

### Stabile Isotope, ihre Messung und ihre Verwendung

Von Prof. Dr. J. MATTAUCH

#### Einleitung

Die Atome eines stabilen chemischen Elementes bestehen in der Regel aus mehreren Arten, die sich vor allem durch ihr Gewicht unterscheiden — den Isotopen Atomarten. Da die Isotope eines Elementes alle die gleiche Kernladungszahl haben, kommen sie auf den gleichen Platz des Periodischen Systems zu stehen und sind für den Chemiker nicht oder fast nicht zu unterscheiden. Fast alle Methoden, sie zu trennen oder zu messen, beruhen daher auf dem Unterschied der Masse. Zur Trennung wägbarer Mengen von Isotopen sind, besonders in letzter Zeit, schwierige und sinnreiche Methoden von G. Hertz, von K. Clusius und G. Dickel, sowie von H. C. Urey und seinen Mitarbeitern entwickelt worden. Über einen neuartigen Versuch dieser Art, der bei einigen Elementen zu einer Verschiebung des natürlichen Isotopenverhältnisses geführt hat, berichtet eine Arbeit von A. Klemm. Hier soll uns die Messung von Isotopen im Massenspektrographen beschäftigen, einem Apparat, der seinen Namen von Aston erhalten hat, der als erster ein allgemein brauchbares Instrument dieser Art geschaffen hat.

#### Massenspektrographen und die Messung der relativen Häufigkeit von Isotopen

Im Massenspektrographen werden die Isotope jedes Elements in der Regel in unwägbarer Menge, aber völlig quantitativ getrennt, ähnlich wie im optischen Spektrographen die Auflösung eines Lichtstrahls in die Spektrallinien verschiedener Wellenlängen erfolgt. Die Trennung wird durch die verschieden starke Ablenkung bewirkt, die bewegte und geladene Atome in elektrischen und magnetischen Feldern erfahren. Man hat sich also zunächst durch Entzug eines oder mehrerer Hüllenelektronen Ionen des zu untersuchenden Elements zu beschaffen und diese dann mit Hilfe eines elektrischen Feldes von 20–30 kV zu beschleunigen, so daß sie geeignet ausgeblendet als Ionenstrahl durch einen Kanal oder Schlitz in das Hochvakuum des eigentlichen Massenspektrographen eintreten können. Das geschieht besonders für Gase und Dämpfe in der Glimmentladung der altbekannten Kanalstrahlröhre oder neuerdings, ähnlich wie bei der Erzeugung optischer Spektren, in dem von A. J. Dempster<sup>1)</sup> entwickelten Hochfrequenzfunken zwischen Elektroden des zu untersuchenden Materials. Durch das Elektronenmikroskop und die Fernsehapparate ist heute wohl allgemein bekannt, daß man elektrische und magnetische Felder so gestalten kann, daß sie so wirken wie Linsen in der Optik. Obwohl Aston lange vor Bekanntwerden der Elektronenoptik Feldformen angegeben hat, die einen Ionenstrahl fokussieren können, ähnlich wie beim Licht die Linsen, hat er bei seinem Massenspektrographen nicht diese, sondern eine andere, neuartige, den Verhältnissen bei den Ionenstrahlen durchaus angepaßte Art der Fokussierung angewandt. Erschwerend gegenüber dem Licht ist nämlich bei Ionenstrahlen die Tatsache, daß der Strahl nicht nur Ionen verschiedener Masse, sondern auch solche verschiedener Geschwindigkeit enthält. Aston hat nun eine andere Eigenschaft, nämlich die Prismenwirkung der Ablenkfelder, so auszunützen verstanden, daß er sie, optisch gesprochen, zu einem achromatischen Prismensatz vereinigte, der den Ionenstrahl zwar in seine Massen analysiert, aber die verschieden geschwindigen Teilchen für jede Masse vereinigt oder fokussiert.

<sup>1)</sup> A. J. Dempster, Proc. Amer. Phil. Soc. 75, 755; [1935]. - Rev. Sci. Instruments 7, 46; [1936].

Trotz vielfacher Bemühungen von mehreren Seiten ist es erst 1934 — 20 Jahre nach Aston's erstem Apparat — gelungen, und zwar meinem damaligen Mitarbeiter in Wien, R. Herzog<sup>2)</sup>, die Theorie der Linsen- und Prismenwirkung der in Betracht kommenden Ablenkfelder in genügend vollkommener Weise zu entwickeln, so daß uns<sup>3)</sup> die Berechnung und Aufstellung eines Massenspektrographen möglich war, der in jeder Beziehung seinem lichtoptischen Vetter entspricht, ähnlich wie das Elektronenmikroskop dem Lichtmikroskop (s. Bild 1). Die Teilchen verschiedener Masse treten durch

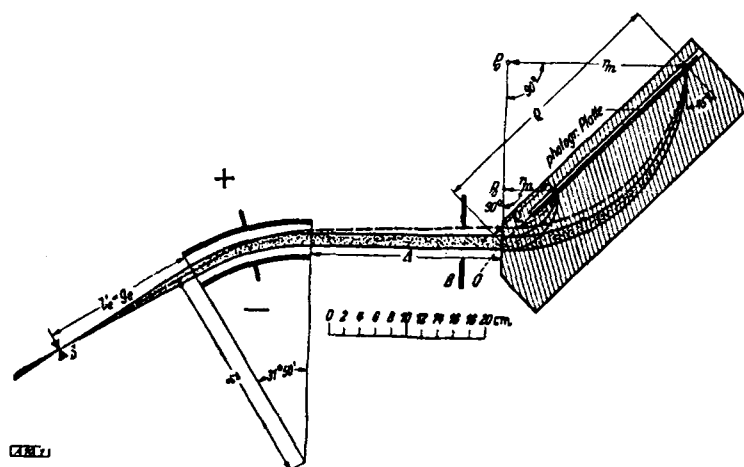


Bild 1

Massenspektrograph nach J. Mattauch und R. Herzog

Die aus der Ionenquelle (Gasentladung oder Hochfrequenzfunken) kommenden Kanalstrahlen werden durch den Kanal und den Spektrographenspalz S ausgeblendet und zunächst in dem elektrischen Feld zwischen den mit + und - bezeichneten Platten abgelenkt.

