molekularen Wasserstoffsorten

$$\frac{[\text{HD}]^2}{[\text{H}_2][\text{D}_2]} = K \quad (2)$$

gerade den Wert 4 hat. Nach dieser Vorstellung muß K außerdem temperaturunabhängig sein. Wegen des Zusammenhangs der Gleichgewichtskonstanten mit der VAN'T HOFFschen Reaktionsisochore

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{W_p}{RT^2} \quad (3)$$

sollte unter diesen Umständen die Reaktion (1) ohne Wärmetönung ablaufen.

2. In Wirklichkeit tritt jedoch auf der rechten Seite von Gleichung (1) eine geringe Wärmetönung von 155 cal auf. Daraus ergibt sich eine entsprechende Temperaturabhängigkeit von K , die in Abb. 1 angegeben ist. Mit sinkender Temperatur nimmt K immer kleinere Werte an, was nach Gleichung (2) bedeutet, daß dabei immer mehr HD verschwindet, daß also das Gleichgewicht (1) immer weiter nach der rechten Seite verschoben wird. Diese Verhält-

* Nach einem am 13. Mai 1948 vor der Basler Chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrag.

nisse sind im oberen Teil von Abb. 1 angegeben, der das Schrumpfen der HD-Fläche bei tiefen Temperaturen zeigt. Die klassische Wahrscheinlichkeitsbetrachtung, von der wir ausgegangen sind, erweist sich als ein Grenzfall und gilt offensichtlich um so besser, zu je höheren Temperaturen man geht.

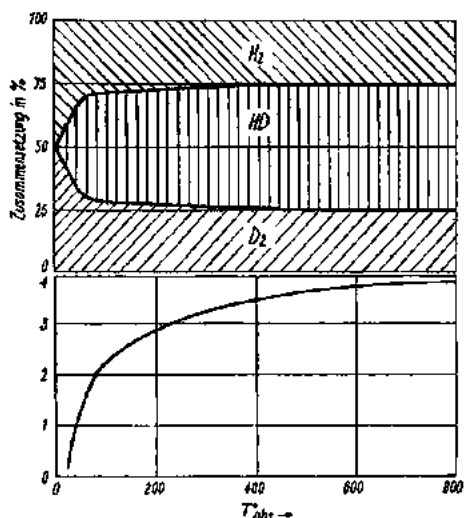


Abb. 1. Unten: Temperaturverlauf der Massenwirkungskonstanten K für das Gleichgewicht $2\text{HD} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{D}_2 + 155 \text{ cal}$. Oben: Zusammensetzung eines aus 50 % leichtem und 50 % schwerem Wasserstoff bestehenden Gemisches im Gleichgewicht

Die Wärmetönung in Gleichung (1) hat ihren Ursprung in einem typischen Quanteneffekt, der «Nullpunktsenergie».¹ Diese eigentümliche Größe ist gewissermaßen eine Folge der HEISENBERGSchen Ungenauigkeitsrelation, nach der sich Ort und Impuls eines Teilchens nicht mit beliebiger Schärfe festlegen lassen. Da nun die Schwingungsenergie eines zweiatomigen Gases, wie des Wasserstoffs, quantisiert ist und in ganzzahlige Werte von $h\nu$ zerfällt, verlangt diese Vorstellung, daß ein gewisser Energiebetrag auch bei den tiefsten Temperaturen der Molekel verbleibt. Andernfalls wären Ort und Impuls der beiden Atome in der Molekel genau bestimmt, im Widerspruch zu der Ungenauigkeitsbeziehung. Diese Nullpunktsenergie beläuft sich bei den drei Wasserstoffmolekeln auf:

H_2 : 6183,5 cal, HD: 5366,4 cal und D_2 : 4394,5 cal.

Die Bilanz an Nullpunktsenergie in Gleichung (1) von linker und rechter Seite

$2\text{HD} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{D}_2 + 155 \text{ cal} \quad (1a)$
 $2 \cdot 5366,4 \text{ cal} = 6183,5 \text{ cal} + 4394,5 \text{ cal} + \text{Wärmetönung}$
 ist also nur gewahrt, wenn beim Übergang zweier Mischmolekeln in die Reinisotope noch eine Wärmetönung von 155 cal auftritt.

¹ Näheres über Nullpunktsenergie siehe im Sammelreferat K. CLUSIUS, Die Chemie, Angew. Chem. (Neue Folge) 56, 241 (1943).

Dieser Befund darf dahin verallgemeinert werden, daß die Wärmetönung isotoper Austauschreaktionen stets in erster Linie durch die Differenz der Nullpunktsenergien der Reaktionsteilnehmer bestimmt wird. Aus den bandenspektroskopisch ermittelten Potentialkurven läßt sich die Nullpunktsenergie durch den Ausdruck

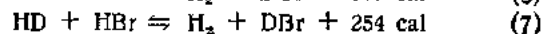
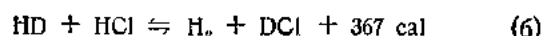
$$E_0 = N_1 h c \left(\frac{\omega_e}{2} - \frac{x\omega_e}{4} \right) \quad (4)$$

berechnen, wobei neben LOSCHMIDTScher Zahl N_1 , dem PLANCKschen Wirkungsquantum h und der Lichtgeschwindigkeit c noch die Wellenzahl ω_e der Schwingungsbande und ihre Anharmonizitätskorrektur x auftreten. Glücklicherweise kann man die optischen Messungen in zahlreichen Fällen mit außerordentlicher Genauigkeit durchführen, was höchst notwendig ist, da sich die Wärmetönung der Austauschreaktion

$$W_p = 2E_{0,\text{HD}} - E_{0,\text{H}_2} - E_{0,\text{D}_2} \quad (5)$$

als Differenz großer Zahlen ergibt. Im vorliegenden Beispiel macht die Wärmetönung nur 1½ % der auf jeder Seite auftretenden Nullpunktsenergien aus.

