

Zeitschrift für angewandte Chemie

34. Jahrgang S. 525—532

Aufsatzeil und Vereinsnachrichten

21. Oktober 1921, Nr. 84

Über Isotopie.

Von Dr. ERICH BAISCH.

Vortrag, gehalten in den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen.
(Eingeg. 30.9. 1921.)

Meine Herren! Erschrecken Sie nicht, wenn ich meine Darlegungen mit dem Jahre 1805 beginne. Ich werde mich trotzdem kurz fassen und nach wenigen Sätzen bei den Ergebnissen der neuesten Forschung angekommen sein.

Im Jahre 1805 hat der englische Arzt W. Prout die Hypothese aufgestellt, daß der Wasserstoff der eigentliche Urbaustein aller Materie sei: aus Wasserstoffatomen seien die Atome aller Elemente zusammengesetzt.

Als man gelernt hatte, das Atomgewicht (A.G.) der Elemente genau zu bestimmen, wurde diese Hypothese indessen durch die Abweichungen der A.G. von der Ganzahligkeit ad absurdum geführt. Es ging nicht mehr an, diese Abweichungen Fehlern in der Bestimmung der A.G. in die Schuhe zu schieben, und so mußte die Hypothese fallengelassen werden und geriet allmählich in Vergessenheit, der sie auch heute noch verfallen wäre, hätten nicht gerade die Forschungen der allerneuesten Zeit gezeigt, daß doch ein wahrer Kern in der Sache steckt.

Unser Weltbild ist ja sehr wandelbar. Letzten Endes ist es eine Funktion der Hilfsmittel, die uns bei unseren Experimenten zur Verfügung stehen. Und da wir gerade in den letzten Jahren neue, besonders feine Hilfsmittel zu gebrauchen lernten, sind wir heute auf dem besten Wege, zu erkennen, was es mit jenen Abweichungen von der Ganzahligkeit auf sich hat, und neigen zu einer Hypothese, die, wenn auch nicht mit der Proutschen identisch, ihr doch sehr ähnlich ist.

Der erste Anfang, systematische Ordnung in die Menge der Elemente zu bringen, bestand bekanntlich darin, daß man die Elemente nach steigendem A.G. aneinanderreihte. Es zeigt sich dann eine Periodizität in den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente, die einen tieferen Grund haben muß.

Daß übrigens auch diese Regel nicht ohne Ausnahme ist, zeigt Ihnen ein Blick auf die Tafel des periodischen Systems, das rein nach den Erfahrungen des Chemikers angeordnet ist. Hier finden Sie K (A.G. 39,10) hinter A (39,18); Ni (58,68) hinter Co (58,97) und Te (127,5) vor J (126,92).

Ich erinnere in diesem Zusammenhange daran, was man unter „Element“ versteht, nämlich einen Körper, der sich allen chemischen und physikalischen Zerlegungskünsten zum Trotz nicht mehr in Körper anderer Eigenschaften zerlegen läßt. Das einzelne Element ist durch seine chemischen Eigenschaften oder sein A.G. eindeutig gekennzeichnet.

Dies ging so lange gut, bis man fand, daß in der Natur Körper vorkommen, die zwar dieselben chemischen Eigenschaften besitzen, nicht aber gleiches A.G.

Diese Erkenntnis zeitigte in aller Schärfe die Forschungen über die radioaktiven Umwandlungen, und ich will Ihnen zunächst zeigen, wie man dazu kam.

Das erste, was uns die Radioaktivität bescherte, war ein Danaergeschenk: eine Unzahl neuer Elemente, die in ihrer Widerspenstigkeit gegen die Einreihung in irgendein System außer dem ihres genetischen Zusammenhangs beispiellos waren, zumal nur wenige der radioaktiven Zerfallsprodukte in so großen Mengen zu fassen waren, daß man ihre chemischen Eigenschaften hätte gründlich studieren können. Dem A.G. war schon eher beizukommen, seitdem Rutherford gezeigt hatte, daß α -Strahlen geladene He-Atome seien, und man also Grund hatte, anzunehmen, daß ein Element, welches beim Zerfall α -Strahlen aussendet, am A.G. durch den Zerfall 4 Einheiten verliert (A.G. des He). Die β -Strahlen sind bekanntlich Kathodenstrahlen, also praktisch masselos, die γ -Strahlen überhaupt keine Korpuskularstrahlen, sondern elektromagnetische Strahlung, die qualitativ mit den Lichtstrahlen vergleichbar ist. Das A.G. der radioaktiven Zerfallsprodukte ließ sich also aus den genetischen Zusammenhängen berechnen.