Das elektrische Radialfeld vom Ablenkwinkel  $\pi/8 \cdot \sqrt{2} = 31^\circ 50'$  und dem mittleren Radius  $r_e$  wirkt wie eine Sammellinse mit dem Brennpunkt in der Entfernung  $f_e = r_e/2 \cdot \sqrt{2}$  vom Beginn des Feldes. Strahlen gleicher Geschwindigkeit, die aber S in verschiedener Richtung verlassen (schraffiertes Bündel), treten demnach als Parallelbündel aus dem Felde aus, das also ganz wie die Kollimatorlinse eines optischen Spektrographen wirkt. Ferner ist noch (ungestrichelt) der Leitstrahl eines Bündels anderer, u. zw. größerer Geschwindigkeit eingezeichnet, das im elektrischen Feld weniger stark abgelenkt wird. Die Aperturblende B dient zur Begrenzung des zu fokussierenden Strahlenbündels. Im Magnetfeld (schraffiert) beschreiben die Ionen Kreisbahnen vom Radius  $r_m$ , der vom Verhältnis Masse : Ladung abhängt. Das Magnetfeld übernimmt zugleich die Rolle von Prisma und Fernrohr eines optischen Spektrographen, indem es nach  $90^\circ$  Ablenkung die richtungs- und außerdem auch die geschwindigkeitsdivergenten Strahlen für jede Masse getrennt, auf der photographischen Platte fokussiert, u. zw. im Abstand  $g = r_m \cdot \sqrt{2}$  vom Eintrittspunkt O des Mittelstrahls in das Magnetfeld.

den Schlitz S mit verschiedener Geschwindigkeit und in verschiedener Richtung aus und werden nach Durchlaufen des elektrischen und des magnetischen Feldes auf der photographischen Platte wieder vereinigt, wo sie — für jede Masse getrennt — den Schlitz richtiggehend abbilden. Diese doppelte Fokussierung von geschwindigkeits- und richtungsdivergenten Strahlen findet übrigens in diesem Apparat als einzigem entlang der ganzen Platte für jede Masse statt. Instrumente, die diese Doppelfokussierung für einen bestimmten Punkt der Platte leisten, gibt es noch 2 oder 3 in Amerika und Japan<sup>4)</sup>. Eine Weiterentwicklung der

<sup>2)</sup> R. Herzog, Z. Physik 89, 447; [1934]; 97, 596; [1935]. R. Herzog u. V. Hauk, Ann. d. Phys. 33, 89; [1938].

<sup>3)</sup> J. Mattauch u. R. Herzog, Z. Physik 89, 786; [1934]. J. Mattauch, SB. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa 145, 461; [1936]. - Physic. Rev. 50, 617; [1936].

<sup>4)</sup> A. J. Dempster, Proc. Amer. Phil. Soc. 75, 755; [1935]. K. T. Bainbridge u. E. B. Jordan, Physic. Rev. 50, 282; [1936]. T. Asada, T. Okuda, K. Ogata u. S. Yoshimoto Proc. physico-math. Soc. Japan. 22, 41; [1940].

Herzogschen Abbildungstheorie wurde von L. Cartan<sup>5)</sup> und von H. Marshall<sup>6)</sup> unternommen.

Zunächst liefert die Ausmessung eines Massenspektrums natürlich die Masse der Isotope. Bekanntlich fand schon Aston, daß die verschiedenen Atomarten, bezogen auf den 16. Teil der Masse des häufigsten Sauerstoff-Isotops, stets ganzzahliges Gewicht haben (s. Bild 2). Diese Massenzahl gibt die Zahl der Kernbau-

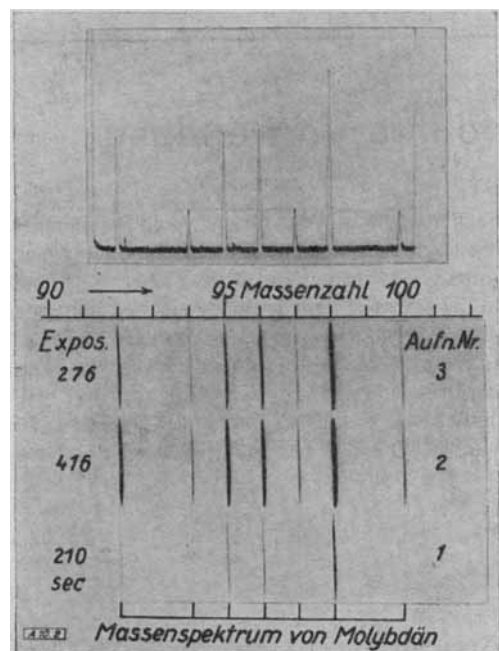


Bild 2

Massenspektren von Molybdän (nach J. Mattauich und H. Lichtblau).  
Oben das Photometerdiagramm von Aufnahme Nr. 1