3. Von derartigen Gleichgewichten sind schon allein bei den Wasserstoffisotopen zahllose Beispiele denkbar. Nur ein kleiner Teil von ihnen ist gemessen und durchgerechnet worden. Aus der großen Menge der Möglichkeiten sei noch ein spezieller Typ herausgegriffen:



Der Verlauf der dazugehörigen Massenwirkungskonstanten und ihre Abweichung vom klassischen Wert 2 ist aus Abb. 2 ersichtlich². In ihr ist zudem eine für die Isotopenforschung wichtige Größe eingetragen, der sogenannte Trennfaktor, der durch

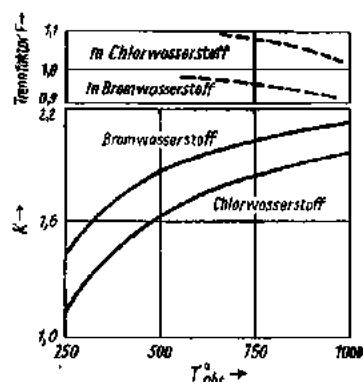


Abb. 2. Unten: Temperaturverlauf der Massenwirkungskonstanten K für das Gleichgewicht $\text{HD} + \text{HHal} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{DHal}$. Oben: Verlauf des Trennfaktors

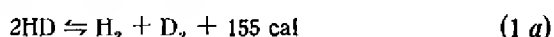
$$F = \frac{(\text{D})/(\text{H}) \text{ im Halogenwasserstoff}}{(\text{D})/(\text{H}) \text{ im Wasserstoff}}$$

² K. WIRTZ, Z. physik. Chem. (B) 31, 309 (1936).

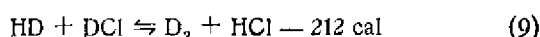
$$F = \frac{\left(\frac{[D]}{[H]}\right)_{\text{im Halogenwasserstoff}}}{\left(\frac{[D]}{[H]}\right)_{\text{im Wasserstoff}}} \quad (8)$$

definiert ist und die Verteilung der Isotope in chemisch unterschiedlichen Molekelsorten beschreibt. Man erkennt, daß relativ mehr Deuterium im Chlorwasserstoff angetroffen wird, da hier $F > 1$ ist. Beim Bromwasserstoff ist das Umgekehrte der Fall, hier findet man das Deuterium bevorzugt im Wasserstoffgas, $F < 1$. Klassisch sollte F temperaturunabhängig sein und genau den Wert 1 besitzen.

Die Anstanschgleichgewichte (6) und (7) stellen bereits einen komplizierteren Typ als (1) dar. Vor allem können sie *in praxi* niemals allein auftreten. Denn gleichzeitig laufen etwa beim Chlorwasserstoff noch die Umsetzungen



und



ab, deren Gleichgewichtskonstanten von den sich einstellenden Endkonzentrationen mitbefriedigt werden müssen. Die Gleichungen sind miteinander gekoppelt, da sich Gleichung (1a) durch Addition aus (6) und (9) ergibt. Daher gilt wegen

$$\frac{[\text{HD}][\text{HCl}]}{[\text{H}_2][\text{DCI}]} = K_6 \quad \text{und} \quad \frac{[\text{HD}][\text{DCI}]}{[\text{D}_2][\text{HCl}]} = K_9$$

auch

$$\frac{[\text{HD}]^2}{[\text{H}_2][\text{D}_2]} = K = K_6 K_9.$$

In der «klassischen» Chemie muß man für (6) und (9) gleiche Massenwirkungskonstanten annehmen, so daß $K_6 = K_9$ wäre, woraus wegen $K = 4$ der oben genannte «klassische» Wert 2 für jede dieser Konstanten folgt.

4. Die Abweichung des Trennfaktors vom Wert 1 gibt einen ersten Anhaltspunkt dafür, daß derartige Gleichgewichte zu einer präparativen Verschiebung des natürlichen Häufigkeitsverhältnisses von Isotopen dienen können. Von größtem Interesse mußte diese Möglichkeit werden, falls ein merklicher Effekt auch bei schwereren Elementen vorhanden war. Hier zeigte sich die heuristische Kraft der Theorie in vollem Glanz. Gestattete sie doch UREY, die Größe der Verschiebungen zunächst ohne Experimente abzuschätzen. Er fand, daß bei den Isotopen leichter Elemente, wie dem Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel usw., kleine, mit modernen Hilfsmitteln nachweisbare Effekte zu erwarten sind³. Diese Feststellung führte zu einem neuartigen Verfahren zur Anreicherung von Isotopen, bei dem die winzigen Unterschiede in der Lage chemischer Gleichgewichte zu großen, praktisch bedeutungsvollen Wirkungen

verstärkt werden. Das Verfahren ist allerdings auf wenige Elemente beschränkt. Doch befinden sich darunter die eben genannten wichtigen Grundstoffe, die für die organisch-chemische und biologische Forschung von zentraler Bedeutung sind.

2. Statistische Berechnung isotoper Gleichgewichte

1. Bevor wir auf die technische Durchführung des Verfahrens eingehen, ist eine Ergänzung unserer theoretischen Vorbemerkungen am Platze. Dabei werden wir uns freilich mit der Angabe der notwendigen Gleichungen ohne Beweis begnügen. Die Gleichgewichtskonstante K einer Gas-Reaktion



$$K = \frac{f_A^a f_B^b}{f_M^m f_N^n} \quad (11)$$

wird durch die Verteilungsfunktion

$$f = M^{1/2} T^{3/2} Q \frac{(2\pi)^{3/2} k^{3/2}}{h^3 N^{3/2}} \quad (12)$$

bestimmt. Alle Buchstaben haben ihre gewöhnliche Bedeutung. Q bezeichnet die sogenannte Zustandssumme

$$Q = \sum_{v,j} p_{j,v} e^{-\frac{E(j,v)}{kT}}, \quad (13)$$

wobei p_j das Gewicht des einzelnen Zustands und $E(j, v)$ die in der Rotation und Schwingung der Molekel gespeicherten Energien sind. Benutzt man für höhere Temperaturen, bei denen allein chemische Gleichgewichte sich einstellen, die von MULHOLLAND angegebenen Näherungen, so wird die Zustandssumme für zweiatomige Molekeln:

$$Q = \frac{8\pi^2 J k T}{\sigma h^2} e^{-\frac{\Theta}{2T} + \frac{h^2}{32\pi^2 J k T}} \quad (13a)$$

und für mehratomige, nichtlineare Molekeln

$$Q = \frac{8\pi^2 (8\pi^3 J_1 J_2 J_3)^{1/2} (kT)^{3/2}}{\sigma h^3} \prod_i \frac{e^{-\frac{\Theta_i}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\Theta_i}{T}}} \quad (13b)$$

Hier bedeuten J das Trägheitsmoment der zweiatomigen und J_1, J_2, J_3 die drei Hauptträgheitsmomente der mehratomigen Molekel. Die Θ_i -Werte stellen die charakteristischen Temperaturen $hc\omega_i/k$ der Schwingungsfrequenzen mit den Wellenzahlen ω_i dar und σ ist die Symmetriezahl der Molekel. Sie berücksichtigt die Zahl der räumlichen Lagen bei Drehoperationen, die für die Molekel identische Situationen herbeiführen; so ist z. B. $\sigma = 1$ für HD, $\sigma = 2$ für H_2 , $\sigma = 12$ für $^{13}\text{CH}_4$ usw.