Soweit es indessen gelungen ist, die Einreihung der radioaktiven Elemente in das periodische System durch Studium ihrer chemischen Eigenschaften durchzuführen, zeigte sich eine höchst bemerkenswerte Gesetzmäßigkeit, die Fajans 1913 in den radioaktiven Verschiebungssätzen zum Ausdruck brachte.

1. Ein α -Strahlen aussender Zerfall bringt das zerfallende Element um zwei Stellen im periodischen System zurück.

2. Ein β -Strahlenzerfall bringt es um eine Stelle vorwärts (vorwärts im Sinne steigenden Atomgewichtes genommen).

Das letzte Umwandlungsprodukt der U-Ra-Reihe ist bekanntlich das RaG, ein Körper, der dem, den wir Pb nennen, sehr ähnlich ist, so ähnlich, daß man ihn auch Uranblei nennt, und daß Boltwood 1905 die Hypothese aufstellte, er sei überhaupt identisch mit Pb. Dieser Hypothese widersprach, daß das Pb das A.G. 207,2 hat, während man für das RaG das A.G. 206 berechnet.

Angew. Chemie 1921. Nr. 84.

Es mußte nun einerseits untersucht werden, ob oder wie weit sich die Eigenschaften der beiden Körper tatsächlich decken. Das taten Fajans und in England Soddy, und anderseits mußte das A.G. des RaG gemessen werden, was ja gleichzeitig als Kriterium für die Brauchbarkeit der Berechnungsweise für das A.G. aus den genetischen Zusammenhängen diente — und das tat Hönigschmidt.

Die erstgenannten Untersuchungen ergaben, daß die beiden Pb-Arten identische, chemische Eigenschaften besitzen. Dagegen zeigte Hönigschmidt, daß das A.G. des Uranbleis tatsächlich 206 ist (im Gegensatz zu 207,2 dem A.G. des gewöhnlichen Pb).

Dabei kam es der Menschheit sehr zustatten, daß sich die beiden Pb-Arten in der Natur getrennt vorfinden. Und für die genannten Forscher war es zum mindesten angenehm, daß das Uranblei in den Uranerzlagen in hinreichender Menge zu finden ist. Waren die beiden Pb-Arten nämlich nicht von Natur aus getrennt, so könnten wir sie durch keinen chemischen Prozeß trennen und man wäre wohl kaum auf die Vermutung gekommen, daß hier etwas besonderes vorliege. Man hätte das Gemisch als einheitlichen Körper festgestellt und als A.G. hätte man das resultierende A.G. des Gemisches gemessen.

Das letzte Zerfallsprodukt der Th-Reihe ist das Thoriumblei (Thorium D). Von ihm gilt dasselbe wie vom Uranblei. Seine chemischen Eigenschaften sind nach Fajans-Soddy identisch mit denen des Pb, sein A.G. ist aber nach Hönigschmidt 208.

Die Resultate am Thoriumblei sind indessen nicht so präzise wie beim Uranblei, weil das Thoriumblei nicht rein in der Natur vorkommt, sondern stets verunreinigt durch Uranblei.

Weiterhin gehört in diesen Verein chemisch gleichgesinnter Pb-Arten das RaD, dessen A.G. aber nicht gemessen ist; es ist berechnet zu 210; — außerdem andere Mitglieder, die ich hier der Kürze wegen nicht einmal nennen will.

Wir haben also zunächst drei Elemente, die identische chemische Eigenschaften, aber verschiedene A.G. (gemessen) haben.

Dieser Fall zeigt klar, daß das A.G. seine Rolle als ordnendes Prinzip in natürlichem System endgültig ausgespielt hat, während sie durch die Unregelmäßigkeiten bei Kalium-Argon u. a. m. als erschüttert bezeichnet werden kann.

Nun fragt es sich, was tritt an seine Stelle?

Die Antwort hierauf kam von anderer Seite.

Zu der gleichen Zeit, als Fajans, Soddy und Hönigschmidt ihre Resultate zutage förderten, waren andere Forscher am Werk, das Atom in seinem Bau einer etwas eingehenden Betrachtung zu unterziehen.

