

viel kleiner ($\mu \approx 0,1$). Der geringe Isotopeneffekt in AgJ und Li₂SO₄-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 Isotopeneffekte gefunden, wenn die zu untersuchenden Kationen durch andere verdünnt werden: z. B. für KCl (2 %) in Li-chlorid ist $\mu = 0,32$, für LiCl (10 %) in PbCl₂ ist $\mu = 0,30$, während für die reinen Salze $\mu = 0,15$ bzw. 0,024 gefunden wurde. Der Isotopeneffekt 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 Isotopeneffektes positiv. Der Effekt führt 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.

Isotopeneffekte 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 6 mal langsamer als normale Bernsteinsäure; dagegen zeigt sich kein Isotopeneffekt bei der Oxidation von normaler und deuterierter Bernsteinsäure durch vollständig deuterierte Dehydrase, die aus in D₂O 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 Isotopeneffekt zeigt. Vollständiger Austausch von normalem Wasser gegen D₂O oder H₂¹⁸O führt bei Mikroorganismen zu Veränderungen der Zellstruktur und des Stoffwechsels, die Wachstumshemmungen und Verzögerungen der Zellteilung zur Folge haben. Ersatz von ¹⁴N durch ¹⁵N zeigt dagegen keinen nachweisbaren Einfluß. Es wird angenommen, daß die Substitution von H oder ¹⁶O durch D oder ¹⁸O 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 verschiedene 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 (H₂S, HCl, H₂) 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 H₂O, 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.

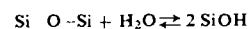
Geologische Trennungen

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 H₂S) bedingt. Da bei Fraktionierungen, aber nicht beim Wasserstoff-Isotopenaustausch, sich der ¹⁸O-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 Isotopenanalyseverfahren 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 ¹⁸O angereichertem Wasser ein schneller Austausch der Sauerstoff-Isotope während der Phasenumwandlung beobachtet wird.

[VB 598]