Bei diesen Gleichungen steckt die Nullpunktsenergie, die wir uns oben veranschaulicht hatten, in den Termen mit den Θ_i -Werten, durch deren Größe sie letzten Endes bedingt wird.

³ H. C. UREY und L. GREIFF, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 321 (1935); s. a. später J. BIGEISEN und M. GOEPPERT-MAYER, J. Chem. Physics **15**, 261 (1947).

Tab. 1. Isotope Austauschreaktionen¹

	Trennfaktor	Bemerkungen für die praktische Verwendung bei Zimmertemperatur
$\text{S}^{32}\text{O}_2 + 2\text{H}_2^{16}\text{O}_{\text{II}} \rightleftharpoons \text{S}^{32}\text{O}_2 + 2\text{H}_2^{16}\text{O}_{\text{II}}$	theor. 1,014	Experimentell nicht genau untersucht
$\text{C}^{16}\text{O}_2 + 2\text{H}_2^{16}\text{O}_{\text{II}} \rightleftharpoons \text{C}^{16}\text{O}_2 + 2\text{H}_2^{16}\text{O}_{\text{II}}$	„ 1,039	Nicht untersucht, müßte mit Kohlensäure-anhydrase katalysiert werden
$\text{C}^{13}\text{C} + \text{H}_2^{16}\text{O}_{\text{II}} \rightleftharpoons \text{C}^{16}\text{O} + \text{H}_2^{16}\text{C}_{\text{II}}$	„ 1,028	Katalyse wohl durch Kupfersalze möglich
$^{18}\text{O}_2 + 2\text{H}_2^{16}\text{O}_{\text{II}} \rightleftharpoons ^{16}\text{O}_2 + 2\text{H}_2^{18}\text{O}_{\text{II}}$	„ 1,006	Katalyse vielleicht durch Platin möglich; sollte dann in Kombination mit Elektrolyse verwendbar sein
$2\text{C}^{13}\text{O} + ^{16}\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{C}^{16}\text{O} + ^{18}\text{O}_2$	„ 1,022	Kein Katalysator ohne Nebenreaktionen bekannt
$^{13}\text{CO} + ^{13}\text{CO}_2 \rightleftharpoons ^{13}\text{CO} + ^{13}\text{CO}_2$	„ 1,086	Kein Katalysator bekannt; Störungen durch C-Abscheidung?
$^{15}\text{N}_2 + 2^{14}\text{NO} \rightleftharpoons ^{14}\text{N}_2 + 2^{15}\text{NO}$	„ 1,015	Kein Katalysator bekannt
$^{14}\text{NH}_3 + ^{15}\text{NH}_4^{\text{II}} \rightleftharpoons ^{14}\text{NH}_3 + ^{15}\text{NH}_4^{\text{II}}$	beob. 1,023	Ausgezeichnet geeignet zur Anreicherung von ^{15}N in konzentrierten Ammoniumsalzlösungen ²
$\text{HC}^{14}\text{N} + \text{C}^{15}\text{N}_{\text{II}}^{\text{II}} \rightleftharpoons \text{HC}^{15}\text{N} + \text{C}^{14}\text{N}_{\text{II}}^{\text{II}}$	beob. 1,003	Keine Anwendung, da NH_3 -Austausch frequenter
$\text{H}^{13}\text{CN} + ^{15}\text{CN}_{\text{II}}^{\text{II}} \rightleftharpoons \text{H}^{15}\text{CN} + ^{13}\text{CN}_{\text{II}}^{\text{II}}$	beob. 0,987 anstatt 0,974 berechnet	} Geeignet zur Gewinnung von ^{13}C aus Blausäure und Natriumcyanidlösungen ³
$^{32}\text{SO}_2 + \text{H}^{34}\text{SO}_3^{\text{II}} \rightleftharpoons ^{34}\text{SO}_2 + \text{H}^{32}\text{SO}_3^{\text{II}}$	beob. 1,012	
$\text{H}_2 + \text{HDO} \rightleftharpoons \text{HD} + \text{H}_2\text{O}$	bei 353°: heob. 2,771 bei 473°: heob. 1,981	Wichtig zur D_2O -Gewinnung; katalysierbar durch Platin oder Nickel ⁴

Benutzt man das angegebene Gleichungssystem und den Ausdruck (8) für den Trennfaktor, so darf man gewöhnlich voraussetzen, daß innerhalb einer chemischen Verbindung, z. B. Na_2CO_3 , zwei betrachtete Isotope ^{16}O und ^{18}O statistisch verteilt sind. Ist also der Molenbruch γ an ^{18}O vorhanden, so ist $1 - \gamma$ der Molenbruch von ^{16}O und die Konzentration im Carbonat ist nach $(\gamma + [1 - \gamma])^2$ durch die Proportionen

$$\begin{aligned} \text{C}^{16}\text{O}_2 &: \text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O} : \text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O} : \text{C}^{18}\text{O}_2 \\ \gamma^2 &: 2\gamma(1-\gamma) : 2\gamma(1-\gamma) : (1-\gamma)^2 \end{aligned}$$

gegeben. Diese Annahme ist zur Beurteilung von Anreicherungsverhältnissen eine gute Näherung.

² ^{15}N -Anreicherung: H. C. UREY, J. R. HUFFMANN, H. C. THONE und M. FOX, J. Chem. Physics 5, 856 (1937); H. C. THONE und H. C. UREY, J. Chem. Physics 7, 34 (1939); K. CRUSIUS und F. W. BECKER, Z. physik. Chem. 193, 64 (1943); F. W. BECKER und H. BAUMGÄRTEL, Z. Naturf. 1, 514 (1946).

³ ^{13}C -Anreicherung: C. A. HUTCHINSON, D. W. STEWART und H. C. UREY, J. Chem. Physics 8, 532 (1940).

⁴ ^{34}S -Anreicherung im offenen System: D. W. STEWART und K. COHEN, J. Chem. Physics 8, 504 (1940); im geschlossenen System: K. CRUSIUS und H. HAIMPEL, Z. Naturf. 3a, 611 (1948).

⁵ H. E. SÖPSS, Z. Naturf. 4a, 328 (1948).

In vielen Fällen läßt sich auf dem skizzierten Wege das Isotopengleichgewicht für gasförmige Systeme berechnen. Eine Auswahl bietet Tab. 1, in die außerdem noch praktisch erprobte Reaktionen aufgenommen sind. Zieht man auch flüssige Systeme heran, so kommt nicht viel mehr als eine Abschätzung heraus, da sich die Verzerrungen der Eigenfrequenzen durch Solvationskräfte und die «effektiven» Massen der Moleküle nicht von vornherein exakt angehen lassen. Dieser Umstand engt den Wert der theoretischen Vorhersage für das Austauschverfahren, bei dem aus sekundären Gründen vorzugsweise Gleichgewichte zwischen gasförmigen und flüssigen Reaktionsteilnehmern benutzt werden, etwas ein.