steine an, als welche man nach Heisenberg Protonen und Neutronen annimmt. Es ist hier nicht der Ort, auf die für die Kernphysik so wichtigen, auch schon von Aston gefundenen Abweichungen von der Ganzzahligkeit einzugehen, die meist in der Nähe von 1‰ der Isotopenmasse liegen und die die Bindungsenergien der Protonen und Neutronen liefern. Es ist ja heute möglich, die Massen mit spektroskopischer Genauigkeit auf nur 5 Teile in 1 Million, d. h. also die Abweichungen selbst wieder auf einige Promille genau zu messen. Wichtig ist aber für die Frage der Anwendung stabiler Isotope die relative Häufigkeit, mit der jede Atomart in dem zugehörigen chemischen Element beteiligt ist und die durch die Intensität der Linien angezeigt wird. Grundlegend ist hier die Tatsache der Konstanz der Mischungsverhältnisse der Isotope, mit denen sie jeweilig an der Zusammensetzung eines Elementes beteiligt sind. Das Verhältnis der Häufigkeiten zweier Isotope oder, wie wir auch sagen, ihr Linienverhältnis, das wir im Massenspektrographen messen, ist bis auf wenige Ausnahmen, auf die ich noch zu sprechen komme, stets konstant, von wo auch immer die untersuchte Probe stammen möge. Wir können auch sagen, es gibt in der ganzen belebten und unbelebten Natur keinen Prozeß, der Isotope trennt oder auch nur eine meßbare Verschiebung ihrer Häufigkeitsverhältnisse vornimmt, bis auf vielleicht 2 oder 3 Elemente — Wasserstoff, Kohlenstoff, Kalium —, bei denen man die Meßgenauigkeit so hoch getrieben hat, um solche Schwankungen im natürlichen Vorkommen feststellen zu können. Anders wäre ja auch die für die Chemie grundlegende Tatsache der Konstanz der Atomgewichte nicht erklärlich.

Die mittlere Massenzahl, die sich nach der Mischungsformel aus den Massenzahlen der einzelnen Isotope und ihren relativen Beteteiligungen berechnet, ergibt bis auf 2 kleine und sehr sichere Korrekturen das chemische Atomgewicht mit einer Genauigkeit, die heute den besten chemischen Methoden ebenbürtig ist. Die beiden Korrekturen beziehen sich auf den Packungsanteil  $f$ , der die anteilmäßige Abweichung von der Ganzzahligkeit darstellt, und auf den Wechsel der Skala, da von den Chemikern als Einheit ja der 16. Teil des Atomgewichtes des Mischelements

Sauerstoff verwendet wird. Aston, der diese physikalische Methode der Atomgewichtsbestimmung begründete, hat bereits bei einer großen Anzahl von Elementen die Isotopenhäufigkeiten gemessen oder geschätzt.

Wenn auch in neuerer Zeit für spezielle Fälle andere Methoden zur Messung der Mischungsverhältnisse entwickelt worden sind, so bleibt doch der Massenspektrograph wegen seiner allgemeinen Anwendbarkeit und wohl auch seiner Genauigkeit in der Regel überlegen. Hier haben wir im Prinzip zwei Methoden, die elektrometrische und die photometrische, zu unterscheiden.

Zunächst muß erwähnt werden, daß (parallel mit Aston) Dempster und nach ihm hauptsächlich Nier u. a. in USA.<sup>7)</sup> eine etwas andere Methode der Isotopenanalyse entwickelt haben (s. Bild 3). Die Ionenquelle muß hier so gebaut sein, daß die Ionen durch Thermionenemission oder durch Elektronenstoß an definierter Stelle entstehen und somit durch die Spannung  $V$ , die hier zu etwa 1–2 kV

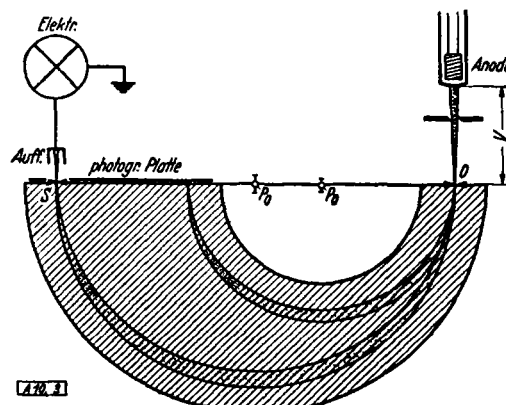


Bild 3

Richtungsfokussierung nach Dempster

gewählt wird, beschleunigt werden, so daß sie alle mit der gleichen Energie den Analysator betreten. Obwohl das in der Praxis nicht ideal zu erreichen ist, kann man doch auf die Geschwindigkeitsfokussierung verzichten und sich mit der Linsen- und Prismenwirkung eines Magnetfeldes allein begnügen. Dafür wählte Dempster die damals allein bekannte Richtungsfokussierung nach 180° Ablenkung. Da man heute die Ionenoptik beherrscht, kann man jeden beliebigen Winkel wählen und hat Apparate mit 90° und 60° Ablenkung gebaut. Da so langsame Ionen photographisch kaum wirksam sind, läßt man sie durch einen zweiten Schlitz austreten, hinter dem sich ein Auffänger für sie, in der Regel in Gestalt eines Faraday-Käfigs, befindet, der mit einem Elektrometer oder einer sonstigen Anordnung zur Messung kleiner Ströme verbunden ist. Man erhält das Massenspektrum, indem man den Austrittsschlitz durch Änderung der Feldstärken langsam von den Ionen überstreichen läßt und den durch die Abgabe ihrer Ladung entstehenden Strom Punkt für Punkt mißt (s. Bild 4). Bei konstanter Ionenquelle gibt dann das Verhältnis der Spitzenhöhen der Ionenströme ein genaues Maß für das Mischungsverhältnis der Isotope, das sich mit dieser Methode auf 1% und besser messen läßt.