Schon früher hatte Lenard, später mit größerer Schärfe Rutherford geschlossen, daß die Ablenkung, die die α -Teilchen beim Durchgang durch Materie aus ihrer geradlinigen Bahn erleiden, auf Kräfte elektrischer Natur zurückzuführen seien, die von den Atomen der durchstrahlten Materie auf die α -Teilchen ausgeübt werden.

Rutherford nimmt an, daß das Atom aus einem positiv geladenen Kern besteht, der — weil das Atom im allgemeinen elektrisch neutral ist — von einer der Größe seiner $+$ -Ladung äquivalenten Anzahl $-$ -Ladungen (Elektronen) umgeben ist. Die Ablenkung der α -Strahlen ist dann darauf zurückzuführen, daß die Atomkerne die α -Teilchen, wenn diese in ihre Nähe kommen, abstoßen und zwar um so stärker, je größer die Kernladung ist. Rutherford konnte unter dieser Annahme aus der obengenannten Ablenkung der α -Teilchen die Kernladung berechnen und fand sie z. B. bei Gold zu +100, wenn er als Maßeinheit das elektrische Elementarquantum ($= 1,591 \cdot 10^{-20}$ elektromagnetische C.G.S.-Einheiten) zugrunde legt. Die Anzahl der auf dem Kern des Au-Atoms vereinigten Elementarladungen ist also etwa gleich $\frac{1}{2}$ A.G.

Soweit Rutherford.

Barkla untersuchte die „zerstreute Röntgenstrahlung“. Es läßt sich zeigen, daß man die Anzahl der in dem Atom des Materials, welches den Röntgenstrahlen ausgesetzt ist, beweglichen Elektronen aus der Zerstreuung der Röntgenstrahlen berechnen kann. Aus Barklas Messungen an vielen Materialien geht hervor, daß die Anzahl beweglicher Elektronen im Atom etwa gleich dem halben A.G. des Materials ist.

Da die Anzahl dieser Elektronen gleich der Anzahl der Kernladungen sein muß, sagen Rutherfords und Barklas Messungen dasselbe aus:

$$\text{Kernladung} \cong \frac{\text{A.G.}}{2}$$

Und drittens fand Moseley, daß man die Elemente nach den Wellenlängen der von ihnen emittierten, charakteristischen Röntgenstrahlung ordnen könne. Gibt man jedem Element in der Reihe, die nach diesem Gesichtspunkt geordnet ist, eine Ordnungszahl, so zeigt sich, daß

$$\text{Ordnungszahl} \cong \frac{\text{A.G.}}{2}$$

Die Moseleysche Reihenfolge ist dieselbe wie die, die man erhält, wenn man die Elemente nach der Kernladungszahl aufmarschieren läßt.

Vergleicht man nun die Reihenfolge der Elemente, wie sie durch die Kernladung (oder „Ordnungszahl“ im Sinne Moseley) bedingt ist mit derjenigen, die das nach steigendem A.G. angeordnete System darstellt, so müssen, grob betrachtet, beide Folgen identisch sein. Der Schwerpunkt liegt aber oben auf dem ~Zeichen (ungefähr gleich). Hierdurch entstehen geringfügige Abweichungen der Moseleyschen von der nach steigendem A.G. geordneten Reihe. Es erscheint bei Moseley K hinter A, Ni hinter Co, Te hinter J, wie das chemische Verhalten dieser Elemente es im Gegensatz zum A.G. fordert.

Ein kleiner Schritt noch und wir haben, was wir suchen: den Ersatz für das A.G. als ordnendes Prinzip im System der Elemente. Wir vermuten ihn in der Moseleyschen Ordnungszahl.

Soll diese unsere Erwartungen erfüllen, so muß sie auch den verschiedenen Bleiaarten ihre Plätze anweisen. Man hat also das charakteristische Röntgenspektrum dieser Körper zu untersuchen, um ihre Ordnungszahl zu finden. Diese Messungen wurden von Siegbahn und Stenström durchgeführt und zeigten das Resultat, daß allen drei Bleiaarten dieselbe Ordnungszahl zukommt, wie es bei der Gleichheit der Eigenschaften dieser Elemente zu erwarten ist.

Wir sind nun am Ziel: wir ordnen die Elemente nach der Moseleyschen Ordnungszahl und erhalten dadurch eine auf physikalischer Grundlage aufgebaute Reihenfolge, die sich mit der empirisch vom Chemiker aufgestellten, dem periodischen System vollkommen deckt.