3. Technische Gesichtspunkte für das Austauschverfahren

1. Über die Brauchbarkeit eines bestimmten Gleichgewichts entscheidet also letzten Endes das Experiment. Dies ist noch aus einem weiteren Grund der Fall. Die eleganteste Reaktion und der größte Trennfaktor sind bedeutungslos, wenn sich das

Gleichgewicht zu langsam einstellt. Die Geschwindigkeitsfunktion ist ein Charakteristikum der speziell gewählten Reaktion und der Arbeitstemperatur. Prinzipiell ist es ungünstig, daß der Einfluß der Nullpunktsenergie auf die Abweichung des Trennfaktors vom klassischen Wert 1 gerade bei tiefer Temperatur am meisten hervortritt, bei der andererseits die Reaktionsgeschwindigkeit allgemein viel geringer ist als bei hoher. Man wird also manche an sich günstigen Gleichgewichte wegen mangelnder Reaktionsgeschwindigkeit gar nicht oder doch nur unvollständig ausnutzen können. So wurden anfänglich große Hoffnungen auf die technisch bequem beherrschbare Reaktion zwischen Kohlendioxyd und Bicarbonation gesetzt. Doch kommen gerade diese Gleichgewichte in großem Maßstabe praktisch nicht in Frage, da die Anhydratisierung der Kohlensäure in wässriger Lösung nur bei Gegenwart eines Enzyms, der Kohlensäureanhydrase, genügend schnell verläuft. Diesen Fehler zeigt die Reaktion von gasförmiger Blausäure mit Cyanion nicht. Man benutzt sie daher zur Anreicherung des wichtigen Isotops ^{13}C , obwohl die Durchführung des Verfahrens begreiflicherweise unbequem und lästig ist, und obwohl es sich wegen störender Polymerisationen nicht streng kontinuierlich durchführen läßt. Überhaupt sind alle Nebenreaktionen schädlich, da sie fast immer einen unwiederbringlichen Verlust an dem gewünschten Isotop bedeuten. Dies gilt auch für den Austausch von Schwefeldioxyd mit Bisulfition, bei dem sekundär langsam Polythionate entstehen, aus denen sich beim Ansäuern Schwefel abscheidet. Ideal verhält sich dagegen der Austausch von Ammoniakgas mit Ammoniumion; hier sind keine Seitenreaktionen bemerklich.

Alles in allem betrachtet, muß es geradezu als ein wunderbar glücklicher Umstand bezeichnet werden, daß von der Fülle der denkbaren Reaktionen einige wenige übrigbleiben, die bei Zimmertemperatur die verschiedenen Voraussetzungen zur Durchführung des chemischen Trennverfahrens in sich vereinigen. Dabei handelt es sich fast ausschließlich um Gleichgewichte von Gasen mit den aus ihnen entstehenden Ionen. Schwerer Stickstoff und Schwefel werden im Kondensat, schwerer Kohlenstoff wird dagegen in der Gasphase angereichert. WALDMANN⁸ hat gezeigt, daß das erstere der Fall ist, wenn bei der Bildung der Ionen (NH_4^+ aus NH_3 bzw. HSO_3^- aus SO_2) zusätzliche Schwingungsfreiheitsgrade auftreten; dies trifft immer zu, wenn das Ion mehr Atome enthält als das Gas. Im Fall der Verringerung der Zahl der Freiheitsgrade (CN^- bildet sich aus gasförmiger HCN) stehen dem schweren Isotop beide Möglichkeiten offen; ^{13}C wird im Gas, ^{15}N dagegen im Kondensat angereichert.

⁸ L. WALDMANN, Naturwiss. 31, Heft 16/18 (1943).

2. Wie aus Tab. 1 hervorgeht, ist die Gleichgewichtsverschiebung beim einzelnen Austauschschritt sehr gering. Schüttelt man eine große Menge Ammoniakgas mit wenigen Kubikzentimetern seiner gesättigten Lösung, so wird in der Flüssigkeit das anfängliche Verhältnis von ^{14}N zu ^{15}N um den Trennfaktor 1,006, d. h. von 262,2 auf 260,4 verschoben.

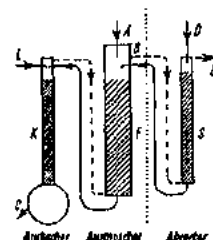


Abb. 3. Schematisches Strömungsbild bei der Isotopentrennung nach dem chemischen Austauschverfahren. Ausgezogene Linien beziehen sich auf Flüssigkeiten, gestrichelte auf Gase. Arbeitet man nur mit der links von der vertikalen Punktlinie gelegenen Anordnung, so hat man das «offene», von UREY benutzte System vor sich. Zieht man auch den rechten Absorberteil mit heran, so entsteht das «geschlossene», chemikaliensparende System

Diese geringe Anreicherung des schweren Isotops im Kondensat ist für praktische Zwecke bedeutungslos. UREY verstärkte jedoch die winzige Konzentrationsverschiebung durch automatische Wiederholung des Austauschvorganges nach der in Abb. 3 schematisch dargestellten Arbeitsweise. Über einen Füllkorperturm F rieselt konzentrierte Ammoniumnitratlösung herab, während ihr Ammoniakgas entgegenströmt. Am Fuße der Säule wird die Flüssigkeit aufgefangen und mit überschüssiger Natronlauge L auf einen Auskocher K gepumpt, in dem der Ammoniak quantitativ ausgetrieben wird, um durch die Rieselsäule F wieder der Lösung entgegenzuströmen. Damit wird zweierlei erreicht. Einmal ist bei Verwendung konzentrierter Ammoniumsalzlösungen der Trennfaktor erfahrungsgemäß größer⁹. Bezeichnet m den Molenbruch an freien Ammoniak zu Gesamtammoniak

$$m = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4\text{NO}_3]} \quad (14)$$

in der Lösung, so ist nämlich

$$F = 0,029 m + 1,034. \quad (15)$$

Da Größe und Kosten der Anlage dem Ausdruck $(F-1)^2$ umgekehrt proportional sind, wird man stets möglichst große Trennfaktoren anstreben. Im vorliegenden Falle bekommt F etwa den Wert 1,023, so daß eine Vervierfachung in der Wirkung des Einzelschritts gegenüber wässrigen Ammoniaklösungen erzielt wird. Beträgt am Fuße der Säule im Anfangsstadium das Verhältnis von leichtem zu schwerem Stickstoff

⁹ J. KIRSCHENBAUM, J. S. SMITH, TH. CROWELL, J. GRAFF und R. MCKEE, J. Chem. Physics 15, 440 (1947).

im Gas 262,8 so ist es in der Salzlösung 256,8. Flüssigkeit dieser Zusammensetzung gelangt nun auf den Zersetzer und wird dort in Ammoniakgas, das aus der Lösung ausgetrieben wird, verwandelt. Darauf wandert erneut schwerer Stickstoff aus dem Gas ins Kondensat, in dem das Mengenverhältnis jetzt auf 250,8 sinkt, daraus wird wieder Ammoniak gebildet usw. Durch den Betrieb der Anlage verkleinert sich also am Fuß der Rieselsäule das Verhältnis $^{14}\text{N} : ^{15}\text{N}$ laufend, d. h. schwerer Stickstoff wird angereichert.

