

Der durch Co-cyanid und Ru-chlorid aktivierte Wasserstoff vermag zugegebene Substrate zu reduzieren und zu hydrieren, während durch OH⁻-Ionen neben dem Isotopenaustausch und der p-H₂-Umwandlung keine anderen Wasserstoff-Reaktionen beobachtet werden konnten.

Isotopenaustausch zwischen Wasserstoff und Ammoniak in Gegenwart von Kaliumamid

G. Dirian et al., Saclay (Frankreich)

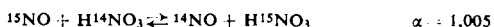
Der Wert des Trennfaktors $\alpha = \frac{(D/H)_{NH_3}}{(D/H)_{H_2}}$ für die Verteilung von D und H zwischen Ammoniak und Wasserstoff im Gleichgewicht läßt sich durch $\log \alpha = \frac{233 \pm 1}{T} - 0,2283$ im Temperaturbereich von -75 bis -25 °C ausdrücken.

Die Geschwindigkeit des Isotopenaustausches zwischen Wasserstoff und Ammoniak mit Kaliumamid als Katalysator wurde zwischen -40 und +70 °C bei Wasserstoff-Drucken von 0,2 bis 100 atm unter Verwendung einer Katalysatorkonzentration von $4 \cdot 10^{-3}$ bis 1,4 m untersucht. Je nach den Versuchsbedingungen ist dabei die Diffusion des Wasserstoffs durch die Phasengrenzfläche oder die Flüssigkeit oder die Aktivierung des Wasserstoffs durch den gelösten Katalysator geschwindigkeitsbestimmend. Die Geschwindigkeit der eigentlichen Austauschreaktion ist proportional dem Wasserstoff-Druck und im Bereich von 0,02 bis 1 n proportional der Kaliumamid-Konzentration. Die Aktivierungsenergie wird dabei mit 8 ± 1 kcal/Mol angegeben. Da die Konzentration des Amid-Ions wegen der sehr geringen Dissoziation des Kaliumamids in Ammoniak nur mit der Wurzel aus der Kaliumamid-Konzentration anwächst, kann die Aktivierung des Wasserstoffs nicht allein durch eine Reaktion mit dem Amid-Ion erklärt werden; es ist anzunehmen, daß das K⁺-Ion und das NH₂⁻-Ion gleichzeitig in einem Dreierstoß den Wasserstoff bei der Bildung des austauschfähigen Zwischenzustandes angreifen. In sehr verdünnten Kaliumamid-Lösungen, in denen die Wahrscheinlichkeit eines Dreierstoßes von K⁺, NH₂⁻ und H₂ äußerst gering ist, steigt die Austauschgeschwindigkeit mit der Wurzel aus der Kaliumamid-Konzentration oder proportional zur Konzentration der Amid-Ionen an.

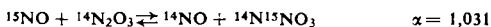
Chemische Austauschreaktionen zur Anreicherung von Stickstoff- und Sauerstoff-Isotopen

T. I. Taylor, New York (USA)

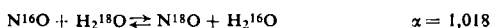
Die Anreicherung von ¹⁵N bis zu 99,7 % gelingt durch Ausnutzung der Austauschreaktionen



und



in Gegenstromkolonnen, wobei sich ¹⁵N in der flüssigen Phase anreichert. Wegen des schnellen Austausches zwischen NO und N₂O₃ ist das zweite System besonders zur ¹⁵N-Anreicherung geeignet. Im ersten System findet gleichzeitig ein Austausch zwischen den Sauerstoff-Isotopen statt

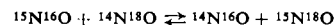


der zur Anreicherung von ¹⁸O in der Gasphase führt. Wegen der langsamen Einstellung dieses Gleichgewichtes ist hierbei der Bodenwirkungsgrad geringer als bei der ¹⁵N-Anreicherung. Für die Anreicherung von ¹⁸O scheint der Gegenstromaustausch von CO₂ mit H₂O ($\alpha = 1,038$) besonders aussichtsreich, wenn er durch einen Katalysator beschleunigt werden kann. Der Gegenstromaustausch gelingt nur über eine Phasenumkehr, die mit meist kostspieligen chemischen Reaktionen erzwungen werden muß.

