

ergeben, daß zwei verschiedene Säuren auch bei stundenlanger Behandlung bei 100° die Amino-Gruppe nicht austauschen.

Wie eine Betrachtung der Fehlermöglichkeiten ergibt, ist es dabei gar nicht nötig, mit großen Anfangskonzentrationen  $C_0$  zu arbeiten. Fehler aus chemischen Verunreinigungen, die stets kleiner als 1% sind, wollen wir hier unberücksichtigt lassen. Da, wie erwähnt, der Fehler bei der massenspektrometrischen Messung von  $C_0$  und von  $C$  einzeln kleiner ist als 1%, wenn  $C$  größer ist als etwa 0,2–0,5%, wird man den Fehler von  $C_0/C$  zu 1% ansetzen können, also

$$\frac{\Delta(C_0/C)}{(C_0/C)} = 1\%$$

Der prozentuelle Fehler von  $y$  ergibt sich dann durch logarithmische Differentiation von Gl. (5) zu

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta(C_0/C)}{(C_0/C) - 1} = \frac{1}{1 - (C/C_0)} \% \quad (6)$$

Schon für  $C/C_0 = 0,1$  liegt der prozentuelle Fehler von  $y$  in der Nähe von 1%, und man gewinnt daher kaum noch, wenn man die Ausgangskonzentration  $C_0$  über 2–5% wählt.

Schließlich sei kurz auf die wichtigsten Ergebnisse von Schönheimer u. Rittenberg mit  $^{15}\text{N}$  als Indicator eingegangen. Von mehr

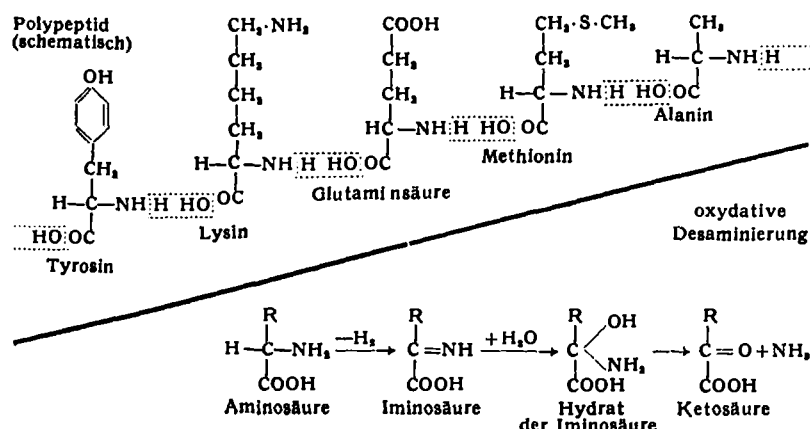


Bild 7

als einer Seite werden sie als die wichtigsten Erkenntnisse im Laufe der letzten Jahre auf dem Gebiet der Lebensvorgänge genannt. Bekannt ist, daß zwei Aminosäuren in der in Bild 7 angedeuteten Weise unter Wasserabspaltung eine Bindung eingehen können, die als Peptid-Bindung bezeichnet wird. Eiweißkörper sind, wenigstens zum größten Teil, Polypeptide. Im normalen Stoffwechsel wird beim Abbau der Eiweißkörper in der Niere und Leber aus den Aminosäuren, über die dieser Abbau führt, der Stickstoff als  $\text{NH}_3$  abgespalten und als Harnstoff ausgeschieden. Gleichzeitig entsteht die entsprechende Ketsäure, deren weiterer Abbau über die nächstniedere Fettsäure hier nicht weiter interessiert. Die Desaminierung erfolgt unter Einwirkung von Fermenten und ist an die Erhaltung der Zellstruktur gebunden. In zellfreien Extrakten ist sie, wie schon angedeutet, nicht nachweisbar. Eine Speicherung, wie sie für Kohlehydrate und Fette eine so große Rolle spielt, gibt es für Eiweißkörper offenbar nicht. Führt man mit der Nahrung eine beliebige Menge Stickstoff in Form von Eiweiß oder Aminosäuren zu, so wird eine fast ebenso große Menge Stickstoff wieder ausgeschieden; der Organismus steht also im Stickstoff-Gleichgewicht.

Schönheimer u. Rittenberg fanden nun, nachdem sie eine der mit der Nahrung zugeführten Aminosäuren, z. B. Tyrosin, markierten, daß etwa  $\frac{2}{3}$  der markierten Atome im Gewebe festgehalten und dafür die gleiche Menge gewöhnlichen Stickstoffs ausgeschieden wurde. Von der zurückgehaltenen Menge fand sich wieder nur etwa  $\frac{1}{3}$  im Tyrosin, der Rest in anderen Aminosäuren. Durch doppelte Markierung, indem auch noch die C-Kette durch Deuterium gezeichnet wurde, konnten sie beweisen, daß im lebenden Organismus, u. zw. in rascher Folge, Peptid-Bindungen gelöst und die Aminosäuren desaminiert werden, worauf Aminierung der gleichen oder einer anderen Ketsäure und Einbau in den Eiweißkörper erfolgt usw., bis schließlich beim endgültigen Abbau der Stickstoff den Organismus verläßt. Dieses lebhaftes Spiel chemischer Reaktionen zwischen Amino- und Ketsäuren erinnert an den Ladungsaustausch der Protonen und Neutronen im Atomkern, der für die Bindungskräfte verantwortlich ist; an Stelle von  $\text{NH}_3$  verläßt hier ein Elektron am Ende der Lebensdauer den Kern.

Eingeg. 1. März 1944. [A. 10].

## Die physikalisch-chemischen Unterschiede der Isotopen

Von Prof. Dr. K. SCHAEFER, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Gewöhnlich sagt man, daß zwei isotope Atome oder Molekeln, die in verschiedener Weise aus isotypen Atomsorten zusammengesetzt sind (z. B.  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$ ), sich chemisch nicht unterscheiden. Diese Aussage ist bei strenger Betrachtung durch die Formulierung zu ersetzen, daß sie sich praktisch nicht unterscheiden, denn kleine Unterschiede sind vorhanden, die gegebenenfalls zur Trennung der verschiedenen Isotope benutzt werden können. Normalerweise versteht man unter einem chemischen Unterschied zwar etwa folgenden Sachverhalt: Beim Zusammengeben von Wasserstoff mit Stickstoff und Chlor reagieren Wasserstoff und Chlor unter Bildung von Chlorwasserstoff; Wasserstoff und Stickstoff reagieren nicht miteinander, Chlor und Stickstoff zeigen also dem Wasserstoff gegenüber ein verschiedenes Verhalten, sind also chemisch zu unterscheiden. Nun ist der erwähnte Unterschied kein qualitativer, denn Stickstoff und Wasserstoff können bekanntlich unter Ammoniak-Bildung miteinander reagieren, aber diese Ammoniak-Bildung ist normalerweise wesentlich geringer als die Chlorwasserstoff-Bildung, daß man in erster Näherung die obige Aussage aufrecht erhalten kann. Der Unterschied ist lediglich ein quantitativer, insofern die Reaktion zwischen Wasserstoff und Chlor bei normalen Bedingungen eben bei weitem vollständiger verläuft als die zwischen Wasserstoff und Stickstoff. Dieser Unterschied besteht im Prinzip jedoch auch, wenn die chemischen Konkurrenten zwei Isotope sind, er ist nur wesentlich kleiner, so daß man zwar in erster Näherung von einer chemischen Identität sprechen darf, aber bei genauerem Arbeiten doch auf diesen Unterschied achten muß. Ebenso wie man ein verschiedenes chemisches Verhalten dazu benutzt, um die betreffenden Stoffe voneinander zu scheiden, ist der erwähnte Unterschied bei Isotopen dazu geeignet, diese voneinander zu trennen. Lediglich

wegen der Kleinheit des Differenzeffektes macht die chemische Trennung der Isotope wesentlich größere Mühe als die von eigentlich chemisch unterschiedlichen Stoffen, so daß bis heute nur in wenigen Fällen eine Trennung der Isotope auf diesem Wege gelungen ist<sup>1)</sup>.

Kennzeichnend für die oben erwähnte, mehr oder weniger große Vollständigkeit des Reaktionsablaufs, die maximal zu erzielende Ausbeute, ist das chemische Gleichgewicht bzw. die Konstante des Massenwirkungsgesetzes oder die chemische Affinität. Diese letztere, die in früheren Zeiten nur als qualitatives Maß für die Reaktionsfähigkeit eines Systems eingeführt war, wird heute thermodynamisch streng erfaßt und definiert durch die bei der Reaktion eintretende Änderung der freien Energie  $F$  bzw. freien Enthalpie  $G$ , je nachdem man die Reaktion bei konstantem Volumen oder konstantem Druck ablaufen läßt. Der chemische Unterschied besteht also hier in einem Unterschied der freien Enthalpie bzw. Energie oder des Wertes der Gleichgewichtskonstanten.

Neben diesem als statisch zu bezeichnenden Unterschied, insofern er bei Einstellung des stabilen Gleichgewichts in Erscheinung tritt, gibt es noch dynamische chemische Unterschiede der Isotopen, die bei Geschwindigkeitsphänomenen in Erscheinung treten. Dies ist der Fall, wenn z. B. das eine Isotop schneller mit einem bestimmten Stoff reagiert als das andere. Es läßt sich dann offensichtlich gerade dadurch eine Anreicherung einer Isotopenart erzielen, daß man das Gleichgewicht sich nicht einstellen läßt, sondern die Reaktionsprodukte frühzeitig abfängt.