Die Länge der Austauschsäule l , längs deren sich die Konzentration gerade um den Wert des Trennfaktors verschiebt, entspricht dem Begriff eines idealen Bodens bei der Stofftrennung durch Destillation in einer Rektifikationssäule. Ist γ_s der Molenbruch des schweren und γ_l der des leichten Isotops, wobei $\gamma_s + \gamma_l = 1$, so wird die gesamte Konzentrationsverschiebung längs einer Füllkörpersäule von der Länge Z durch den Ausdruck

$$\frac{\left(\frac{\gamma_s}{\gamma_l}\right)_{\text{oben}}}{\left(\frac{\gamma_s}{\gamma_l}\right)_{\text{unten}}} = F^{Z/l} \quad (16)$$

gegeben. Selbst wenn F kleine Werte aufweist, können in einer genügend langen Säule erhebliche Konzentrationsunterschiede an den Enden aufgebaut werden, wie Abb. 4 veranschaulicht. In ihr ist für

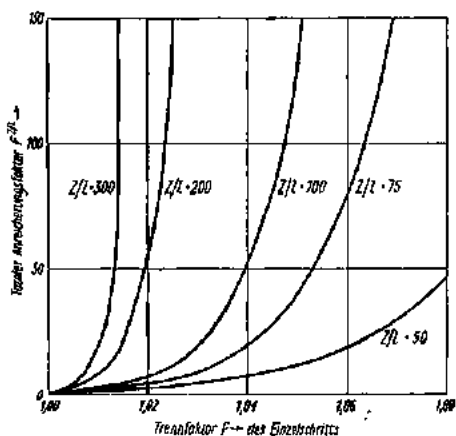


Abb. 4. Abhängigkeit des totalen Anreicherungs-faktors $F^{Z/l}$ vom Trennfaktor F für verschiedene ideale Bodenzahlen Z/l einer Trennanlage

verschiedene Werte von Z/l der «totale Trennfaktor» $F^{Z/l}$ einer Trennsäule als Funktion von F aufgetragen. So bedeutet ein totaler Trennfaktor von 150 für den Stickstoff, daß das Verhältnis von ^{14}N zu ^{15}N vom natürlichen Wert 262 auf 1,75 herabgesetzt ist, was einer ^{15}N -Konzentration von $\frac{1 \cdot 100\%}{1 + 1,75} = 36,4\%$ entspricht. Dazu sind nach (16) bei einem F -Wert von 1,023 über 200 ideale Böden notwendig. Man erkennt auf Abb. 4, wie rasch die Anreicherung mit

sinkendem F -Wert abnimmt, und daß ein kleiner F -Wert nur durch eine große Bodenzahl, d. h. große Bauhöhe der Apparate, kompensiert werden kann. Diese Überlegung ist übrigens nicht allein für den chemischen Austausch, sondern sinngemäß für alle anderen Isotopen-Trennverfahren gültig.

Es ist nicht notwendig, der Austauschsäule überall den gleichen Querschnitt zu geben. Man wird vielmehr vorteilhaft eine Kaskade nach dem Schema Abb. 5 benutzen, wobei man das angereicherte Material teilweise einer kleineren Trennsäule zuführt und dort höher konzentriert, worauf es wieder teilweise in eine dritte Säule gelangt, usw. Aus praktischen Gründen treibt man eine solche Staffelung allerdings nicht allzu weit.

3. Die Ausbeute an schwerem Stickstoff hängt von der Größe des Trennfaktors am Kopfe der Anlage ab. Ist die Gleichgewichtskonstante $K = 1,023$, so werden vom eingeförderten schweren Stickstoff 2,3 % in der Apparatur zurückbehalten. Da die natürliche Häufigkeit von ^{15}N 0,38 % beträgt, verbleiben nur 0,0087 % des eingeführten Ammoniaks bevorzugt in der Anlage. Dabei dürfen keine Verluste am Auskocher eintreten, sonst ist die Ausbeute noch schlechter. Dieser Umstand erklärt den außerordentlichen Chemikalienbedarf chemischer Austauschanlagen. Da es sich teilweise um wertvolle Materialien, wie Ammoniumnitrat, Natriumsulfit und Natriumcyanid, handelt, deren Gehalt an schweren Isotopen nur in der Größenordnung von 1 % ausgenutzt wird, liegt es nahe, durch geeignete Abänderungen die geschilderte Arbeitsweise zu verbilligen. Dies kann bei der Herstellung von schwerem Stickstoff z. B. dadurch geschehen, daß der aus dem Austauscher entweichende Ammoniak in einen Absorber S tritt (siehe nochmals Abb. 3) und dort durch Säure von D her neutralisiert wird, worauf man die gebildete Salzlösung wieder in den Austauscher zurückpumpt. Auskocher und Absorber, die sich am Fuß bzw. am Kopf der Austauschsäule anschließen, bilden für Ammoniak unpassierbare Schleusen, so daß das vorher «offene» System in ein «geschlossenes» verwandelt ist, in dem der Ammoniak einen Kreislauf vollführt. Zum Unterhalt der chemischen Vorgänge ist die Zufuhr von Natronlauge im Auskocher und Schwefelsäure im Absorber ausreichend, wodurch die Materialkosten um etwa eine Zehnerpotenz gesenkt werden. Um einen endlichen Transport an schwerem Stickstoff aufrechtzuerhalten, genügt es, an passender Stelle eine gewisse Ammoniumsalzmenge zuzuführen, die nur einen Bruchteil des im Kreislauf befindlichen Ammoniakäquivalents zu betragen braucht. Aus dem Absorber geht dann die entsprechende, an schwerem Stickstoff weitgehend abgereicherte Ammoniakmenge bei E ins Freie. Analoge Abänderungen lassen sich bei der Gewinnung von ^{13}C und von ^{34}S treffen.