Katalyse des Isotopenaustausches in NO

W. Spindel et al., New Jersey (USA)

Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung des Isotopenaustausches



ist von Bedeutung für die Anreicherung von schweren Sauerstoff- und Stickstoff-Isotopen durch Destillation von flüssigem NO. In hochgereinigtem NO findet der Austausch weder bei -200 °C noch bei Zimmertemperatur statt, er wird jedoch durch NO₂ katalysiert. Dabei ist die Austauschgeschwindigkeit proportional der NO- und der NO₂-Konzentration. Es wird angenommen, daß der Austausch über N₂O₃, das als Zwischenprodukt aus NO und NO₂ gebildet wird, abläuft:



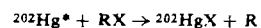
N₂, N₂O und H₂O haben keine katalytische Wirksamkeit. Bei Zusatz von O₂ wird nach Durchlaufen einer Induktionsperiode, in der NO zu NO₂ oxydiert wird, der Austausch auch beobachtet.

Photochemische Isotopenanreicherung

H. E. Gunning, Alberta (Canada), R. Gibert, Nancy (Frankreich) sowie M. Desnoyer, G. Nief und E. Roth, Saclay (Frankreich)

Auf Grund der Hyperfeinstruktur der Spektrallinien ist es möglich, photochemisch eine Isotopenanreicherung zu erzielen, wenn durch Resonanzabsorption ein Isotop einer Mischung bevorzugt angeregt werden kann. Die Resonanzstrahlung für ein bestimmtes Isotop kann erhalten werden durch die Lichtemission eines Gases, das mit diesem Isotop angereichert ist. Photochemische Reaktionen eignen sich besonders für die Anreicherung einzelner Hg-Isotope, da intensive Hg-Lampen mit beliebigen Hg-Isotopen hoher Isotopenreinheit leicht hergestellt werden können. Dabei wird die Hyperfeinstruktur der 2573 Å Resonanzlinie (Anregung zum Hg 6³p₁) ausgenutzt.

Die mit einer Hg-Lampe in einer Durchflußapparatur angeregten Hg-Atome reagieren in der Gasphase u. a. mit H₂O, HCl und Alkylchloriden unter Bildung von festem Quecksilberoxyd und Kalomel. Bei Anregung mit einer mit ²⁰²Hg gefüllten Lampe enthalten die aus natürlichem Quecksilber (29,8 % ²⁰²Hg) gewonnenen Reaktionsprodukte bis zu 50 % ²⁰²Hg, in Gegenwart ungesättigter organischer Verbindungen wie Butadien, Benzol, Isopren u. a. sogar bis zu 80 % ²⁰²Hg. Die bevorzugte Bildung des ²⁰²Hg-Reaktionsproduktes ist durch die Reaktion



(R = H oder Alkyl, X = Cl oder OH) bedingt. Ein Teil des angeregten ²⁰²Hg* spaltet jedoch RX in Atome oder Radikale R und X, ohne sofort eine Reaktion mit X einzugehen. Letzteres bildet erst in einer sich anschließenden Reaktion mit beliebigen, nicht angeregten Hg-Atomen HgX. In Gegenwart ungesättigter Verbindungen werden R und X abgefangen, so daß die Sekundärreaktion ausbleibt und dadurch die relative Ausbeute des direkt gebildeten ²⁰²HgX erhöht wird. Entsprechend ist auch eine Anreicherung der anderen Hg-Isotope möglich.

Ionenwanderung in Salzen und geschmolzenen Metallen

A. Klemm, Mainz

Der erwartete Zusammenhang zwischen der Wanderungsgeschwindigkeit und der Masse der Ionen ($b \sim 1/\sqrt{m}$ oder allgemeiner $b \sim m^{-\mu}$ mit $\mu = 0,5$) ist bisher nur für Isotope Li-Ionen in Quarz bis zu 800 °C und für Isotope Na-Ionen in festem KCl und in NaCl bei 750 °C gefunden. In allen anderen untersuchten festen Systemen (z. B. Ag⁺ in AgJ, Li⁺ in Li₂SO₄) ist der Isotopeneffekt der Ionenbeweglichkeiten sehr

viel kleiner ($\mu \approx 0,1$). Der geringe Isotopeneffekt in AgJ und Li_2SO_4 -Kristallen mit hoher elektrischer Leitfähigkeit wird durch die Annahme erklärt, daß die wandernden Ionen derart gekoppelt sind, daß sie sich nicht überholen können, während sie in schlecht leitenden NaCl-Kristallen voneinander unabhängig wandern.