Zur Unterscheidung von Apparaten mit photographischer Registrierung bezeichnet man Instrumente dieser Art als Massenspektrometer. Der Verzicht auf Richtungsfokussierung bringt es mit sich, daß sie sich für Präzisionsmessungen der Masse nicht eignen; für relative Häufigkeitsmessungen haben sie aber im letzten Jahrzehnt den Massenspektrographen großen Auflösungsvermögens zunächst den Rang abgelaufen. Das erscheint bedauerlich in Anbetracht der mehr als 200mal größeren Empfindlichkeit der photographischen Platte, ihrer einfachen Handhabung und der sonstigen Vorteile, die sie durch gleichzeitige Aufnahme des gesamten zu untersuchenden Massenspektrums, dauernden Beleg der Messungen usw. bietet. Obwohl die Platte kein quantitatives Meßinstrument ist, ist es uns aber gemeinsam mit H. Ewald<sup>8)</sup> gelungen, eine photometrische Methode auszuarbeiten, die an Genauigkeit der elektrometrischen ebenbürtig ist und ihr insofern überlegen ist, als sie nichts über die Konstanz der Ionenquelle voraussetzt. Gerade der Tatsache, daß bereits bei einigen isotonenreichen

<sup>5)</sup> L. Cartan, J. Physique Radium 8, 453; [1937].

<sup>6)</sup> H. Marshall, Phys. Z. 45, 1; [1944].

<sup>7)</sup> Literatur s. J. Mattauich, Ergebn. exakt. Naturwiss. 19, Springer, Berlin [1940].

<sup>8)</sup> J. Mattauich u. H. Ewald, Z. f. Phys. 122, 314; [1944].

Elementen verlässliche elektrometrische Messungen vorlagen, verdanken wir die Möglichkeit zur Ausarbeitung unseres Verfahrens, indem wir nämlich jede einzelne Aufnahme gleichzeitig durch ein solches Element eichen, das uns die Schwärzungskurve liefert. Die Methode ähnelt dem in der optischen Spektroskopie gebräuchlichen und zu technischer Vollendung gebrachten Verfahren der Leitproben. Wie wir die Methode zunächst am Hafnium mit 5 verschiedenen Eichelementen gründlich erprobt haben und wie H. Ewald<sup>9)</sup> sie noch weiter ausgebaut hat, wird demnächst in dieser Ztschr. berichtet. Zur Illustration der Genauigkeit sei aus Messungen, die gemeinsam mit Fr. H. Scheld durchgeführt wurden, ein Beispiel herausgegriffen.

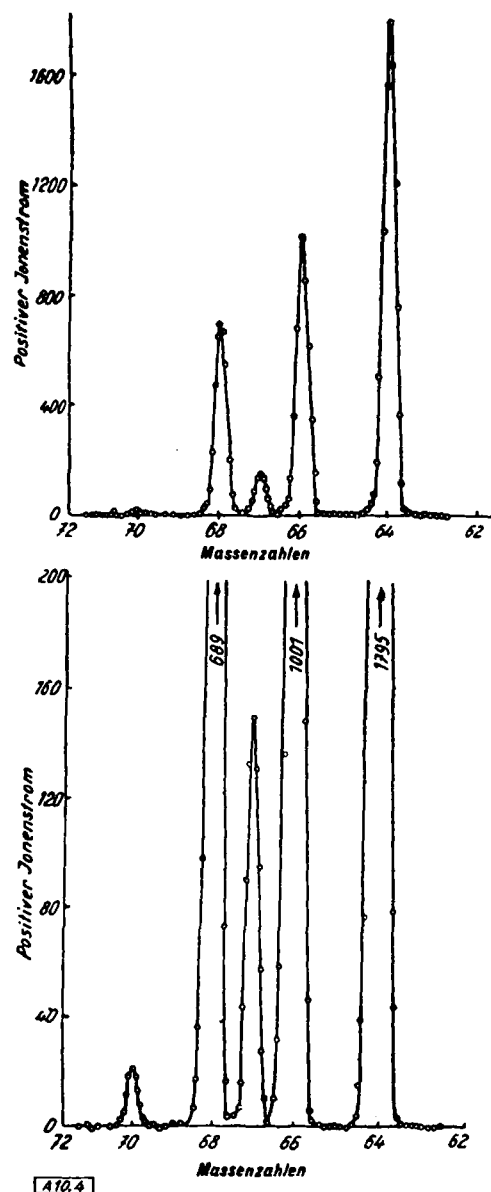


Bild 4

Elektrometrische Messung der relativen Häufigkeiten der Zink-Isotopen. Bei der unteren Abbildung ist der Ordinatenmaßstab 10 mal vergrößert. (Nach A. O. Nier, Physic Rev. 50, 1041; [1936])

#### Physikalische, massenspektrographische Atomgewichtsbestimmung (Neodym)

Die 6 Linienverhältnisse, (von je zwei der Häufigkeit nach benachbarten Massenzahlen A), zu denen sich die 7 Isotope des Neodyms zusammenfassen lassen (s. Tab. 1), wurden sowohl an dem Spektrum der einfach geladenen Ionen, wie an dem der doppelt geladenen Ionen bestimmt, das eine Mal mit Xenon, das andere Mal mit Zink als Eichelement. Jeder Wert der beiden Kolonnen ist das Mittel aus etwa 15–20 Einzelmessungen; die Werte beider Spalten stimmen innerhalb der Fehlergrenzen gut überein. Die nächste Spalte enthält die Mittelwerte aller Messungen und die aus den Abweichungen der Einzelmessungen in üblicher Weise berechneten Fehler. Daraus ergeben sich die mittlere Massenzahl  $\bar{A}$  und die prozentuellen Häufigkeiten der Isotope sowie die Fehler dieser Werte, die nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet werden, eine Rechnung, die nach einem bestimmten Schema mit der Rechenmaschine ausgeführt wird und etwas mehr als eine Seite beansprucht.