Das Unbefriedigende, was in der Empirie des periodischen Systems lag, ist damit bis zu einem gewissen Grade behoben. Immerhin bleibt noch aufzuklären, woher nun die periodische Abhängigkeit der chemischen Eigenschaften der Elemente gerade von ihrer Kernladung (= Ordnungszahl) führt.

In diesem Zusammenhange werden uns nun auch die obengenannten radioaktiven Verschiebungssätze verständlich.

1. Eine α -Strahlenumwandlung besteht darin, daß der Körper aus seinem Atomkern ein α -Teilchen, also den (doppelt positiv) geladenen Kern eines Heliumatoms verliert. Ein herangeschleudertes α -Teilchen entzieht also dem Atomkern zwei positive Ladungseinheiten. Nach der Umwandlung hat also der Kern zwei positive Ladungseinheiten weniger, seine Ordnungszahl ist um zwei Einheiten verringert.

2. Bei der β -Strahlenumwandlung wird ein Elektron (einfach negativ geladenes Teilchen) ausgesandt. Der übrigbleibende Kern erscheint also mit einer einfachen + Ladungseinheit mehr als vor dem Zerfall, seine Ordnungszahl ist um eine Einheit gestiegen. Die Übereinstimmung dieser Folgerungen mit den experimentell festgestellten Verschiebungssätzen bestätigt die Richtigkeit der Atomtheorie.

Das neue System zeigt ein Neues, nämlich, daß an eine Stelle mehrere Körper (ich vermeide den Ausdruck „Elemente“) zu stehen kommen.

Solche Körper nennt man „Isotopen“ und die Gruppe, zu der sie zusammen treten, eine „Plejade“.

Solcher Plejaden hat man nun noch mehrere gefunden: beim Tl, Bi, Po, Em, Ba, Ac, Th, Pa, U.

Welche Bedeutung das Herausschälen des Isotopenbegriffes für unser Weltbild hat, ersehen Sie daran, daß es nunmehr möglich ist, die Abweichungen von der Ganzahligkeit der A.G., die dem alten Herrn Prout fast die Unvergänglichkeit gekostet hätten, durch Isotopie zu erklären.

Haben wir nämlich ein Isotopengemisch vor uns, so können wir die einzelnen Isotopen nicht voneinander trennen, sehen also das Gemisch für ein „Element“ an. Die Bestandteile haben aber sehr wohl verschiedenes A.G. Bestimmen wir das A.G. des Gemisches, so werden wir das Mittel der A.G. der Bestandteile finden, und dies Mittel ist sicher nicht (oder nur zufällig) ganzzahlig, selbst wenn den Bestandteilen ganzzahliges A.G. zukommt.

Soweit war Prout noch nicht vergessen, als daß nicht alsbald nach der Aufstellung des Isotopenbegriffes eine Reihe von Forschern diese Folgerungen gezogen hätten.

Es gilt jetzt, von einem Element, von dem man vermutet, daß es ein Isotopengemisch darstellt — also vornehmlich die Elemente mit gebrochenem A.G., wie z. B. Chlor — nachzuweisen, daß es in der Tat aus einem Gemisch besteht. Die Bestandteile müssen dann getrennt werden und ihr A.G. einzeln bestimmt werden.

Ganz unmöglich ist das nicht, aber sehr schwierig.

Man kann zur Trennung der Isotopen im Prinzip alle die physikalischen Vorgänge verwenden, in denen das A.G. eine maßgebende Rolle spielt, also vor allem die Diffusion. Es ist ja

Diffusionsgeschw. $= \frac{1}{\sqrt{\text{Dichte}}}$. (In der Dichte steckt das Atomgewicht.)

Es haben in allerneuester Zeit Versuche von Harkins und Broeker, die schon jahrelang im Gang sind und bei denen täglich 1000 l HCl fraktioniert wurden, zur Zerlegung des Cl in drei Isotopen geführt, deren A.G. bestimmt wurde zu

35, 37 und 39 (wenig).

Auch Jod soll zerlegt sein (Kohlweiler).

Daß H und O keine Isotopengemische sind, haben Stern und Volmer durch Diffusionsversuche nachgewiesen. Hevesy destillierte unter gewissen Bedingungen Hg fraktioniert und erhielt Proben, deren Dichte sich um 3% voneinander unterschieden.

Soweit die effektive Trennung der Isotopen.