Physikalisch-chemisch gesprochen ist also ein Unterschied der

<sup>1)</sup> In Anbetracht der Schwierigkeit der Trennung begnügt man sich darum oftmals mit einer bloßen Anreicherung des einen Isotops.

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Isotopen für das unterschiedliche dynamische chemische Verhalten maßgebend.

Es soll jetzt das Zustandekommen dieser beiden Arten von chemischen Unterschieden vom theoretischen Standpunkte näher betrachtet werden. Letzten Endes beruhen die Unterschiede natürlich auf der Verschiedenheit der Massen und einiger ähnlicher physikalischer äußerer Eigenschaften der Kerne der betreffenden Isotope. Große Unterschiede der Isotope, die auf inneren Eigenschaften der Kerne beruhen und die das kernchemische Verhalten betreffen, sollen von dieser Untersuchung ausgeschlossen sein<sup>2)</sup>.

### Statische Unterschiede

#### a) Gleichgewichte

Das chemische Verhalten der Stoffe wird durch die sog. Hauptsätze der Thermodynamik beherrscht, von denen der erste zur Einführung des Begriffs der inneren Energie und der zweite zu dem der Entropie, (Dimension:  $\left[\frac{\text{Energie}}{\text{Temperatur}}\right]$ ) führt.

Ohne merkliche Temperaturbewegung strebt das chemische System ebenso wie jedes mechanische System dem Zustand geringster innerer Energie  $U$  zu, so daß jede Reaktion im Sinne eines Freiwerdens von Reaktionswärme (*Berthelotsches Prinzip*) abläuft. Bei sehr lebhafter Temperaturbewegung versucht sich aber wiederum ein Zustand möglichst großer Unordnung herzustellen, da die Wärmebewegung keine Vorzugsrichtung und damit Ordnung erkennen läßt. Der Zustand größter Unordnung wird durch einen möglichst großen Wert der Entropie  $S$  bzw. kleinen Wert von  $-S$  gekennzeichnet, denn zwischen Entropie und der Zahl  $W$  der Realisierungsmöglichkeiten eines Zustandes besteht der Zusammenhang  $S = k \ln W$  [ $k = \text{Boltzmannsche Konstante}$ ], und ein geordneter Zustand besitzt weniger Realisierungsmöglichkeiten als ein ungeordneter, so daß dem ungeordneten in der Tat die größere Entropie zukommt. Bei mittleren absoluten Temperaturen  $T$  sucht sich ein Zustand einzustellen, bei dem die Summe der dimensionsgleichen Größen  $U/T$  und  $-S$  möglichst gering ist, diese Summe stellt im wesentlichen die oben bereits erwähnte freie Energie  $F$  dar:

$$\frac{F}{T} = \frac{U}{T} - S \quad (1)$$

Jedoch darf man mit der inneren Energie und damit der freien Energie für das chemische Gleichgewicht nur operieren, wenn bei konstantem Volumen gearbeitet wird; beim Arbeiten mit konstantem Druck wird zusätzlich gewöhnlich bei der Reaktion eine Volumenarbeit geleistet, die man dann zu der bei der Reaktion eintretenden Änderung der inneren Energie hinzufügen muß. Bequemer arbeitet man dann gleich mit der Enthalpie  $I = U + pV$  an Stelle der inneren Energie, wo  $V$  das Volumen und  $p$  der Druck ist. Man erhält dann an Stelle der freien Energie die freie Enthalpie  $G$ ,

$$\frac{G}{T} = \frac{I}{T} - S \quad (2)$$

deren Minimum bei gegebener Temperatur für den Gleichgewichtszustand maßgebend ist.

Bei gegebener Temperatur hängt  $S$  bei Gasen stark vom Partialdruck bzw. vom Volumen ab, während  $I$  bzw.  $U$  in diesem Falle als druckunabhängig angesehen werden kann. Dies ist gemäß der obigen statistischen Deutung der Entropie unmittelbar einleuchtend, denn bei doppeltem Volumen  $V$  bzw. halbem Partialdruck gibt es mehr — nämlich doppelt soviel — Realisierungsmöglichkeiten für jede einzelne Molekel, so daß also  $S$  einen additiven Term der Größe  $(N_{jk} \ln V)$  bzw.  $(-N_{jk} \ln p)$  enthalten muß, wo  $N_j$  die Teilchenzahl der betreffenden Molekelsorte bezeichnet. Auf ein Mol bezogen erhält man also mit  $N_j = N_L$  (*Loschmidtsche Zahl*)  $S_j = S_{j1} - R \ln p_j$ , wenn  $S_{j1}$  die Entropie eines Mols des betreffenden Gases bei der vorliegenden Temperatur und dem Druck 1 bedeutet. Die Gl. (2) nimmt also, wenn wir sie für eine Gasmischung reaktionsfähiger Gase anschreiben, die Form an

$$G = n_1 I_1 + n_2 I_2 + \dots - T(n_1 S_{11} + n_2 S_{22} + \dots) + RT \ln [(p_1)^{n_1} (p_2)^{n_2} \dots] \quad (3)$$

Dabei sind die  $n_j$  die Molzahlen der einzelnen Komponenten in der Mischung, und die Enthalpie und Entropie sind additiv aus denjenigen der reinen Komponenten zusammengesetzt. Lassen

<sup>2)</sup> Hierzu vgl. man den Aufsatz von *Frh. C. F. v. Weizsäcker*, in einem der folgenden Hefte.

wir nun in der Gasmischung eine Reaktion ablaufen, bei der sich die Molzahlen  $n_j$  ein wenig verändern, so ändert sich  $G$  insgesamt um:

$$\Delta G = \Delta n_1 I_1 + \Delta n_2 I_2 + \dots - T(\Delta n_1 S_{11} + \Delta n_2 S_{22} + \dots) + RT \ln [(p_1)^{\Delta n_1} (p_2)^{\Delta n_2}]$$

wenn die Änderung so klein bleibt, daß die Partialdrucke sich praktisch nicht ändern. Da nun beim Ablauf einer Reaktion die  $\Delta n_j$  sich wie die stöchiometrischen Umsatzzahlen verhalten müssen, so stellt der Logarithmus in der letzten Klammer nichts anderes dar, als den Ausdruck, der formal in das Massenwirkungsgesetz eingeht; z. B. Reaktion:  $A + B = C + D$ ; Umsatzzahlen:  $\Delta n_A = -1$ ,  $\Delta n_B = -1$ ;  $\Delta n_C = 1$ ,  $\Delta n_D = 1$ ; also

$$\Delta G = -I_A - I_B + I_C + I_D - T(-S_{1A} - S_{1B} + S_{1C} + S_{1D}) - RT \ln \left[ \frac{p_A \cdot p_B}{p_C \cdot p_D} \right]$$

Wenn das System sich bereits im Gleichgewichtszustande befindet, so darf sich  $G$  bei der vorgenommenen kleinen Variation der Molzahlen nicht mehr ändern, da  $G$  ja seinen Minimalwert besitzt. Mit  $\Delta G = 0$  und  $\left[ \frac{p_A \cdot p_B}{p_C \cdot p_D} \right]_{\text{Gleichgew.}} = K_p$  (Gleichgewichtskonstante des Massenwirkungsgesetzes) resultiert dann schließlich:

$$\ln K_p = -\frac{I_A + I_B - I_C - I_D}{RT} + \frac{S_{1A} + S_{1B} - S_{1C} - S_{1D}}{R} \quad (4)$$

Die Differenz der Enthalpiesumme vor und nach der Reaktion stellt nun die Enthalpieabnahme bei der Reaktion, also die u. U. temperaturabhängige Wärmetönung  $W_p(T)$  der Reaktion dar: Mithin resultiert für die Konstante des Massenwirkungsgesetzes

$$\ln K_p = -\frac{W_p(T)}{RT} + \frac{\Delta S_{S1}}{R} \quad (5)$$

wenn  $\Delta S_{S1}$  als Abkürzung für  $S_{1A} + S_{1B} - S_{1C} - S_{1D}$  benutzt wird. Gl. (5) läßt sich sofort auf jede Gasreaktion mit anderen stöchiometrischen Umsatzzahlen übertragen.

Im Prinzip gilt die Gl. (5) auch bei Reaktionen bei hohen Drucken und in Flüssigkeiten, man hat dann lediglich an Stelle der Drucke mit den Aktivitäten — die bei kleinen Drucken bzw. Konzentrationen mit diesen identifiziert werden können — und an Stelle der Entropien und Enthalpien mit den partiellen Entropien und Enthalpien zu rechnen.