In geschmolzenen Salzen werden verhältnismäßig große Isotopieeffekte gefunden, wenn die zu untersuchenden Kationen durch andere verdünnt werden: z. B. für KCl (2 %) in Lithchlorid ist $\mu = 0,32$, für LiCl (10 %) in PbCl_2 ist $\mu = 0,30$, während für die reinen Salze $\mu = 0,15$ bzw. $0,024$ gefunden wurde. Der Isotopieeffekt in Schmelzen hat einen schwach negativen Temperaturkoeffizienten. Das ist wahrscheinlich durch die mit Temperaturänderungen verbundenen Strukturänderungen und besonders durch Änderungen des Dissoziationsgrades der Salze verursacht.

In geschmolzenen Metallen ist der Unterschied der Beweglichkeiten der Isotope von der gleichen Größenordnung wie in geschmolzenen Salzen, aber die Richtung ist umgekehrt: die leichten Isotope wandern zur Anode, wie an Hg, Li, K, Rb, In, Sn, Zn und Cd festgestellt worden ist. In diesen Fällen ist der Temperaturkoeffizient des Isotopieeffektes positiv. Der Effekt rührt wahrscheinlich daher, daß die fehlgeordneten Ionen des Metalls der Elektronendrift besonders ausgesetzt sind. Sie werden deshalb zur Anode getrieben, wobei die leichten Isotope wegen ihrer größeren Beweglichkeit rascher vorankommen.

Isotopieeffekte beim Stoffwechsel

D. Rittenberg, S. M. Rittenberg und E. Borek, New York (USA).

R. Coehlo und I. Pinset-Härström, Saclay (Frankreich)

Bei natürlichen Stoffwechselvorgängen, in denen C-H-Bindungen gelöst werden, sind bisweilen erhebliche Fraktionierungen der Wasserstoffisotope gefunden worden. Der D-Gehalt von Alkohol ist um etwa 40 ppm niedriger als der der Glukose (≈ 155 ppm), aus der er durch Gärung entsteht. Bernsteinsäure-Dehydrase oxydiert deuterierte Bernsteinsäure 2 bis 6mal langsamer als normale Bernsteinsäure; dagegen zeigt sich kein Isotopieeffekt bei der Oxydation von normaler und deuterierter Bernsteinsäure durch vollständig deuterierte Dehydrase, die aus in D_2O mit deuterierter Essigsäure gezüchteten *E. Coli*-Bakterien gewonnen wurde. Die Unterschiede zwischen deuteriertem und normalem Enzym sind bedingt durch Substitution von H durch D an nicht austauschfähigen Plätzen der Kohlenstoffkette des Enzyms, da auch in leichtem Wasser das deuterierte Enzym bei der Bernsteinsäure-Dehydrierung keinen Isotopieeffekt zeigt. Vollständiger Austausch von normalem Wasser gegen D_2O oder H_2^{18}O führt bei Mikroorganismen zu Veränderungen der Zellstruktur und des Stoffwechsels, die Wachstumshemmungen und Verzögerungen der Zellteilung zur Folge haben. Ersatz von ^{14}N durch ^{15}N zeigt dagegen keinen nachweisbaren Einfluß. Es wird angenommen, daß die Substitution von H oder ^{16}O durch D oder ^{18}O die Stärke der Wasserstoff-Brückenbindungen und damit die Struktur der Proteine verändert.