<sup>9)</sup> H. Ewald, Z. f. Phys. 122, 487, 686; [1944].

Die mittlere Massenzahl aus den Spektren der einfach und der doppelt geladenen Ionen getrennt berechnet unterscheidet sich nur um 3–4 Einheiten der 3. Dezimale vom Gesamtmittel. Vor etwa 7 Jahren war mit im Verhältnis zu heute kümmerlichen Mitteln schon einmal zusammen mit Hauk<sup>10)</sup> mit Hilfe des damals üblichen Reziprozitätsgesetzes das Neodym gemessen worden (in Tabelle 1 unter M. u. H. eingetragen). Die alten Messungen stimmen nicht allzu schlecht mit den neuen überein, bis auf das 3. und vor allem die beiden letzten Linienverhältnisse. Von diesen wurde damals das eine zu tief und das andere zu hoch gemessen, gerade wie es sein sollte, wenn das beiden gemeinsame <sup>148</sup>Nd durch eine Fremdlinie überlagert gewesen ist. Wie wir damals schon fanden und angaben, war unser Neodym-Präparat nicht rein und enthielt etwa 8½% Praseodym — ein Reinelement der Masse 141. Unsere jetzigen Messungen zeigen, daß unser damaliges Prä-

$A_1/A_2$	Nd <sup>+</sup> – Xe	Nd <sup>++</sup> – Zn	Mittel	M. u. H.	Aston	chem. Atomgewicht
142/144	1,123 ±0,007	1,119 ±0,007	1,121 ±0,005	1,14 ±0,01	1,2	mit $f = -2,49 \pm 0,09$ 144,27 ± 0,01
144/146	1,375 ±0,013	1,382 ±0,014	1,378 ±0,010	1,36 ±0,03	1,7	M. u. H.: 144,34 ± 0,02
146/143	1,437 ±0,019	1,425 ±0,020	1,431 ±0,012	1,28 ±0,03	1,6	chem. Bestimmungen:
143/145	1,454 ±0,017	1,452 ±0,014	1,453 ±0,011	1,41 ±0,02	2,2	Baxter u. Mitarb. 1911/16: 144,26,
145/148	1,435 ±0,020	1,450 ±0,021	1,443 ±0,015	1,33 ±0,03	—	Hönigschmid u. Wittner 1938: 144,27,
148/150	1,010 ±0,009	1,023 ±0,009	1,017 ±0,006	1,14 ±0,01	—	
$\bar{A}$	144,349	144,342	144,346 ±0,010	144,420 ±0,018		

Massenzahl A	142	143	144	145	146	148	150
proz. Häufigk.	26,80 ±0,6%	12,12 ±0,7%	23,91 ±0,5%	8,35 ±0,9%	17,35 ±0,5%	5,78 ±1,3%	5,69 ±1,4%

Tab. 1. Neodym

parat auch einige Prozente Samarium enthalten hatte, da 148 das häufigste der Samarium-Isotope ist, das mit einem Neodym-Isotop isobar ist. Daß damals die übrigen Isotope von Samarium nicht auftraten, lag daran, daß selbst nach 4 h Belichtung die Spektren zu schwach waren, während wir jetzt nur wenige Minuten belichten mußten, um festzustellen, daß unser Präparat diesmal nur 1,5‰ Pr, 0,6‰ Sm und 0,2‰ Co enthielt. Unser jetziger Wert des Atomgewichts steht in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den chemischen Bestimmungen von Baxter<sup>11)</sup> und von Hönigschmid<sup>12)</sup>, während unser alter Wert wegen der Samarium-Verunreinigung um 7 Einheiten der 2. Dezimale davon abweicht. Heute wird eine Differenz von nur 0,3‰ im Atomgewicht nach den beiden Methoden bereits als untragbar empfunden, die zu einer Verbesserung der Methoden anspornt, so daß bei einer Wiederholung der Fehler auch meist bei der einen oder bei der anderen Seite gefunden wird.

In Bild 5 sind die Fehler  $\rho$  der Linienverhältnisse L mit ihren Fehlern, die sich aus der Anzahl der Messungen berechnen lassen, als Funktion der zugehörigen Linienverhältnisse L für einige Elemente aufgetragen; sie steigen bei dieser einfachen Methode mit wach-

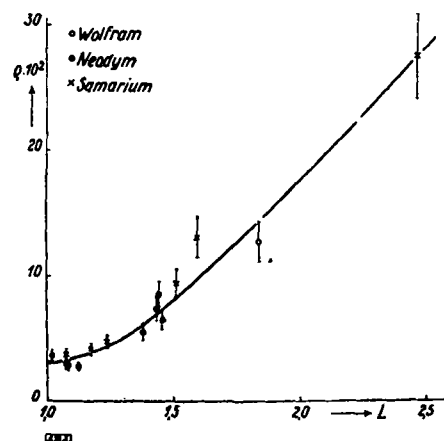


Bild 5

Fehler der Linienverhältnisse für einige Elemente

sender Größe des Linienverhältnisses an. Für die Bestimmung des chemischen Atomgewichts macht das nichts aus, da ein Isotop um so weniger zur mittleren Massenzahl beiträgt, je seltener es ist. Wir haben aber die Methode heute doch so gut in der Hand, daß ein unerwarteter Wert für den Fehler sofort auffällt.