Wie man aus Gl. (5) ein verschiedenes Verhalten der Isotope bei chemischen Reaktionen ablesen kann, sei an einem speziellen Beispiel erläutert. Zu diesem Zweck betrachten wir die Vereinigung von Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasserdampf. Führen wir die Reaktion einmal mit gewöhnlichem Wasserstoff, das andere Mal mit einer Isotopenmolekel aus, die ein schweres Wasserstoff-Atom enthält, so entspricht das den stöchiometrischen Gleichungen



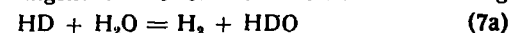
oder den Massenwirkungsgleichungen

$$\frac{p_{H_2} \cdot p_{\frac{1}{2} O_2}}{p_{H_2O}} = K_{H_2O} \text{ bzw. } \frac{p_{HD} \cdot p_{\frac{1}{2} O_2}}{p_{HDO}} = K_{HDO} \quad (9a)$$

Durch Division dieser letzten beiden Gleichungen entsteht:

$$\frac{p_{HD}}{p_{H_2}} \cdot \frac{p_{H_2O}}{p_{HDO}} = \frac{K_{HDO}}{K_{H_2O}} = K \quad (7)$$

d. i. die Massenwirkungskonstante der stöchiometrischen Gleichung



Wenn auch das verschiedene chemische Verhalten der Wasserstoff-Isotope in den verschiedenen Werten von  $K_{H_2O}$  und  $K_{HDO}$  zum Ausdruck kommt, so genügt es für die Praxis (s. u.), wenn wir nur ihr Verhältnis, also die Größe  $K$  der Reaktion (7a) ermitteln, bei der im hergebrachten Sinn chemisch nichts passiert, da auf beiden Seiten der stöchiometrischen Gleichung Wasserstoff und Wasserdampf steht. Die Reaktion (7a) ist eine Austauschreaktion der Isotope, insofern bei ihr ein D-Atom zwischen Wasserstoff und Wasserdampf ausgetauscht wird. Die Konstanten  $K_{H_2O}$  bzw.  $K_{HD}$  sind nun bei Zimmertemperatur außerordentlich klein, da bekanntlich das Gleichgewicht ganz auf der Seite der Wasserdampfbildung liegt. Mithin hat  $\ln K_{H_2O}$  dem Betrage nach einen relativ großen Wert, so daß selbst bei prozentual kleinen Unterschieden der  $W_p$  und  $\Delta S_{S1}$  Werte zwischen zwei Isotopen ein merklicher Unterschied der  $\ln K$ -Werte zu erwarten ist, so daß dann auch das Verhältnis  $K_{HDO}/K_{H_2O}$  merklich von 1 abweichen dürfte. Da beim Wasserstoff die

prozentualen Massenunterschiede der Isotopen unverhältnismäßig höher liegen als bei allen anderen Elementen, wird man sogar einen stärker von dem Normalwert 1 abweichenden Wert von  $K$  der Gl. (7a) erwarten als bei Austauschreaktionen anderer Elemente.

Die Austauschreaktion (7a) beansprucht deshalb besonderes Interesse, weil sie mit maßgebend ist für die Anreicherung von Deuterium bei der Elektrolyse.

Betrachten wir nämlich D-haltigen Wasserstoff im Gleichgewicht mit flüssigem Wasser, so wird sich bei Anwesenheit eines Katalysators ein Austauschgleichgewicht des schweren Wasserstoffs mit dem Wasserdampf über der Flüssigkeit einstellen, welches sich dann gemäß den Dampfdrücken auf die flüssige Phase überträgt. Ist der D-Gehalt relativ gering, so wird der schwere Wasserstoff fast ausschließlich als HD bzw. HDO vorliegen, so daß beim Austausch tatsächlich nur die Gl. (7a) abläuft. Das Verhältnis von D zu H in der Gasphase wird dann, wenn außerdem der Wasserdampfpartialdruck klein im Vergleich zum Wasserstoff-Partialdruck ist, gegeben durch  $\frac{[HD]}{2[H_2]}$ . In der Flüssigkeitsphase ist das

Verhältnis von D zu H etwa gleich dem in den Wassermolekeln in der Gasphase, also gleich  $\frac{[HDO]}{2[H_2O]}$ .<sup>a)</sup> Das Verhältnis von  $[H]:[D]$  in der Gasphase zu dem in der Flüssigkeitsphase, welches gelegentlich als Trennfaktor  $s$  bezeichnet wird, ergibt sich demnach zu  $s = \frac{[H_2] \cdot [HDO]}{[HD] \cdot [H_2O]} = K$ . Man wird also beim Schütteln D-haltigen

Wasserstoffs mit flüssigem Wasser bei Gegenwart geeigneter Katalysatoren (Platin) feststellen, daß das schwere Isotop sich gemäß der Größe des Trennfaktors vornehmlich in der einen Phase anreichert<sup>b)</sup>. Dieses unterschiedliche Verhalten der Isotope kann dann u. U. zu ihrer Trennung benutzt werden.

Es bleibt also zur Ermittlung von  $s$  bzw.  $K$  nach Gl. (5) noch übrig, die Wärmetönung der Reaktion (7a) und die bei dieser Reaktion auftretende Änderung der Entropie zu ermitteln. Die Energiedifferenz zwischen den Ausgangs- und Endprodukten der stöchiometrischen Gl. (7a) rührt nun von den verschiedenen Werten der Nullpunktsenergien der Ausgangs- gegenüber den Endstoffen her.

Die Nullpunktsenergie<sup>c)</sup> einer Molekel stellt eine unmittelbare Folge der Heisenbergschen Ungenauigkeitsrelation dar, nach der bei einer Partikel nicht gleichzeitig Ort und Impuls mit beliebiger Genauigkeit bestimmt sein können. In einer Molekel wie z. B. der  $H_2$ -Molekel können nun die Einzelatome nach der klassischen Vorstellung Schwingungen einer gewissen Frequenz  $\nu$  gegeneinander ausführen. Die Schwingungsamplitude, die nach der klassischen Vorstellung jeden beliebigen Wert besitzen könnte, kann aber nicht verschwinden, denn in diesem Falle wäre der Impuls des einen Atoms relativ zum anderen gleich Null, er wäre also genau bestimmt, und ebenso wäre sein Ort relativ zum anderen Atom genau bestimmt (Gleichgewichtsabstand der Atome). Dies Verhalten widerspricht dem Ungenauigkeitsprinzip, so daß eine gewisse Bewegung und damit eine Schwingungsenergie der Molekel auch im energetisch tiefsten Zustande vorhanden sein muß (Nullpunktsenergie). Der Betrag dieser Nullpunktsenergie  $E_0$  hängt zusammen mit der Frequenz  $\nu$  der Schwingungen über die Plancksche Konstante  $h$ , gemäß

$$E_0 = \frac{1}{2} h \nu \quad (8)$$

Wegen der größeren Masse des D-Atoms ist die Frequenz  $\nu$  der Schwingung in der HD-Molekel, da die Kraftwirkungen in beiden Molekeln gleich sind, geringer als in der  $H_2$ -Molekel, so daß ihre Nullpunktsenergie nach (8) kleiner als die der  $H_2$ -Molekel ist. Bei der Molekel  $H_2O$  bzw. HDO ist zu beachten, daß in diesen drei verschiedene Schwingungsbewegungen möglich sind, so daß die gesamte Nullpunktsenergie einer dieser Molekeln durch die Summe der Nullpunktsenergien der einzelnen Schwingungen gemäß Gl. (8) erhalten wird. Nun sind die Frequenzen der Schwingungen der direkten Messung über den Raman-Effekt und das Ultrarotspektrum zugänglich. Diese Frequenzen sind

$$H_2O = 1,125 \cdot 10^{14}; 1,095 \cdot 10^{14}; 4,784 \cdot 10^{13}$$

$$HDO = 1,116 \cdot 10^{14}; 8,43 \cdot 10^{13}; 4,14 \cdot 10^{13}$$

$$H_2 = 1,248 \cdot 10^{14}; HD = 1,089 \cdot 10^{14}$$

Die Nullpunktsenergie der linken Seite der stöchiometrischen Gleichung (7a) ist demnach um  $\frac{1}{2} h \cdot 1,67 \cdot 10^{13} \cdot 6,03 \cdot 10^{23} / 4,19 \cdot 10^7$  cal größer als die der rechten Seite, wenn wir die Energie gleich auf

ein Mol beziehen. Wir erhalten mithin eine Wärmetönung der Reaktion von 800 cal. Diese Zahl ist freilich noch zu korrigieren, da die Beziehung (8) nur dann genau gilt, wenn die Schwingungen harmonisch sind, was in Wirklichkeit nicht zutrifft. Eine Abschätzung der Anharmonizität der Schwingungen aus anderweitigen spektroskopischen Daten, die hier nicht in allen Einzelheiten Wiedergabe finden soll<sup>d)</sup>, liefert als Wärmetönung schließlich  $W_p = 917$  cal an Stelle von 800 cal.