Leichter ist es, Isotopen in einem Gemisch nur nachzuweisen. Das könnte durch spektroskopische Messungen gelingen, denn Merton,

ferner Harkins und Aronberg haben nachgewiesen, daß z. B. die Blei-Isotopen verschiedene Emissionsspektren haben. Der Unterschied beträgt für die Pb-Linie

$$\lambda = 4058 \quad 0,005 \pm 0,0007 \text{ Å} \\ (\text{bei Pb und Pb}) \\ 207 \quad 206$$

Die eleganste Methode zur Erkennung der Isotopen und gleichzeitigen Bestimmung ihres Atomgewichts ist zweifellos die von Thomson erdachte, von Aston ausgestaltete Kanalstrahlenanalyse im sogenannten Messungsspektrographen. Auf die Methode will ich hier nicht eingehen; sie beruht darauf, daß die Ablenkung der Kanalstrahlen im Magnetfeld umgekehrt proportional ist $m v$, die im elektrischen Feld umgekehrt $m v^2$ (m = Masse, v = Geschwindigkeit der Teilchen).

Die Tafel zeigt alle Ergebnisse über Isotopenforschung. Die meisten (bis einschl. Hg) stammen von Aston, mit Bestätigung bei Chlor durch die direkten Messungen von Harkins. Die Isotopengemische höheren Atomgewichts als Hg sind von der Radioaktivität her bekannt.

Ordnungszahl	Symb.	Atgew.	Atgew. der Isotopen
1	H	1,008	
2	He	4,00	
3	Li	6,94	6, 7
5	B	11,0	10, 11
6	C	12,0	
7	N	14,0	
8	O	16,0	
9	F	19,0	
10	Ne	20,2	20 (90%) 22 (10%)
11	Na	23,0	
14	Si	28,3	28, 29, 30 (?)
15	P	31,0	
16	S	32,06	überw. 32
17	Cl	35,46	35 (3-4fach) 37, 39 (?)
18	A	39,88	40, 36
19	K	39,10	39, 41
33	As	75	
35	Br	79,92	79, 81
36	Kr	81,92	78, 80, 82, 83, 84, 86
37	Rb	85,45	85, 87
53	J	126,92	
54	X	130,2	129, 131, 132, 134, 136
55	Cs	132,8	
80	Hg	200,6	197 bis 200, 202, 204
81	Tl	204,0	204, 206, 208, 210
82	Pb		206, 207, 208, 210, 212, 214
83	Bi		208, 210, 212, 214
84	Po		210, 212, 214, 216, 218
85	?		
86	Sm		218, 220, 222
87	?	?	
88	Ra		224, 225, 227; 228
89	Ac		226, 228
90	Th		226, 228, 230; 232, 234; 234
91	Pa		230, 234
92	U		234, 238, 2

Dem Analytiker möchte ich zum Schluß etwa aufsteigende Zweifel an der fernerem Brauchbarkeit seiner Küsterschen Tabellen zerstreuen. Solange Sie mit den gewöhnlichen Reagenzien bantieren, an denen ja die Tabellen berechnet worden sind, ist keine Besorgnis von nötigen. Daß Sie mit mittleren Molekulargewichten von Gemischen rechnen können, zeigt Ihnen jede Dampfdichtebestimmung, bei der Sie ja das Molekulargewicht der Luft — also eines unzweifelhaft aus den verschiedensten Bestandteilen zusammengesetzten Gemisches — im Mittel zu 28,8 ansetzen und zu vernünftigen Resultaten kommen.

Vorsicht ist erst am Platze, wenn Sie mit Uranblei arbeiten. Sie dürfen dann nicht die Berechnungen so führen, als hätten Sie Pb vor sich. Vorsicht wäre auch nötig, wenn etwa die Amerikaner Salzsäure in den Handel brächten, die aus Harkinsschem getrennten Chlor hergestellt wäre. Dies ist aber kaum zu befürchten, denn der Preis dieser Salzsäure wäre doch wohl zu hoch.

[A. 222.]

Methode zur direkten Wasserbestimmung in Mischsäuren.

Von E. BERL und W. v. BOLTZMANN.

(Eingeg. 29.9. 1921.)

Bei der Cellulosenitraterzeugung bildet nach Untersuchungen, hauptsächlich von Lunge und seiner Schule (Lunge und Weintraub, Zeitschr. f. angew. Chem. 12, 441; 1899; Lunge und Bebie, ebenda 14, 511; 1901; Berl und Kluge, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen 2, 382; 1907) und anderen Forschern, unter andern Rassow