<sup>10)</sup> J. Matlauch u. V. Hauk, Naturwiss. 25, 780; [1937].

<sup>11)</sup> G. P. Baxter u. H. C. Chapin, J. Amer. chem. Soc. 33, 1; [1911] u. G. P. Baxter, W. H. Whitcomb, O. J. Stewart u. H. C. Chapin, ebenda 38, 302; [1916].

<sup>12)</sup> O. Hönigschmid u. F. Wittner, Z. anorg. allg. Chem. 235, 220; [1938].

Z. B. schienen zuerst die Fehler sämtlicher Neodyn-Messungen um rd. den Faktor 3 zu hoch. Nach einiger Debatte erwies sich der Grund als harmlos; das Komma hatte sich auf der Rechenmaschine bei der Berechnung der Fehlerquadrate um eine Einheit verschoben, so daß wir noch durch  $\sqrt{10}$  zu dividieren hatten, um die richtigen Werte zu erhalten. Ein anderer aus der Kurve herausfallender Punkt beim Samarium erwies sich als ein Schreibfehler, so daß wir frei nach der Bibel sagen können: An ihren Fehlern sollt ihr sie erkennen, nämlich die Linienvhältnisse.

Die Methode geht vor allem auch so rasch, daß wir in den letzten 12 Monaten an 8 Elementen insgesamt 18 verschiedene Präzisionsbestimmungen von Atomgewichten durchführen konnten; außer denen, über die noch Ewald\*) berichten wird, hat Klemm an 4 verschiedenen Silber-Proben Messungen durchgeführt, bei denen er nach einer von ihm entwickelten Methode in verschieden starkem Maße Isotopenverschiebungen erreicht hatte. Ferner kamen eine Probe von Clusiuschem Sauerstoff und 8 verschiedene Proben von Strontium zur Untersuchung. Damit kommen wir zu einem wichtigen Anwendungsgebiet der stabilen Isotope, nämlich dem der geologischen Altersbestimmung.

### Geologische Altersbestimmung

Wenn oben gesagt wurde, daß die Natur keine Isotopentrennungen oder -verschiebungen vornehme, so sollte das nicht heißen, daß es in der Natur nirgends reine Isotope eines Mischelements gebe. Diese gibt es vielmehr immer dort, wo die betreffende Probe nach Festwerden der Erdkruste überhaupt erst entstanden ist, u. zw. durch den radioaktiven Zerfall eines anderen Elements, dessen bekannte Halbwertszeit als Uhr benutzt wird, um aus der Menge des entstandenen radiogenen Endproduktes das Alter des Gesteins abzulesen. Bekannt ist, daß der Zerfall des Urans und des Thors, der über 6—8  $\alpha$ -Zerfälle schließlich zum Blei führt, aus der Menge der entstandenen verschiedenen Blei-Arten oder der des gebildeten Heliums zum ersten Mal Absolutwerte für das Alter der Erdrinde lieferte. Neueren Ansprüchen besonders für die Bestimmung des relativen Alters verschiedener geologischer Perioden scheint die Blei- oder die Helium-Methode doch nicht mehr zu genügen. Ohne hier auf ihre Fehlerquellen einzugehen, sei nur erwähnt, daß ein umfangreiches Referat aus Amerika, wo diese Methode besonders gepflegt wurde, von den vielen Bestimmungen nur 5 bis 8 als einwandfrei zuläßt<sup>13)</sup>. Es kann nämlich leicht geschehen, daß das Helium, das schließlich in dem Gestein unter sehr hohem Druck steht (10—50 atm.), herausdiffundiert oder daß die ziemlich große entstandene Blei-Menge das Gefüge derart verändert, daß Verluste an Uran oder an Blei durch Auswaschung eintreten können; unversehrte Uran- und Thor-Mineralien sind ziemlich selten.

Da erscheint es wichtig, daß O. Hahn<sup>14)</sup> schon seit längerer Zeit den Zerfall des sehr langlebigen Rubidiums für geologische Altersbestimmungen in Betracht gezogen hat, eine Methode, die gegenwärtig unter seiner Ägide und unter Mitarbeit schwedischer Forscher bei uns zur Ausführung gelangt. Aus Rubidium entsteht durch einen einzigen  $\beta$ -Zerfall das stabile Strontium. Rubidium kommt in vielen Gesteinen und immer nur zu wenigen Prozenten vor, so daß die entstandene Strontium-Menge minimal ist und an dem Gefüge nichts ändert. Bild 6 zeigt die Massenspektrogramme einer Reihe von Sr-Proben, die Straßmann aus einer Anzahl von Mineralen hergestellt hat, die wir zum Teil Prof. Quensel (Stockholm) verdanken. Während die gleichzeitig anwesenden Br- oder W<sup>++</sup>-Linien zwar von einer Aufnahme zur nächsten sehr stark schwanken, aber untereinander keine Häufigkeitsverschiebungen aufweisen, ist das beim Sr ganz anders. Gewöhnliches Strontium hat 4 Isotope, von denen 88 mit rd. 83%, 87 und 86 mit etwa 7 und 10% und 84 mit nur 1/2% vertreten sind. Völlig verschieden davon sind die Massenspektren von Sr-Proben aus den zur Altersbestimmung herangezogenen kanadischen und schwedischen Mineralien. Wie Strontium-Aufnahmen aus dem Lepidolith I schon vor mehreren Jahren bewiesen hatten<sup>15)</sup>, ist von den beiden Rubidium-Isotopen <sup>85</sup>Rb und <sup>87</sup>Rb das letztere das aktive, da aus ihm reines <sup>87</sup>Sr entsteht. Je nachdem wieviel gewöhnliches Strontium, charakterisiert durch die Linie 88, von vornherein in dem Mineral vorhanden ist, kann sich das Bild von