Die Entropiedifferenz zwischen Isotopen von gleichem Druck hat einen ähnlichen Grund wie die Energiedifferenz. Wir haben gesehen, daß die Nullpunktsenergie des schwereren Isotops die geringere ist; ebenso folgen aber die diskreten Quantenzustände der Energie bei dem schweren Isotop enger aufeinander als bei dem leichten, so daß in einem gewissen Spielraum für die Energie mehr Realisierungsmöglichkeiten bei dem schweren Isotop vorhanden sind. Bei den harmonischen Schwingungen ist die Zahl dieser realisierten Quantenzustände gemäß Gl. (8) proportional zu  $1/\nu$  oder, da die Schwingungsfrequenz eines Oszillators bei gegebener Federkraft umgekehrt proportional zu  $\sqrt{\text{Masse}}$  ist, so wird die Zahl der Realisierungen  $\sim \sqrt{M}$ . Die gleiche Proportionalitätsbeziehung gilt aber auch bei eindimensionalen Translationsbewegungen eines Teilchens (die erwähnte Schwingung erfolgte ja ebenfalls in einer Dimension). Die Zahl der Realisierungen ist bei einer Translationsbewegung in drei Dimensionen dann  $\sim M^{3/2}$ , da man jeden Realisierungszustand für eine Bewegung längs der x-, y- und z-Achse miteinander kombinieren kann. Die Größe  $W$  in der Definitionsgleichung für die Entropie auf S. 43 enthält also einen Proportionalitätsfaktor  $M^{3/2}$ , so daß die Entropie je Molekel ein additives Glied  $3/2 k \ln M$  bzw. je Mol ein solches von  $3/2 R \ln M$  enthält. Ein ähnliches additives Glied resultiert von der Rotationsbewegung, je größer das Trägheitsmoment, um so mehr Realisierungsmöglichkeiten (Quantenzustände) gibt es; es gilt für das additive Glied sogar die gleiche Formel wie oben für das von der Translationsbewegung herrührende Glied:  $3/2 R \ln \bar{\Theta} = R/2 \ln [\Theta_1 \cdot \Theta_2 \cdot \Theta_3]$ , wo  $\Theta_1$ ,  $\Theta_2$  und  $\Theta_3$  die Hauptträgheitsmomente und  $\bar{\Theta}$  ein entsprechend bestimmter Mittelwert. Wenn die Molekel gestreckt ist, also nur Drehungen um zwei Achsen mit dem gleichen Trägheitsmoment  $\Theta$  gestattet, so resultiert für dies additive Glied der Ausdruck  $R \ln \Theta$ . Die Massen und Trägheitsmomente der Isotope sind verschieden, womit man ohne weiteres einen Unterschied der Entropien erhält.

Für die stöchiometrische Gl. (7a) erhalten wir mithin die Entropiedifferenzen<sup>e)</sup>

$$= \frac{1}{2} R \ln \frac{1}{2} + R \ln \frac{\Theta_{HD}}{\Theta_{H_2}} + \frac{1}{2} R \ln \frac{1}{18} + \frac{1}{2} R \ln \frac{\Theta_{H_2O}}{\Theta_{HDO}}$$

Das Einsetzen der entsprechenden Zahlenwerte liefert:  $\Delta S = 0,522$ . Mithin erhalten wir gemäß Gl. (5) für die Gleichgewichtskonstante  $K$  den Ausdruck

$$\log K = -200/T + 0,114 \quad (9)$$

wenn noch an Stelle des log nat der gewöhnliche Logarithmus eingeführt wird. Für eine Temperatur von  $25^\circ \text{C} = 298^\circ \text{abs.}$  erhält man mithin  $K = 0,260$  oder  $s = 3,84$ .

Ein Trennfaktor dieser Größe ( $s \sim 3,8$ ) wurde auch tatsächlich bei den auf S. 44 erwähnten Versuchen von Polanyi u. Horiuti gefunden. Der erhaltene Trennfaktor ist in diesem Falle — wie schon auf S. 43 vermutet — relativ hoch, was ganz wesentlich an dem prozentual so erheblichen Massenunterschied der Wasserstoff-Isotope (100%) liegt, der sonst bei keinem Isotop eines anderen Elementes wieder erreicht wird, denn durch diesen wurde ja die Differenz der Nullpunktsenergien bestimmt.

In prinzipiell der gleichen Weise lassen sich die Austauschgleichgewichte für andere Reaktionen und bei anderen Isotopen bestimmen. Da in den meisten Fällen der prozentuale Massenunterschied bei anderen Isotopen mindestens 10–20mal kleiner ist, erhält man für die entsprechenden log  $K$ -Werte ebenfalls mindestens 10–20mal kleinere Werte, also Trennfaktoren, die unter 1,1 liegen, ja meist den Wert 1,05 noch nicht einmal erreichen. Hieran liegt es, daß die Trennung der

<sup>a)</sup> Th. Förster, Z. physik. Chem., Abt. B 27, 1 [1934].

<sup>b)</sup> Es ist an sich bei Entropieberechnungen zu beachten, daß die von  $M$  und  $\Theta$  unabhängigen Terme für zwei und mehratomige Molekeln verschieden sind; hier braucht darauf keine Rücksicht genommen zu werden, da auf beiden Seiten der Gl. (7a) eine zwei- und eine dreiatomige Molekel steht, so daß bei der Differenzbildung jeweils die konstanten Glieder einander wegheben. Ebenso verhält es sich mit den bei statistischen Rechnungen zu beachtenden Symmetriezahlen in diesem Beispiel.

<sup>c)</sup> Hierbei ist allerdings angenommen, daß die Dampfdrucke der HDO— $H_2O$ -Mischungen dem Raoult'schen Gesetz genügen und sich nicht unterscheiden, was mit genügender Annäherung erfüllt ist.

<sup>d)</sup> Dieser Versuch wurde von M. Polanyi u. J. Horiuti ausgeführt (Nature [London] 132, 819, 931 [1933]).

<sup>e)</sup> Vgl. Clusius, „Die Nullpunktsenergie“, diese Ztschr. 56, 241 [1943].

übrigen Isotope so viel schwieriger ist als die der Wasserstoff-Isotope. Immerhin gestattet die Thermodynamik in Verbindung mit molekular-kinetischen Betrachtungen vorzuberechnen, ob eine bestimmte Austauschreaktion einen größeren Trennfaktor als eine andere liefert und sich, wenn sich das Gleichgewicht genügend schnell einstellt, zur Trennung besser eignet.

#### b) Andere Gleichgewichte

Die gleichen Überlegungen, die hier auf chemische Austauschprozesse angewendet wurden, lassen sich auf andere Gleichgewichte übertragen, die man in der Chemie zwar gewöhnlich gesondert behandelt, die aber thermodynamisch mit einem chemischen Gleichgewicht auf eine Stufe zu stellen sind.

Hierher gehört das Verdampfungsgleichgewicht, welches an sich eine Reaktion:  $(X)_{\text{gas}} \rightleftharpoons (X)_{\text{flüssig}}$  darstellt, wobei beim Übergang von links nach rechts als Wärmetönung die Verdampfungswärme  $L$  frei wird. Für das Gleichgewicht gilt wieder die Gl. (5), die jetzt die Gestalt annimmt:

$$\ln p = -L/RT + \Delta S_1/R \quad (9)$$

wo jetzt  $p$  der Dampfdruck und  $\Delta S_1$  der Entropieunterschied des Dampfes beim Druck 1 und der Flüssigkeit ist. Die Dampfdrucke von zwei Isotopen unterscheiden sich nun wieder, weil sowohl die Verdampfungswärmen als auch die Entropien von Dampf und Flüssigkeit verschieden sind. Der Unterschied der Verdampfungswärmen rührt daher, daß die Molekel in der Flüssigkeit im Kraftfeld der Nachbarmolekeln Schwingungen ausführt, die wieder je nach der Masse des Isotops verschiedene Frequenz und Nullpunktsbewegung besitzen. Um eine Molekel, die bereits eine höhere Nullpunktsbewegung besitzt, aus dem Verband der Nachbarmolekeln in der Flüssigkeit herauszureißen und in den Dampfraum überzuführen, ist ein kleinerer Energieaufwand erforderlich als beim Vorhandensein einer kleineren Nullpunktsbewegung. Das schwerere Isotop, das die kleinere Nullpunktsenergie besitzt, wird also die größere Verdampfungswärme aufweisen. Besonders deutlich wird dieser Unterschied bei den Wasserstoff-Isotopen, von denen das leichte eine Verdampfungswärme von 225 cal und das schwere von 302 cal am Siedepunkt besitzt. Die Entropie des Gases bei gegebenem Druck ist wieder nach der gleichen Überlegung wie oben beim schweren Isotop größer als beim leichten; und ebenso ist es im kondensierten Zustand, so daß insgesamt bei gegebener nicht zu hoher Temperatur<sup>8)</sup> der Entropieunterschied zwischen Gas und Kondensat nicht so sehr ins Gewicht fällt, daß dadurch der Einfluß der unterschiedlichen Verdampfungswärme auf den Druck wieder überkompensiert würde. Mit hin erhält man beim schwereren Isotop den kleineren Dampfdruck und die höhere Siedetemperatur.