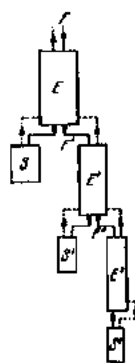


Abb. 5. Schema einer Trennkaskade (nach THODE und UREY)

4. Praktische Durchführung des Verfahrens

1. Laboratoriumsmäßig betriebene Austauschanlagen wurden von Urey und seinen Mitarbeitern zuerst in Amerika errichtet. Kleinere Anlagen kamen später auch in Deutschland in Betrieb. Die praktische Durchführung des Verfahrens ist nicht einfach und stellt verfahrenstechnische Regelaufgaben ersten Ranges. Die Hauptschwierigkeit liegt in der Notwendigkeit, genau vorgeschriebene Flüssigkeitsmengen wochenlang, ja monatelang Tag und Nacht gleichmäßig zu fördern und bei etwaigen Betriebsstörungen durch Stromausfall, Bruch von Rohrleitungen u. dgl. die Anlage automatisch stillzulegen, so daß kein Verlust an angereicherter Material entsteht.

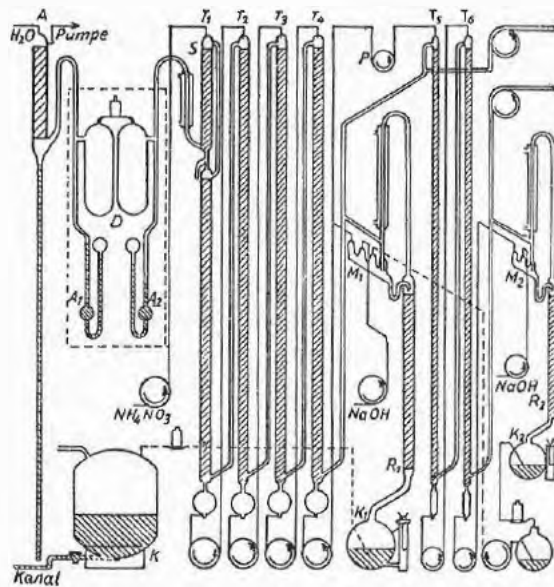


Abb. 6 Zweistufige «offene» Anlage zur ^{15}N -Anreicherung mit dem Austauschgleichgewicht $^{14}\text{NH}_3 + ^{15}\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightleftharpoons ^{15}\text{NH}_3 + ^{14}\text{NH}_4\text{NO}_3$ (nach BECKER und BAUMGÄRTEL)

Das Schema einer zweistufigen Anlage zur Anreicherung von schwerem Stickstoff ist auf Abb. 6 angegeben. Sie war im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München entwickelt worden und reicherte schweren Stickstoff von 0,38 % bis auf etwa 18 % an. Konzentrierte Ammoniumnitratlösung wurde von einer Dosierpumpe auf die gläserne Füllkörpersäule T_1 von 6 m Länge und 24 mm Durchmesser aufgegeben und in deren Oberteil mit abziehendem Ammoniakgas gesättigt. Vom Fuße von T_1 schafften Pumpen die Lösung nacheinander auf die Türme T_2 , T_3 , T_4 , die sie im Gegenstrom zum Ammoniak berieselte. Ein Teil der Lösung wurde dann in die nur 12 mm weiten Türme T_5 und T_6 gefördert, während die Hauptmenge in dem Mischer M_1 mit dosierter Natronlauge versetzt wurde. Die Mischung rann über eisernen Füllkörper einer Abtriebsäule R_1 hinab, in der ihr der in dem stählernen Kolben K_1 gebildete Dampf entgegenströmte, wodurch der Ammoniak quantitativ ausgeleitet wurde.

Ebenso wurde die vom Turm T_6 kommende Ammoniumnitratlösung, die den höchsten Gehalt an schwerem Stickstoff hatte, auf den Mischer M_2 gegeben, dort mit Natronlauge versetzt und mittels der Abtriebsäule R_2 und dem Kochkolben K_2 quantitativ versetzt. Die in R_2 gebildete alkalische Natriumnitratlösung pumpte man zur Vermeidung von Verlusten an schwerem Stickstoff in den Mischer M_1 , um sie nochmals in R_1 auszukochen. Die im Kolben K_1 entstandene Ablauge wurde automatisch von Zeit zu Zeit in einen Vorratskessel K gesaugt und aus diesem täglich entleert. Der Tagesbedarf der Anlage betrug 9 kg kristallisiertes Ammoniumnitrat und 22 kg 27prozentige Natronlauge, die geeignet verdünnt wurde. Um die in der Apparatur befindliche Ammoniakmenge herabzusetzen, arbeitete die Anordnung bei einem Druck von nur 100 mm Hg. Der die Anlage verlassende Ammoniak wurde in einer Absorptionskolonne mit barometrischem Fallrohr beseitigt. Die Drucksteuerung geschah ebenso wie die Einhaltung eines bestimmten Niveaus in den Auskochkolben durch elektrische Sonden mit elektromagnetisch über Relais betätigten Schlauchventilen.

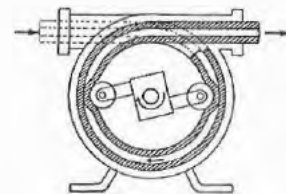


Abb. 7 Schlauchpumpe zum Bewegen von Gasen und Flüssigkeiten

2. Über die zum Bewegen der Flüssigkeiten dienenden Schlauchpumpen seien hier einige Angaben gemacht. Das Prinzip ist von PRYTZ schon vor fünfzig Jahren angegeben worden. Doch war eine mühsame langwierige Entwicklungsarbeit notwendig, bis man wirklich zufriedenstellende Ergebnisse erzielte. An die Konstanz der Förderleistung, die Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einwirkungen und die Beständigkeit gegen mechanischen Abrieb der Schläuche im monatelangen Dauerbetrieb werden recht hohe Anforderungen gestellt. Die Einrichtung besteht nach Abb. 7 in einem metallenen Gehäuse, in dem ein Buna-Schlauch in einer Schlinge liegt, der durch einen drehbaren Rollenhalter an zwei gegenüberliegenden Stellen zugezogen wird. Das im abgequetschten Teil befindliche Flüssigkeitsvolumen wandert beim Drehen des Rollenhalters in der Pfeilrichtung vorwärts, während neue Flüssigkeit nachgesaugt wird. Diese ventillosen Schlauchpumpen fördern Gase ebenso gut wie Flüssigkeiten, die sogar bis zu einem gewissen Grade verschlammte sein dürfen, gegen Überdrucke bis zu einer Atmosphäre. Jedes Gehäuse nimmt zwei Schläuche auf. Alle Doppelpumpen sitzen auf einem gemeinsamen Rast und werden von einer Achse aus mit Zahnrädern und Ketten im passenden Übersetzungsverhältnis angetrieben.