Die Synthese von ATP aus ADP und Phosphobrenztraubensäure durch Phosphobrenztraubensäure-Kinase verläuft im schweren Wasser langsamer als im normalen Wasser. Dabei wird der bekannte unterschiedliche Einfluß von K^+ , Rb^+ und Na^+ -Ionen auf die Aktivierung der Kinase weitgehend unterdrückt. Der Effekt kann nicht durch verschieden starke Hy-

dratation der Ionen in schwerem und leichtem Wasser, sondern eher durch Veränderung der Struktur der Kinase erklärt werden.

Zum Heiß-Kalt-Verfahren

M. Varshavsky und S. E. Vaisberg, Moskau (UdSSR)

Beim Heiß-Kalt-Verfahren zur Anreicherung von schwerem Wasser durch Gegenstrom-Isotopenaustausch zwischen wäßriger Lösung und Gas (H_2S , HCl , H_2) ist die gegenseitige Löslichkeit bzw. Mischbarkeit der Komponenten zu berücksichtigen: Das Gas löst sich in Wasser, die Gasphase ist mit Wasserdampf gesättigt. Am System flüssiges H_2O , gasförmiges HCl , dessen Löslichkeit in Wasser extrem groß ist, wurde der Einfluß dieser Faktoren auf die Anreicherung durch berechnete Anreicherungskurven demonstriert. Es zeigt sich, daß zur Erzielung der maximalen Anreicherung das Molstromverhältnis Gas/Flüssigkeit um 10–15 % höher sein muß als in den entsprechenden Systemen ohne gegenseitige Löslichkeit der Komponente.

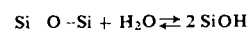
Geologische Trennungen

E. Roth, J. Fructus-Riquebourg und H. Merigoux, Saclay (Frankreich)

Der D-Gehalt natürlicher Wässer kann je nach Herkunft beträchtlich schwanken. So wurden antarktische Niederschläge mit nur 105 ppm und Kondenswasserproben einer natürlichen Gasquelle (Lacq) mit 214 ppm Deuterium im Vergleich zu 140 bis 150 ppm für Süß- und Meerwasser gefunden. Diese Variation des D-Gehaltes des Wassers ist durch Fraktionierung infolge Verdampfung und Kondensation bzw. durch chemischen Isotopenaustausch (z. B. mit H_2S) bedingt. Da bei Fraktionierungen, aber nicht beim Wasserstoff-Isotopenaustausch, sich der ^{18}O -Gehalt des Wassers in etwa gleicher Weise ändert wie der D-Gehalt, kann man für die Wasserproben leicht die Ursache für die Verschiebung des D-Gehaltes angeben. Bei Kenntnis des Verlaufs des Trennfaktors mit der Temperatur ist es möglich, aus dem gemessenen D-Gehalt einer Wasserprobe Angaben über die Temperatur, bei der die Niederschlagsbildung oder der chemische Isotopenaustausch stattfand, also die Temperatur der Wolke bzw. der Gasquelle, zu machen. Durch schichtweise Analyse des D-Gehaltes von Gletschereis und Schnee, selbst bei Proben mit einem Alter von mehreren 1000 Jahren, kann man die jahreszeitlichen Temperaturschwankungen nachweisen und damit Altersangaben für das Eis machen. - An einzelnen Hagelkörnern konnte durch Isotopenanalyse die schichtweise Bildung durch Kondensation von Wasser in verschiedenen Temperaturgebieten einer Wolke nachgewiesen werden.

Das bei diesen Untersuchungen verwendete Isotopenanalytischen Verfahren mit einem Massenspektrometer ist so empfindlich, daß z. B. an einem Hagelkorn von 3,3 g durch langsames Verdampfen nacheinander 384 Bestimmungen mit einer Genauigkeit von 0,1 ppm durchgeführt werden konnten.

Die Kristallisation von Gläsern bzw. das Schmelzen von Silicaten und Feldspaten ist bei Gegenwart eines hohen Wasserdampfdruckes stark beschleunigt. Es muß angenommen werden, daß bei der Phasenumwandlung der Aufbruch der Si-O-Si-Bindungen mit Wasser über das Gleichgewicht



verläuft, da bei Zugabe von in ^{18}O angereichertem Wasser ein schneller Austausch der Sauerstoff-Isotope während der Phasenumwandlung beobachtet wird.

[VB 598]