Prinzipiell läßt sich zwar dieser Unterschied dazu benutzen, um durch Destillation die Isotope voneinander zu trennen, aber wesentliche Erfolge ließen sich auf diesem Wege nicht erzielen wegen der Kleinheit der Dampfdruckunterschiede. Nur beim Wasserstoff ist der Effekt bei Temperaturen, bei denen merkliche Dampfdrucke vorhanden sind, erheblich,  $K_p(\text{H}_2) = 20,4^\circ$   $K_p(\text{D}_2) = 23,6^\circ$  schon beim Neon ist das Verhältnis der Dampfdrucke am Tripelpunkt nur  $p_{\text{Ne}_{20}} : p_{\text{Ne}_{22}} = 1,058^9$ . Beim Wasser findet man ähnliche Werte. Sowie jedoch der relative Massenunterschied kleiner wird, nähert sich das Dampfdruckverhältnis rasch dem Wert 1. Was hier über das Dampfdruckgleichgewicht gesagt wurde, gilt auch für das Adsorptionsgleichgewicht der physikalischen Adsorption. Die Adsorptionswärmen von Isotopen unterscheiden sich wieder wegen der verschiedenen Nullpunktsenergien, mit denen sich die adsorbierten Molekeln an der Oberfläche des Adsorbens um eine Gleichgewichtslage bewegen. Das Adsorptionsgleichgewicht wird prinzipiell thermodynamisch wieder durch eine Gleichung der Gestalt (5) gegeben, in der man nur zweckmäßig an Stelle der Drucke in der Adsorptionsschicht die Konzentrationen einführt, um mit den üblichen Beziehungen in Einklang zu bleiben. Bei gleicher adsorbierter Menge beobachtet man dann beim schweren Isotop den geringeren Druck im Gasraum. Die Effekte sind bei der Adsorption insofern größer, als z. B. die Differenz der Adsorptionswärmen von HD und  $\text{H}_2$  an Kohle nach Rechnungen von Eyring<sup>10)</sup> bereits 1200 cal betragen soll, während die

Differenz der Verdampfungswärme von  $\text{D}_2$  und  $\text{H}_2$  nur etwa 80 cal ausmacht. Analoge Betrachtungen gelten für das Lösungsgleichgewicht.

Das Schmelzgleichgewicht isotoner Stoffe ist ebenfalls ein wenig verschieden. Den genaueren Grund für diese Unterschiede einzusehen, ist schwieriger als in den vorigen Fällen, da der Schmelzprozeß in seinem tieferen Wesen kinetisch und statistisch nicht mit den gleichen einfachen Methoden zu erfassen ist wie das Verdampfen, was schon rein äußerlich daran erkennbar wird, daß eine einigermaßen befriedigende Theorie des Schmelzvorganges erst in letzter Zeit gefunden wurde<sup>11)</sup>.

Beim Schmelzen erfolgt ein plötzlicher Übergang des kondensierten Körpers von einem Zustand hoher Ordnung in einen solchen relativ geringer Ordnung. Solche Übergänge Ordnung  $\rightarrow$  Unordnung finden aber auch bei einer Reihe anderer Umwandlungserscheinungen im festen Aggregatzustand statt, die meist als Rotationsumwandlungen bezeichnet werden<sup>12)</sup>. Ein Verständnis sowohl des Schmelzvorganges als auch der erwähnten Rotationsumwandlungen als Übergänge Ordnung  $\rightarrow$  Unordnung läßt sich am leichtesten gewinnen, wenn man bei gegebener Temperatur  $T$  den Druck des betreffenden Stoffes als Funktion des Volumens betrachtet. Der Übergang Ordnung  $\rightarrow$  Unordnung bezieht sich dabei bei einer Rotationsumwandlung auf die Orientierung der Molekelrichtungen, beim Schmelzen auf die Lageanordnung der Schwerpunkte der Molekeln.

Betrachten wir also eine  $(p-V)$ -Isotherme des Festkörpers. Diese wird durch zwei Größen beeinflusst. Der Druck wird einmal durch die Abnahme der zwischenmolekularen Kräfte mit dem gegenseitigen Abstand der Teilchen bestimmt, zum andern hat aber auch eine Zunahme der Unordnung einen Einfluß auf die Größe des Drucks. Denken wir uns bei einer Volumenvergrößerung zunächst künstlich die totale Ordnung (also entweder der Molekelrichtungen oder der Schwerpunkte) erhalten, so werden wir eine monotone Abnahme des Druckes mit steigendem Volumen zu verzeichnen haben (Bild 1a); das leichtere Isotop wird aber bei

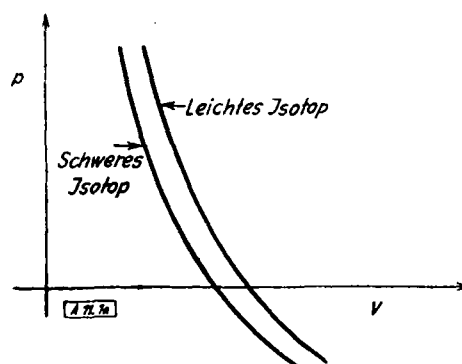


Bild 1a  
(p-V) — Isothermen bei Beibehaltung der Ordnung

gleicher Temperatur und gleichem Volumen den höheren Druck aufweisen, da es bereits infolge der stärkeren Nullpunktsbewegung eine etwas größere Raumbeanspruchung hat. Der Druck selbst geht (bei Beibehaltung der Ordnung) bei einem bestimmten Volumen durch Null (Gleichgewichtslage) und nimmt dann negative Werte an (Zug). In Bild 1a ist das Verhalten für zwei verschiedene Isotope schematisch dargestellt, wobei der Unterschied stärker gezeichnet wurde als er den Tatsachen entspricht, um die folgenden Erörterungen besser hervortreten zu lassen.

Bei zunehmendem Volumen wird sich der Ordnungsgrad verkleinern, u. zw. zunächst langsam, dann mit steigender Schnelligkeit, wenn einmal die erste Lücke in die ursprünglich herrschende ideale Ordnung gerissen worden ist. Mit dieser Verringerung der Ordnung ist ein zusätzlicher Druck verbunden, der entsprechend dem Anschwellen der Unordnung zunächst langsam, dann schneller mit zunehmendem Volumen anwächst und schließlich nach Durchlaufen eines Maximums wieder allmählich nach Null hin abnimmt (Bild 1b).

Mit diesem zusätzlichen Druck verhält es sich ähnlich wie mit

<sup>10)</sup> Proc. nat. Acad. Sci. USA 19, 78 [1933].

<sup>11)</sup> S. z. B. Lennard-Jones u. Devonshire, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. "A" 169, 317 [1939]. Die folgenden Betrachtungen gelten für einfache Molekeln; komplizierte Kohlenwasserstoffe erheischen eine besondere Betrachtung.

<sup>12)</sup> Vgl. hierzu den Bericht von K. Schäfer, diese Ztschr. 56, 99 [1943].

<sup>8)</sup> Eine in diesem Sinne zu hohe Temperatur hat praktisch keine Bedeutung, da man immer bei Temperaturen unterhalb der kritischen bleiben muß, um von einem Dampfdruckgleichgewicht reden zu können.

<sup>9)</sup> Keesom u. Haafjes, Physica 2, 981 [1935].

dem Druck, der in einem Koffer bei unzureichender Verpackung auftritt. Bei wenig vorhandenem Platz ist man genötigt, die Einzelteile gut geordnet unterzubringen, der zusätzliche Druck wird damit verschwindend gering; bei etwas mehr Platz kommt es nicht so sehr auf die günstigste Raumaussnutzung an, und man nimmt einen größeren zusätzlichen Druck in Kauf; wenn schließlich der Koffer sehr groß ist, so ist eine zweckmäßige Verstauerung der Einzelteile für den Druck belanglos, der zusätzliche Druck verschwindet wieder.

Der generelle Verlauf des zusätzlichen Druckes als Funktion des Volumens ist für die verschiedenen Arten von Übergängen Ordnung  $\rightarrow$  Unordnung ähnlich. Die maximale Höhe, die er erreicht, kann dabei zwar von Fall zu Fall sehr verschieden sein. Beim

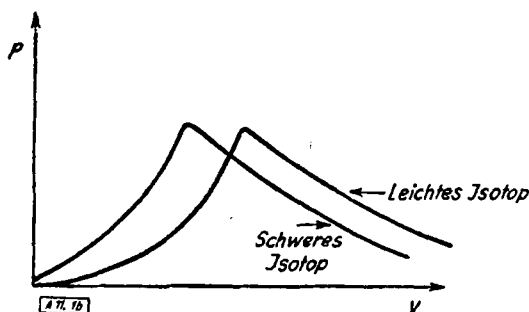


Bild 1b

Zusätzlicher durch den Übergang Ordnung-Unordnung bedingter Druck  
Schmelzprozeß, bei dem einzelne Molekelschwerpunkte von normalen Gitterpunkten auf Zwischengitterstellen gebracht werden, wobei außerdem i. allg. eine Leerstelle im Gitter entsteht, wird der zusätzliche Druck recht groß sein, da die Molekeln auf den Zwischengitterplätzen sehr stark eingedrängt werden; handelt es sich dagegen nur um eine Desorientierung der Molekelrichtungen, durch Drehung der Einzelmolekeln bei Beibehaltung der Schwerpunktslagen, so ist der zusätzliche Druck offensichtlich viel kleiner. Geht man nun zu einer isotopen Molekel über, so wird wegen der bereits oben erwähnten größeren Raumbeanspruchung der leichteren Molekel der zusätzliche Druck bei diesen erst bei einem etwas größeren Volumen ansteigen. Dieser Volumenunterschied wird jedoch in erster Linie bei dem Übergang Ordnung  $\rightarrow$  Unordnung hervortreten, der beim Schmelzen in Erscheinung tritt, da hier die Molekeln auf den Zwischengitterplätzen zu stark eingezwängt werden. Bei der bloßen Desorientierung der Richtungen ist der Unterschied offensichtlich wesentlich geringer. Wir können diesen Sachverhalt so in der Bild 1 näherungsweise zum Ausdruck bringen, daß wir die Druckisothermen der Isotope jeweils durch eine Parallelverschiebung längs der V-Achse auseinander hervorgehen lassen. Die Isothermen, die bei Beibehaltung der Ordnung maßgebend sind, weisen dabei etwa die gleiche Parallelverschiebung auf, unabhängig davon, ob eine Rotationsumwandlung oder ein Schmelzvorgang als Beispiel des Übergangs Ordnung  $\rightarrow$  Unordnung vorliegt. Dagegen werden die Isothermen des Desorientierungsanteils beim Schmelzprozeß eine noch stärkere Parallelverschiebung aufweisen, bei den Rotationsumwandlungen aber eine wesentlich kleinere (praktisch gar keine). In Bild 1b sind diese Verhältnisse schematisch angegeben, wobei die Unterschiede zwischen den Isotopen für den Schmelzvorgang ebenfalls stark übertrieben gezeichnet worden sind. Für die anderen Rotationsumwandlungen ist der Unterschied in der Zeichnung gänzlich vernachlässigt worden.