3. Während die eben geschilderte Anlage «offen» arbeitet, wobei sich der entweichende Ammoniak nicht mehr weiter am Austauschprozeß beteiligt, benutzt die auf Abb. 8 skizzierte einstufige Anlage zur Anreicherung des Schwefelisotops ^{34}S ein «ge-

geschlossenes» System. Durch die Türme T_1 bis T_4 fließt Natriumsulfitlösung, die in einem Mischer M mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und in einer kupfernen Kolonne C mit Wasserdampf zerlegt wird.

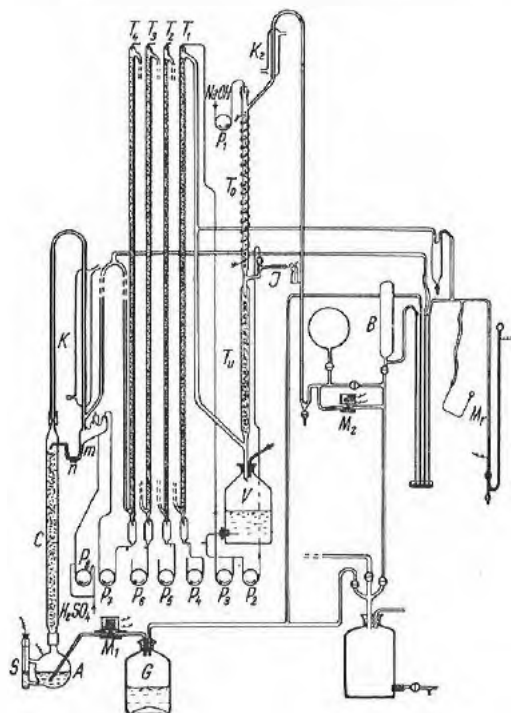


Abb. 8. Einstufige «geschlossene» Anlage zur ^{34}S -Anreicherung mit dem Anstauschgleichgewicht
 $^{32}\text{SO}_2 + \text{NaH } ^{34}\text{SO}_3 \rightleftharpoons ^{34}\text{SO}_2 + \text{NaH } ^{32}\text{SO}_3$
 (nach GRUBER und HAMERL)

Die gebildete saure Natriumsulfitlösung wird aus dem Kolben A von Zeit zu Zeit in die Abflaugeflasche G entleert. Das im Kühler K getrocknete Schwefeldioxydgas strömt durch die Türme zurück. Es wird dann aber nicht verloren gegeben, sondern in einem Turm T_1 absorbiert, durch den eine Natriumsulfitnatriumsulfitlösung aus der Vorratsflasche V umgepumpt wird. Restliches Schwefeldioxyd absorbiert man quantitativ durch dosierte Natronlauge in dem über T_1 befindlichen Turm T_2 und wäscht es nach V zurück. Bei dieser Arbeitsweise verbraucht man nur Natronlauge und Schwefelsäure als Arbeitschemikalien, während schwerer Schwefel aus der in V befindlichen Vorratslösung kontinuierlich aufkonzentriert wird. Anwesendes Kohlendioxyd, das mit den Lösungsmitteln in die Apparatur eingeschleppt wird, kann Störungen verursachen. Dieses Gas sammelt sich im Absorptionsturm T_3 , wo es zur Bildung von festem Natriumhydrogencarbonat Anlaß gibt. Damit keine Verstopfung des Turmes eintritt, heizt man ihn von Zeit zu Zeit auf $60-70^\circ\text{C}$. Bei dieser Temperatur dissoziiert das Hydrogencarbonat so stark, daß die angesammelte Kohlensäure über den Magnethahn M_2 ausgetragen werden kann. Die Anlage reichte das Isotop ^{34}S von 4,2 % der natürlichen Konzentration, auf 10,2 % an.

4. Von erheblicher Bedeutung ist schließlich noch das wichtige Anstauschgleichgewicht



Es wurde neuerdings sorgfältig von H. STUSS untersucht, der auch die einschlägigen älteren Arbeiten einer kritischen Analyse unterwarf². Das Gleichgewicht ist vorzüglich geeignet, um eine wesentliche Produktionserhöhung bei der elektrolytischen Gewinnung von schwerem Wasser zu verwirklichen, indem man das Speisewasser der einzelnen Elektrolyseurgruppen in Gegenwart eines Nickel-Katalysators mit abziehendem deuteriumhaltigem Wasserstoff in Austausch bringt. Dann wird ein sehr erheblicher Teil des Deuteriums in den Elektrolyseur zurückgewaschen. Leider ist kein billiger Katalysator bekannt, der bereits bei Zimmertemperatur das Gleichgewicht genügend schnell einstellt, so daß man bei etwa 80° bis 100° arbeiten muß, wobei das Gleichgewicht ungünstiger liegt als bei Raumtemperatur.

5. Die größten, bisher durch chemischen Austausch erzielten Anreicherungen betragen

72 % ^{15}N , 60 % ^{13}C ; 25 % ^{34}S

Bei anderen Elementen sind — Wasserstoff ausgenommen — noch keine nennenswerten Erfolge bekanntgeworden. Vor allem konnte das wichtige Isotop ^{18}O durch Austausch noch nicht erhalten werden. Hierfür lassen sich jedoch die mit den Austauschverfahren verwandten Rektifikationen von H_2O , O_2 oder CO heranziehen, die teilweise gleichzeitig noch ^{13}C und D liefern. Die Reindarstellung eines Isotops durch chemischen Austausch, die man als geglückt ansehen darf, wenn es in einer Konzentration von über 90 % erhalten wird, gelang also

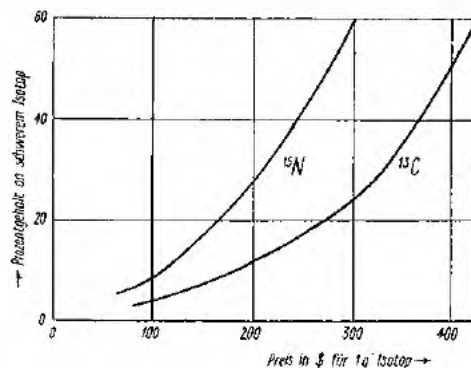


Abb. 9. Preiskurve für 1g ^{15}N bzw. ^{13}C im Überschuss über die normale Konzentration (0,38 % ^{15}N bzw. 1,12 % ^{13}C) als Funktion der Anreicherung. Man beachte, daß schwerer Kohlenstoff trotz einer 3mal größeren Relativkonzentration im Ausgangsmaterial etwa 1,5mal teurer als schwerer Stickstoff ist. Diese Tatsache erklärt sich aus dem relativ hohen Preis des Natriumcyanids, dem kleineren Trennfaktor und den schwierigen Arbeitsbedingungen in den mit Blausäure beschickten Austauschkolonnen. Nach Angaben der Kodak Company, Rochester