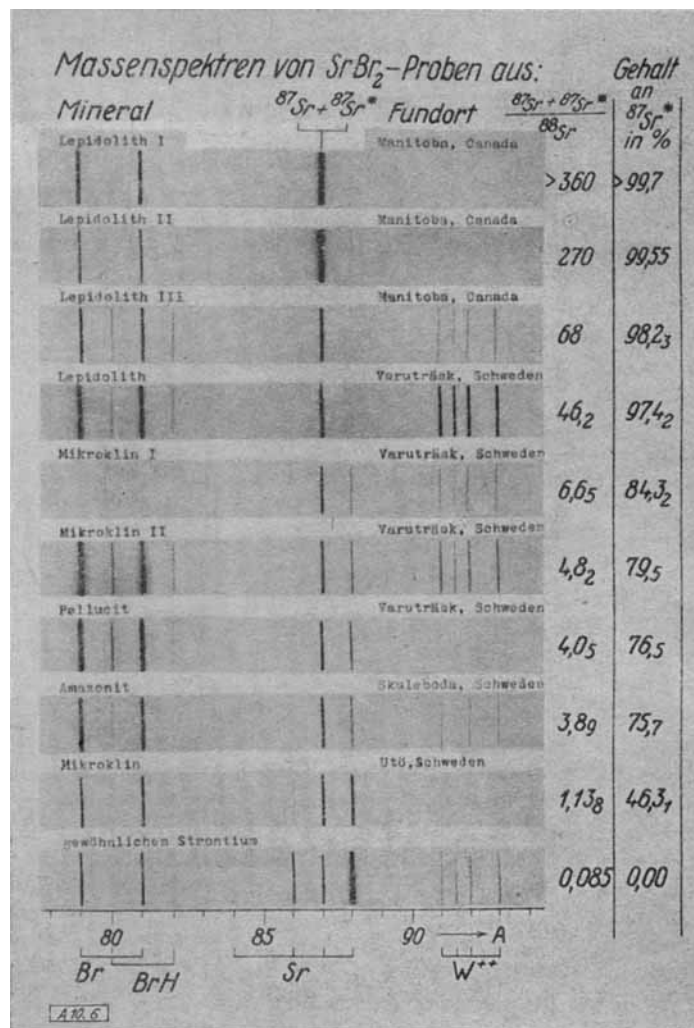


Bild 6  
Massenspektren von SrBr<sub>2</sub>-Proben (nach J. Mattauch und H. Ewald)

einem Mineral zum andern sehr stark ändern. Aus dem Linienvhältnis 87/88 ergibt sich die Menge des radiogenen <sup>87</sup>Sr, die fortan mit <sup>87</sup>Sr\* bezeichnet werden soll, als sog. Überschußkonzentration nach Abzug der Konzentration, die <sup>87</sup>Sr im gewöhnlichen Strontium hat.

Um zur Formel für die Berechnung des Alters zu kommen, greifen wir auf das Grundgesetz der Radioaktivität zurück, welches besagt, daß von N<sub>0</sub> beim Festwerden oder Auskristallisieren des Minerals (d. h. zur Zeit t = 0) vorhandenen <sup>87</sup>Rb-Atomen nach der Zeit t noch

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (1)$$

Atome vorhanden sind. Die Zahl N' der daraus entstandenen <sup>87</sup>Sr\* - Atome ist daher durch  $N' = N_0 - N = N(e^{\lambda t} - 1)$  gegeben.

Da die gebildete Menge <sup>87</sup>Sr\* im Vergleich zu seiner Muttersubstanz <sup>87</sup>Rb auch bei den geologisch ältesten Mineralen immer sehr klein ist, also  $N'/N \ll 1$ , kann man bei der Reihenentwicklung der e-Potenz nach dem ersten Gliede abbrechen und erhält  $N'/N = 1 + \lambda t + \dots - 1 = \lambda t$ . Für die Berechnung des Alters t hat man also die einfache Formel

$$t = \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{N'}{N} \quad (2)$$

Solange die Zerfallskonstante  $\lambda$  des Rb noch nicht einwandfrei feststeht, wird man sich zweckmäßig auf die Bestimmung des Verhältnisses der Menge N' des gebildeten radiogenen <sup>87</sup>Sr\* und der Menge N des noch vorhandenen <sup>87</sup>Rb,  $N'/N = \lambda t$ , beschränken, die das relative Alter der Gesteine liefert. Dazu ist eine Kombination massenspektrographischer und chemisch-analytischer Messungen notwendig. Die chemische Analyse des (gesamten) Strontiums und des Rubidiums (und damit die des <sup>87</sup>Rb) ergibt das Verhältnis von Sr/<sup>87</sup>Rb, während im Massenspektrographen der Anteil des radiogenen zum gesamten Strontium, also die erwähnte Überschußkonzentration <sup>87</sup>Sr\*/Sr, gemessen wird. Das Produkt beider Ergebnisse liefert daher:

\*) Demnächst in dieser Ztschr.