Die tatsächlichen Isothermen erhalten wir nun durch Überlagerung der beiden in Bild 1a und b gezeichneten Anteile. Man erhält dann bei genügender Größe des Desorientierungsdruckes — was hier durchweg vorausgesetzt sei<sup>13)</sup> — Isothermen, die ähnlich den *van der Waalsschen* Isothermen im unterkritischen Gebiet ein Minimum und ein Maximum aufweisen (Bild 2). Wegen der erwähnten Größenverhältnisse bei den Parallelverschiebungen liegen die Minima und Maxima beim leichten Isotop etwas höher als beim schweren, wenn es sich um eine Rotationsumwandlung handelt<sup>14)</sup>. Der äußere Druck, bei dem bei der vorgegebenen Temperatur Gleichgewicht zwischen einer geordneten und einer ungeordneten Phase herrscht, wird wie bei der bekannten Kon-

<sup>13)</sup> Bei zu kleinem Desorientierungsdruck erhält man keine scharfen Umwandlungen mehr, sondern nur Extrema der Molwärme in kleinen Temperaturgebieten.

struktion an der *van der Waalsschen* Isotherme erhalten durch die Parallele zur V-Achse, die die Flächen zwischen Minimum und Maximum derart aufteilt, daß 1, 4, 3, 1 gleich 2, 3, 5, 2 wird. Man findet dann beim leichten Isotop einen etwas kleineren Gleichgewichtsdruck als beim schweren, wenn es sich um den Schmelzprozeß handelt, dagegen einen merklich höheren, wenn es sich um eine Rotationsumwandlung handelt.

Ist nun die vorliegende Temperatur  $T$  identisch mit der normalen Gleichgewichtstemperatur (Schmelzpunkt, Umwandlungspunkt) des schweren Isotops, bei der der Gleichgewichtsdruck z. B. gleich dem jeweiligen Dampfdruck, oder gleich 1 at, also verglichen mit dem Druckmaßstab der Bild 1 u. 2 sehr klein ist, so daß wir ihn praktisch gleich Null setzen dürfen<sup>15)</sup>, so ist beim leichten Isotop

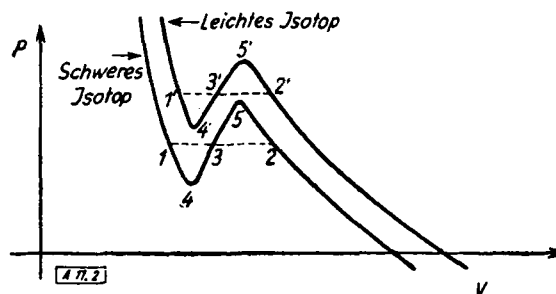


Bild 2

Überlagerung der verschiedenen Druckkurven bei Rotationsumwandlung die gleiche Temperatur nur dann Umwandlungstemperatur, wenn man dieses unter höheren Druck setzt, oder Schmelztemperatur, wenn man es unter Zug (negativen Druck) setzt. Da nun mit steigendem Druck das Phasengleichgewicht normalerweise (d. h. wenn die bei höherer Temperatur stabile Phase das größere Volumen besitzt) nach höheren Temperaturen verschoben wird, so besagt unsere letzte Feststellung, daß die Umwandlungstemperatur des leichten Isotops tiefer liegt, als die des schweren, daß dagegen der Schmelzpunkt des leichten Isotops normalerweise höher liegt als der des schweren. Diese Regel über die Schmelz- und Umwandlungspunkte wurde schon frühzeitig an den Wasserstoff-Isotopen von Verbindungen erkannt<sup>16)</sup>, bei denen die Unterschiede wieder verhältnismäßig groß sind. Und zwar ergibt sich im Einklang mit unseren obigen Überlegungen, daß die Unterschiede der Umwandlungspunkte  $T_u$  (sofern solche vorhanden sind) größer sind als die der Schmelzpunkte  $T_e$ , wofür die nachstehende Tab. 1 einen Beleg bietet. Das Wasser zeigt bezüglich seines Schmelzpunktes ganz in Übereinstimmung mit unseren Feststellungen ein umgekehrtes Verhalten (der Schmelzpunkt von  $D_2O$  liegt um  $\sim 4^\circ$  höher als der von  $H_2O$ ), insofern der Schmelzpunkt von Wasser sich mit steigendem Druck nicht nach höheren, sondern nach tieferen Temperaturen verschiebt<sup>17)</sup>.

Entsprechend der Tatsache, daß zu einer höheren Schmelztemperatur bei vergleichbaren Stoffen die höhere Schmelzwärme gehört, sind die Schmelzwärmen ( $Le$ ) der schweren Isotope i. allg. kleiner als die der leichten, während die Umwandlungswärmen ( $Lu$ ) größer sind. Daß die leichten Isotope die größere Raumbeanspruchung und damit das größere Molvolumen aufweisen, wurde schon oben hervorgehoben. Dies sind aber schon nicht mehr im eigentlichen Sinn chemische Unterschiede.

Die Verschiedenheit der Schmelzpunkte bringt es mit sich, daß sich beim Abtauen eines Kristalls eine Isotopenkomponente in der Schmelze, die andere in der festen Phase anreichert; diese Anreicherungen halten sich jedoch in bescheidenen Grenzen. Beim Wasser, wo der Effekt noch relativ groß ist, sind z. B. Anreicherungen von schwerem Wasser in natürlichen Eisproben (Gletschereis) gefunden worden, die den Restbestand eines etwa auf den 1000. Teil abgeschmolzenen natürlichen Eises darstellen. Die gefundenen Anreicherungen überstiegen jedoch selten 100% des schon im natürlichen Wasser vorhandenen Anteils an schwerer

<sup>14)</sup> Sie würden gleich hoch liegen, wenn die Parallelverschiebungen in 1a und 1b genau gleich wären.

<sup>15)</sup> Bekanntlich sind relativ große Druckänderungen erforderlich, um den Schmelzpunkt und die Umwandlungspunkte im festen Aggregatzustand merklich zu verschieben.

<sup>16)</sup> A. Kruis u. K. Clusius, Z. physik. Chem., Abt. B 38, 156 [1937].

<sup>17)</sup> Der feste Wasserstoff bildet eine Ausnahme von dieser Regel, insofern der  $D_2$  den höheren Schmelzpunkt aufweist, der sich mit zunehmendem Druck nach höheren Temperaturen verschiebt. Beim Wasserstoff fällt aber die Anharmonizität der Schwingungen so stark ins Gewicht, daß die obigen Betrachtungen dadurch wesentlich korrigiert werden müssen.



Komponente<sup>18)</sup>. — Für praktische Zwecke der Trennung von Isotopen dürfte sich der Schmelzpunktunterschied kaum eignen.

Stoff	Tu °K	Te °K	Lu cal	Le cal
H <sub>2</sub> S	126,2	187,6	109	568
D <sub>2</sub> S	132,8	187,1	124	565
H <sub>2</sub> Se	172,5	207,4	267	601
D <sub>2</sub> Se	176	206,2	283	596
CH <sub>4</sub>	20,5	90,6	15,7	224
CD <sub>4</sub>	26,3	89,2	58,7	217,5

Tabelle 1  
Schmelz- und Umwandlungsdaten einiger Wasserstoff-Isotope

### Dynamische Unterschiede

#### a) Gasreaktionen

Neben den Gleichgewichten selbst ist für chemische Prozesse ausschlaggebend, wie schnell sich ein Gleichgewicht einstellt bzw. eine Reaktion abläuft. Wenn z. B. das Gleichgewicht einer Reaktion  $A + B = AB$  praktisch gänzlich auf der Seite der Bildung von AB liegt, die Reaktion aber unendlich langsam abläuft, so wird man bei Zugabe eines Stoffes E eine Reaktion zwischen A und E erhalten, selbst wenn das Gleichgewicht nach wie vor gänzlich auf der Seite der Bildung von AB liegt, wenn nur die Reaktion zwischen A und E genügend rasch vor sich geht. So kann z. B. Wasserstoff in Gegenwart von Sauerstoff, obwohl das Wasserdampfgleichgewicht ganz auf der Seite des Wasserdampfes liegt, noch mit anderen Stoffen reagieren, da eben bei normaler Temperatur die Verbrennung des Wasserstoffs zu langsam erfolgt. Ebenso wie hier der Sauerstoff in Konkurrenz liegt mit einem anderen Gase od. dgl. bezüglich der Reaktion mit Wasserstoff, können nun zwei Isotope bezüglich ihrer Reaktion mit einem anderen Gase oder kondensierten Stoff in Konkurrenz treten. Wird jetzt das eine Isotop rascher als das andere verbraucht, so resultiert insofern ein chemischer Unterschied, als bei der Reaktion mit diesem dritten Stoff vornehmlich das eine Isotop reagiert.