noch in keinem Falle. Die Ursache für diese Beschränkung ist lediglich eine Kostenfrage, da zur Erreichung hoher Konzentrationen die Größe der Anlage, die Versuchszeit und der Chemikalienverbrauch stark anwachsen. Es kann daher nicht überraschen, daß der Preis für 1 g auf höhere Konzentration transportiertes ^{15}N oder ^{13}C mit der Konzentration nach Abb. 9 enorm ansteigt. Dies wird sich auch in Zukunft nicht viel ändern, und reine Isotope mit ihren Verbindungen werden selbst bei gut zugänglichen Elementen noch lange zu den kostspieligsten chemischen Stoffen gehören, mit denen man arbeiten kann. Für viele chemische Anwendungen ist eine hohe Konzentration freilich nicht unbedingt nötig.

5. Weitere Austauschverfahren

1. Bei den bisher beschriebenen Verfahren wurde die Gleichgewichtsverschiebung bei konstanter Temperatur zur Anreicherung benutzt. Ein anderer Weg besteht darin, daß man bei verschiedenen Temperaturen arbeitet. Dies gelingt etwa nach dem auf Abb. 10 angegebenen Schema, das HARTECK und SUESS zu einer wirksamen Deuteriumanreicherung heranziehen wollen¹⁰.

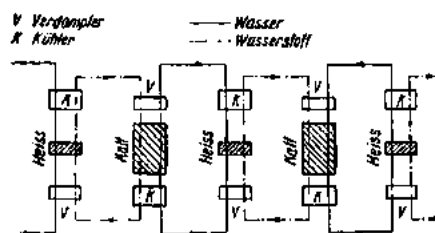
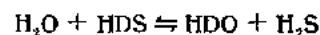


Abb. 10. Schema einer Deuteriumanreicherung durch Benützung der Gleichgewichtseinstellung der Reaktion $\text{H}_2\text{O} + \text{HD} \rightleftharpoons \text{HDO} + \text{H}_2$ bei zwei verschiedenen Temperaturen, nach HARTECK und SUESS

Jede Trenneinheit besteht aus einem Verdampfer, einem mit Katalysator beschickten Austauscher und einem Kondensator, in dem Wasserstoff und Wasser mechanisch wieder getrennt werden. Beide Stoffe bewegen sich in Kreisströmen, die gleichsinnig die Austauscher durchsetzen und technisch etwa dadurch aufrechterhalten werden, daß man den Wasserstoff vom Wasserdampf nach dem Injektorprinzip mitreißen läßt. Die bei tiefer Temperatur arbeitenden Austauscher müssen wegen der langsameren Gleichgewichtseinstellung größer als die bei hoher Temperatur dimensioniert werden. Wärmeaustauscher für Gas und Flüssigkeit sind zur Energieersparnis unerläßlich. Da die Gleichgewichtskonstante bei 500 °C nahezu 1 beträgt, erfolgt bei 100 °C eine Deuteriumanreicherung im Wasserdampf um den Faktor 2,7. Schon bei 5 Kreisläufen würde die natürliche D-Konzentration von 0,017 % auf etwa 2,5 % gestiegen sein.

Eine ähnliche Möglichkeit bietet nach GEIB¹⁰ das Austauschgleichgewicht



das den Vorteil hat, keinen Katalysator zu brauchen und sich trotzdem bei wesentlich tieferen Temperaturen einzustellen. Zwei Austauschsäulen mit 100 und 5 °C liegen übereinander; sie werden von oben her mit Wasser berieselt, während von unten Schwefelwasserstoff entgegenströmt. Dann tritt zwischen den Kolonnen ein Stau des Deuteriums auf, das in Form von angereichertem Wasser abgezapft werden kann.

2. Schließlich sind noch Austauschreaktionen zwischen zwei Gasen im Trennrohr studiert worden, wobei sich der gewöhnlichen Trennrohrwirkung noch die Gleichgewichtseinstellung zwischen heißer und kalter Wand überlagert¹¹. Eine ähnliche Möglichkeit für ein Zweiphasensystem war schon früher vorgeschlagen worden¹².

Hatten einst die Chemiker den Isotopen wenig Interesse wegen der zu erwartenden Einförmigkeit ihres chemischen Verhaltens entgegengebracht, so wurde darin später gerade eine ihrer wertvollsten Eigenschaften erkannt. Hier wirkten der Weitblick und die Unermüdlichkeit eines v. HEVESY bahnbrechend. Die Deutung aller Isotopenversuche zur Feststellung von Reaktionsmechanismen geht in der organischen und anorganischen Chemie heute fast immer von der Annahme eines gleichen, ununterscheidbaren Verhaltens der Isotope aus.

Man muß aber warnend darauf hinweisen, daß diese Voraussetzung nur eine erste Näherung sein kann. Bei den meisten Versuchen, zu denen stabile und radioaktive Isotope herangezogen werden, wird die unterschiedliche Lage von Gleichgewichten, wie sie hier behandelt wurden, freilich eine ganz untergeordnete Rolle spielen. Anders steht es aber mit etwaigen Geschwindigkeitskonstanten von Zerfalls- und Bildungsreaktionen. Infolge der Massenabhängigkeit der Stoßzahl und infolge des Einflusses der Nullpunktsenergie auf die Größe der Aktivierungsenergie im Ausgangszustand, der gerade bei kleinen Aktivierungswärmen sehr erheblich sein kann, muß bei chemisch-dynamischen Versuchen die Möglichkeit eines unterschiedlichen Reaktionsvermögens zweier Isotope besonders bei leichten Elementen stets im Auge behalten werden. Jedenfalls kann eine unkritische Verwendung der Markierung chemischer Prozesse durch Isotope durchaus zu unsicheren Schlüssen führen. Daher wird die elegante

¹⁰ S. z. B. bei W. GROTH, Z. Elektrochem. 54, 5—12 (1950)

¹¹ R. B. BERNSTEIN und T. J. TAYLOR, Physic. Rev. 73, 1263 (1948).

¹² K. CLUSIUS und G. DICKEL, Z. physik. Chem. (B) 44, 450 (1939).

und tieferschürfende Methode der isotopen Kennzeichnung nur denjenigen bei seiner Arbeit wirklich fördern, der sich nicht nur in der chemisch-stofflichen

Erscheinungswelt, sondern auch in den sie beherrschenden physikalisch-chemischen Gesetzen gründlich auskennt.