Um diese dynamischen Unterschiede näher zu diskutieren, gehen wir auf die elementaren Beziehungen für die Reaktionsgeschwindigkeit zurück. Es gilt für eine Reaktion  $A + B = AB$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \cdot [B],$$

wobei die Geschwindigkeitskonstante  $k$  in drei Faktoren aufgespalten werden kann, nämlich in die Stoßzahl  $Z$  — eine Reaktion kann offensichtlich nur bei einem Zusammenstoß der Reaktionspartner eintreten —, einen Ausbeutefaktor  $\alpha$  — eine Reaktion erfordert meist eine bestimmte geometrische Konstellation beim Zusammenstoß — und einen Aktivierungsfaktor, also

$$k = Z \cdot \alpha \cdot e^{-AE/RT} \quad (10)$$

wo  $AE$  angibt, mit welcher Energie der Zusammenstoß mit einer definierten geometrischen Konstellation mindestens stattfinden muß, damit eine Reaktion zustande kommt.

Wegen der größeren Geschwindigkeit leichterer Teilchen bei gegebener Temperatur ist die Stoßzahl  $Z$  bei dem leichteren Isotop größer als beim schweren Isotop, wenn es sich um den Zusammenstoß mit einem dritten Teilchen handelt. Das Verhältnis der  $Z$ -Werte ist dabei gleich dem Verhältnis der Wurzeln aus den reziproken reduzierten Massen. Die Ausbeutefaktoren  $\alpha$  dürften sich bei Isotopen nicht unterscheiden, da die geometrischen Stoßbedingungen für das Zustandekommen einer Reaktion nicht von den Massen abhängen. Wegen der kleineren Nullpunktsenergie des schwereren Isotops wird eine größere Energie benötigt, um das schwere Isotop zur Reaktion zu aktivieren; mithin ist der  $e$ -Faktor in Gl. (10) beim leichten Isotop ebenfalls kleiner als bei der Reaktion des schweren Isotops, so daß die Geschwindigkeitskonstante  $k$  beim leichten Isotop größer ist als beim schweren. Die leichten Isotope reagieren daher schneller ab. Beim Gleichgewicht sehen wir oben [Gl. (9)] zwar an einem speziellen Beispiel, das aber typisch ist, daß dort der Energiefaktor und der statistische Entropiefaktor entgegengesetztes Vorzeichen besaßen, während hier beide Faktoren, Stoßfaktor und Energiefaktor, im gleichen Sinne wirken.

Dazu kommt noch, daß die Wärmetönung durch die Differenz der Nullpunktsenergien vor und nach der Reaktion bestimmt wird.

Die Differenz der Aktivierungsenergien setzt man dagegen gewöhnlich gleich der (negativen) Differenz der Nullpunktsenergien im Ausgangszustand an. Infolgedessen ist der Unterschied der Aktivierungsenergien noch größer als der der Wärmetönungen, so daß die Geschwindigkeitskonstanten der verschiedenen Isotope sich noch stärker unterscheiden als die Gleichgewichtskonstanten.

Allerdings ist die Annahme, daß die Differenz der Aktivierungsenergien mit der der Nullpunktsenergien im Ausgangszustand identisch sei, nicht durchweg korrekt. Die Annahme beruht auf der Vorstellung, daß bei der Reaktion zwischen dem Ausgangszustand vor der Reaktion und dem Endzustand nach der Reaktion ein sog. Zwischenzustand überwunden werden muß, der energetisch über Anfangs- und Endzustand gelegen ist, u. zw. derart, daß seine Überschußenergie über dem Anfangszustand gleich der Aktivierungsenergie ist. Diesem Zwischenzustand schreibt man im allg. nur eine geringe Nullpunktsenergie zu, die man praktisch vernachlässigen kann; daher kommt es, daß die Differenz der Nullpunktsenergien des Ausgangszustandes praktisch allein als maßgebend für die Differenz der Aktivierungsenergien angesehen wird. Wie man jedoch an Hand dieser Ausführungen erkennt, muß man wegen der endlichen Nullpunktsenergie des Zwischenzustandes praktisch immer mit mehr oder weniger großen Abweichungen von dieser einfachen Regel rechnen, so daß die Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten hierdurch wieder etwas kleiner werden als nach der ersten einfachen Abschätzung. Einen kurzen Überblick gewährt die folgende Tab. 2, aus der eindeutig hervorgeht, von welcher — prozentual meist beträchtlichen — Größe die Abweichungen von der einfachen Regel sind.

Reaktionen	Temperatur	$k_1/k_2$	Differenz der Aktivierungsenergie kcal	Differenz der Nullpunktsenergie kcal
1. $H + H_2$ 2. $D + D_2$	680°	1,85	0,52	1,8
1. $J_2 + H_2$ 2. $J_2 + D_2$	460°	2,2	0,75	1,8
1. $C_2H_4 + H_2$ 2. $C_2H_4 + D_2$	550°	2,5	0,95	1,8

Tabelle 2  
Reaktionsgeschwindigkeitsverhältnisse einiger isotoper Reaktionen

Für sehr schnelle Reaktionen, wie z. B. Verbrennungen und Explosionen in Gasgemischen, ist vielfach der Herantransport der reaktionsfähigen Molekeln der geschwindigkeitsbestimmende Prozeß; da dieser Transport im wesentlichen durch Diffusion geschieht, so werden sich die Geschwindigkeiten verhalten wie die Diffusionskonstanten der betreffenden Isotope. Bei Isotopen verhalten sich die Diffusionsgeschwindigkeiten etwa wie die Molekulargeschwindigkeiten, also wie die Wurzeln aus den Molekulargewichten. Derartige Versuche wurden von *Clusius*, *Kolsch* u. *Waldmann* in aufsteigenden  $H_2$ - $D_2$ -Flammen durchgeführt<sup>19)</sup>, die zeigten, daß die Zündung dieser Knallgasgemische bei sonst gleichen Bedingungen bei Verwendung von  $D_2$  eine etwa 1,39fache Konzentration verlangte gegenüber der Wasserstoff-Konzentration bei Verwendung von  $H_2$ . Dieses Verhältnis 1,39 entspricht fast genau dem Verhältnis der diesbezüglichen Diffusionskonstanten.

#### b) Reaktionsgeschwindigkeiten in Lösungen

Die Verhältnisse in Lösungen sind unübersichtlicher als bei Gasreaktionen, jedoch beobachtet man auch hier in der Regel eine größere Reaktionsgeschwindigkeit, wenn die Lösung im leichten Isotop erfolgt. Man muß hier sowohl einen reinen Lösungsmittel-einfluß als auch einen Austauschfaktor beachten, die sich im allg. überlagern, wodurch die unübersichtlichere Struktur der Verhältnisse in Lösungen bedingt ist. Der Lösungsmittel-einfluß beruht auf den etwas verschiedenen Löslichkeiten, Diffusionsgeschwindigkeiten, Dielektrizitätskonstanten usw. isotoper Lösungsmittel. (Die Dielektrizitätskonstanten von  $D_2O$  und  $H_2O$  z. B. unterscheiden sich um nur 1%, wogegen sich die Zähigkeiten, Diffusionskonstanten um 20% unterscheiden und die Löslichkeiten ebenfalls Unterschiede dieser Größenordnung aufweisen, die jedoch relativ stark von der Temperatur abhängen können.)

<sup>18)</sup> Vgl. z. B. A. Eucken u. K. Schäfer, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl., NF 3, S. 109 [1935].

<sup>19)</sup> Z. physik. Chem., Abt. A 189, 131 [1941].

Den Lösungsmittelleffekt allein dürfte man bei der basenkatalysierten Bromierung des Nitromethans beobachten<sup>20)</sup>. Geschwindigkeitsbestimmend ist die Umlagerung der Nitro-Form  $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2$  in die Azi-Form  $\text{CH}_2 = \text{NO}_2^-$ , die in der Ablösung eines H-Atoms und der (unendlich rasch erfolgenden) Verschiebung der elektrischen Ladung besteht. Die Umlagerung und damit die Reaktion erfolgt in  $\text{D}_2\text{O}$  etwa um 20% langsamer als in  $\text{H}_2\text{O}$ . Man nimmt an, daß die Lösungsmittelleffekte bei  $\text{D}_2\text{O}$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Lösungen allgemein von dieser Größenordnung seien.

Der Austausch zwischen Wasserstoff-Atomen der reagierenden Molekeln gegen D-Atome aus dem wäßrigen oder ähnlichen Lösungsmittel erfolgt häufig so rasch, daß die reagierenden Molekeln z. B. in  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{D}_2\text{O}$ -Lösung nicht mehr die gleichen sind. Wenn die Reaktion an diesen ausgetauschten Atomen angreift, sind naturgemäß größere Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten zu beobachten. So beobachtet man z. B. in  $\text{D}_2\text{O}$  einen rd. 5mal langsameren Zerfall des Nitramids, dem wegen des erwähnten Austauschs die Formel  $\text{ND}_2\text{—NO}_2$  zukommt, als in  $\text{H}_2\text{O}$ . Da die Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten in Flüssigkeiten längst nicht so weit durchgeführt ist wie die in Gasen, wird es nicht verwundern, daß eine Absolutberechnung der Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeiten bei Isotopen bei Überlagerung der verschiedenen Effekte (Lösungsmittelleffekt — Austausch- effekt) noch nicht gelungen ist. Da die Unterschiede teilweise sehr groß sind — gelegentlich werden bei Zimmertemperatur Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten bei H- und D-Verbindungen bis über 10 beobachtet —, scheint es eine lohnende Aufgabe, auf diesem Wege dem Mechanismus der Reaktionen im flüssigen Zustande näher zu kommen; trotz der bisher hier aufgewandten Mühe ist das Ziel jedoch noch keineswegs erreicht. Oben wurde der Austausch eines Isotops zwischen Lösungsmittel und Reaktionsstoff in dem Sinne behandelt, daß verschiedene Lösungsmittel an ein und denselben Reaktionsstoff austauschen. Daneben kann selbstverständlich der umgekehrte Fall eintreten, daß zwei isotope Reaktionsstoffe in dem gleichen Lösungsmittel isotope Atome an dieses austauschen. Beide Austauschmechanismen werden sich naturgemäß überlagern. Wenn nun das Lösungsmittel katalysierend auf die Reaktion einwirkt, wie z. B. bei der Säure-Basenkatalyse (wo wir als Lösung das säurehaltige [basenhaltige], im allg. wäßrige Lösungsmittel bezeichnen), so hat der Austausch in beiden Richtungen einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, da die Dissoziationskonstanten der Säuren sich in  $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{D}_2\text{O}$  unterscheiden und zum andern auch  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  selbst verschieden dissoziieren. Je stärker der saure bzw. basische Charakter, um so stärker ist auch die katalysierende Wirkung.

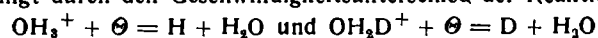
#### c) Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeiten an festen Grenzflächen

Wie bei den homogenen Gasreaktionen beruht auch bei Oberflächenreaktionen der wesentliche Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten, die freilich vornehmlich wieder nur bei Wasserstoff-Isotopen untersucht wurden, in der Verschiedenheit der Molekulargeschwindigkeiten und der Aktivierungsenergie. Daneben dürfte ein Unterschied stark individueller Natur bei den chemischen Adsorptionen eine Rolle spielen. Im Gegensatz zu der auf S. 45 erwähnten physikalischen Adsorption, bei der das schwere Isotop stärker adsorbiert wird, ist im Falle des Wasserstoffs bei der chemischen Adsorption manchmal eine stärkere Adsorption des leichten Isotops im Gleichgewicht beobachtet worden (z. B. an Cu und Zn-Mo-Oxyd-Katalysatoren). Die Reaktionsgeschwindigkeiten an Grenzflächen katalysierter einfacher Reaktionen, wie  $\text{H}_2 + \text{D}_2 = 2\text{HD}$  bzw.  $\text{H}_2 + \text{H}_2 = 2\text{H}_2$  (welch letzteren Reaktionsablauf man mittels der Parawasserstoff-Umwandlung verfolgen kann), unterscheiden sich nur um einen Faktor der Größe 2 bis 3. Eine Berechnung mit Hilfe der verschiedenen Aktivierungswärmen für die H- und D-Reaktion (aus den Temperaturabhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeiten ermittelt) und der entsprechend den Molgeschwindigkeiten verschiedenen Stoßzahlen gemäß Gl. (10) liefert zwar meist eine qualitativ richtige Aussage über die Größe des Unterschieds, eine voll befriedigende quantitative Übereinstimmung ist jedoch bislang nicht durchweg erzielt worden. Abweichend vom Normalfall gibt es Reaktionen, bei

<sup>20)</sup> O. Reitz, ebenda 176, 363 [1936].

denen das schwerere Isotop schneller reagiert als das leichte, wie z. B. die Hydrierung des schweren Äthylens an Nickel in der Nähe von Zimmertemperatur<sup>21)</sup>.

Zu den hier zu erwähnenden Unterschieden gehört auch die verschiedene Geschwindigkeit, mit der leichtes und schweres Wasser durch den elektrischen Strom zersetzt werden, ein Unterschied, der bekanntlich zur Darstellung von größeren Mengen schweren Wassers benutzt wird. Nach unseren heutigen Vorstellungen vollzieht sich die katalytische Wasserstoff-Abscheidung in folgenden Schritten<sup>22)</sup>: 1. Herantransport der  $(\text{OH}_3^+)$ -Ionen an die Kathode, 2. Befreiung der  $\text{H}^+$ -Ionen aus ihrer Hydrat-Hülle ( $\text{OH}_3^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ ), Neutralisation der  $\text{H}^+$ -Ionen an der Elektrode und Adsorption der so gebildeten H-Atome. Dieser zweite Schritt wird als der geschwindigkeitsbestimmende angesehen, da unter dieser Annahme die richtige Temperaturabhängigkeit der Überspannungserscheinungen berechnet werden kann. An diese beiden Schritte schließt sich dann als rasche Folgereaktion die Bildung der  $\text{H}_2$ -Molekeln und deren Entfernung von der Elektrode an. Demnach wird der Trennfaktor bei der Elektrolyse des Wassers bedingt durch den Geschwindigkeitsunterschied der Reaktionen



Setzt man den Unterschied der Aktivierungsenergien der beiden Reaktionen entsprechend S. 44 gleich der Differenz der Nullpunktsenergien der  $(\text{OH}_3^+)$  und  $(\text{OH}_2\text{D}^+)$ -Ionen, so läßt sich dieser Unterschied modellmäßig relativ gut abschätzen, wenn auch die Schwingungsfrequenzen der  $\text{OH}_3^+$ - bzw.  $\text{OH}_2\text{D}^+$ -Ionen nicht direkt beobachtet werden konnten. Unter Annahme plausibler Werte für die Größe der zwischen O-Ion und H- bzw. D-Ion wirkenden Kräfte wurden von Th. Förster<sup>23)</sup> diese Frequenzen und damit die Nullpunktsenergien zu 21,4 bzw. 19,55 kcal abgeschätzt, womit das Verhältnis der entscheidenden Aktivierungsenergiefaktoren der Gl. (10) in beiden Fällen ergibt:

$$e^{-\frac{A_1 E_1}{RT}} / e^{-\frac{A_2 E_2}{RT}} = e^{\frac{21400 - 19550}{RT}} = e^{\frac{1850}{RT}}$$

woraus man bei Zimmertemperatur einen Wert  $\sim 24$  erhält, der aber noch nicht mit dem Trennfaktor bei der Elektrolyse identisch ist, da einerseits die Stoßfaktoren noch nicht beachtet wurden und zum andern die Differenz der  $A_1 E_1$ -Werte doch meist merklich kleiner als die der Nullpunktsenergien ist; man wird dann im günstigsten Falle einen Trennfaktor von der Größenordnung 10 bis 20 erwarten dürfen, wenn wirklich die Geschwindigkeit der angezogenen Reaktionen ausschlaggebend ist für den Trennfaktor s.

Es ist jedoch damit zu rechnen, daß sich gelegentlich bei der Elektrolyse an der Kathode nur das Gleichgewicht der Reaktion  $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HD} + \text{H}_2\text{O}$  einstellt, dann findet man Trennfaktoren der Elektrolyse, die entsprechend S. 44 bei 3—4 gelegen sind. An besonders aktiven Elektroden wurden in der Tat s-Werte von nahezu 20 gefunden, während bei inaktiven Elektroden Werte bis herab zu  $s = 3$ —4 beobachtet wurden<sup>24)</sup>. Je nachdem wird man mit vorwiegender Einstellung des Gleichgewichts an der Elektrode als Katalysator rechnen oder damit, daß der Geschwindigkeitsunterschied allein maßgebend ist, wenn die Reaktionsprodukte nach dem oben erwähnten zweiten Schritt genügend rasch entfernt werden, damit jegliche Gleichgewichtseinstellung vermieden wird.

Dieser elektrochemische Unterschied von Isotopen ist naturgemäß auf solche Isotope beschränkt, die an der Elektrolyse aktiv beteiligt sind, wie dies bei HD der Fall ist. Dagegen gelten die übrigen hier erwähnten Geschwindigkeitsunterschiede prinzipiell für alle reaktionsfähigen Isotope — also für alle Elemente, bis auf die inerten Edelgase. Jedoch ist die Mehrzahl der experimentellen Untersuchungen über die Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeiten wie auch der Gleichgewichte bei Isotopen an den Wasserstoff-Isotopen ausgeführt worden, da zur Zeit nur diese in ausreichendem Maße zur Verfügung stehen.

Eingeg. 22. Dezember 1944. [A. 11].

<sup>21)</sup> Eine Klärung der Verhältnisse bei der katalyt. Hydrierung des Äthylens dürfte vermutlich nur mit Vorstellungen möglich sein, wie sie von Eucken u. Mitarb. — namentlich im Hinblick auf die Adsorption — entwickelt wurden (vgl. Vortragsber. A. Eucken in der 250. Sitzung der Göttinger Chem. Ges., im Druck).

<sup>22)</sup> S. z. B. K. Wirtz, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44, 303 [1938].

<sup>23)</sup> Ebenda 44, 45 [1938].

<sup>24)</sup> A. Eucken u. K. Bratzler, Z. physik. Chem., Abt. A 174, 273 [1936].