<sup>13)</sup> s. a. N. B. Keevil, Nature 148, 445; [1941], woraus besonders die Unzuverlässigkeit der Helium-Methode hervorgeht.

<sup>14)</sup> O. Hahn u. E. Walling, Z. anorg. allg. Chem. 236, 78; [1938]; O. Hahn, Forschungen u. Fortschritte 18, 353; [1942].

<sup>15)</sup> O. Hahn, F. Straßmann u. E. Walling, Naturwiss. 25, 189; [1937]; J. Mattauch, Naturwiss. 25, 189; [1927].

$$\frac{\text{Sr}}{\text{Rb}} \cdot \frac{^{87}\text{Sr}^*}{^{86}\text{Sr}} = \frac{^{87}\text{Sr}^*}{^{86}\text{Rb}} = \frac{N'}{N} = \lambda t. \quad (3)$$

Die Bestimmung des ersten Faktors  $\frac{\text{Sr}}{^{87}\text{Rb}}$  von Gl. (3), die chemische Analyse, wird von unseren schwedischen Mitarbeitern nach einer hauptsächlich von V. M. Goldschmidt ausgearbeiteten optisch-spektroskopischen Methode durchgeführt. Da die Ergebnisse dieser Messungen noch nicht vollständig vorliegen, mußten wir uns in Bild 6 auf die Angabe des zweiten Faktors des (gemeinsam mit H. Ewald) massenspektrographisch bestimmten Anteils des radlogenen  $^{87}\text{Sr}^*$  beschränken.

Bild 6 stellt ein Unikum dar, da es sich hier um Sr-Proben handelt, bei denen, selbst wenn wir das gewöhnliche Strontium außer acht lassen, das Linienverhältnis 87/88 sich über mehr als 2 Zehnerpotenzen ändert.

Ein paar Worte seien noch zur Entstehungsgeschichte dieses Bildes gestattet. Da die gewöhnlichen Meßaufnahmen für die Reproduktion zu schwach sind, hatten wir gleich bei jeder Probe eine oder mehrere besonders stark belichtete Aufnahmen hergestellt. Als diese für die Vergrößerung ausgesucht und hergerichtet waren, gingen sie alle in einer Nacht zu Bruch. Daraufhin wurden neue massenspektrographische Aufnahmen von den Restbeständen der Proben, die jeweils nur wenige Milligramm betragen, gemacht. Von einigen Mineralen mußte uns aber Dr. Straßmann neue Präparate herstellen, und besonders bei einem, dem Amazonit aus Skuleboda, standen dafür nur 11 g des Gesteinspulvers zur Verfügung, das nach Angabe der schwedischen Forscher nur etwa 0,003 % Sr enthält. Entgegen der sonstigen Gepflogenheit mußte Dr. Straßmann auch das Calcium mit ausfällen, damit wir wenigstens etwas in Händen halten konnten. Trotzdem gelangen damit nicht nur diese, sondern noch Meßaufnahmen in genügender Zahl, so daß wir die Messung hätten wiederholen können. Dazu sind demnach im Extremfall nur 0,3 mg Sr nötig.

#### Verwendung stabiler Isotope als Indikatoren

Die große Bedeutung, die die Methode der radioaktiven Indikatoren gewonnen hat, ist bekannt. Weniger bekannt ist, daß außer dem Deuterium auch andere stabile Isotope als Indikatoren verwendet werden können; ja für viele zentrale Fragen der physiologischen Chemie, besonders für solche des intermediären Stoffwechsels, ist ihre Verwendung unvermeidbar. Das liegt methodisch darin begründet, daß gerade diejenigen Elemente, aus denen die organischen Stoffe aufgebaut sind — C, H, O und N — keine radioaktiven Isotope besitzen, die eine genügend lange Halbwertszeit haben, um die notwendige Versuchszeit zu überdauern. Lediglich  $^{14}\text{C}$ , das eine Halbwertszeit von 21 min hat, ist in einigen Arbeiten als Indicator verwendet worden. Alle anderen radioaktiven Isotope der genannten Elemente besitzen Halbwertszeiten von nur wenigen Minuten oder Sekunden, mit Ausnahme des interessanten  $^{14}\text{C}$ , das eine Lebensdauer von rd.  $10^4$  a hat. Gerade deshalb konnte es aber bisher noch nicht in genügender Stärke für Indicatorenversuche hergestellt werden, und auch sein Nachweis ist durch seine weiche Strahlung erschwert.

Jedes der 4 genannten Elemente besitzt aber mindestens ein stabiles Isotop, das im natürlichen Vorkommen selten ist — und das ist wichtig. Die eingangserwähnten Verfahren von Hertz, Urey und Clusius zur Isotopenanreicherung haben es nun ermöglicht, auch diese seltenen stabilen Atomarten als Indikatoren zu benutzen; in USA., wo außer Deuterium auch  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  und  $^{18}\text{O}$  zu Handelsartikeln geworden sind, ist das auch in großem Ausmaß bereits geschehen. Beim Deuterium, das auch in Deutschland vielfach benutzt wird, erfolgt der Nachweis mit Hilfe von Dichtemessungen. Seine Verwendungsmöglichkeit bei physiologischen Versuchen ist nicht so allgemein, wie man zunächst vielleicht glauben möchte. Bonhoeffer hat eindringlich darauf hingewiesen, daß erstens die Bindung des Wasserstoffs, vor allem an N und O, so locker ist, daß ein Austausch zwischen H und D stattfindet, wenn sich die Deuterium-Verbindung in Wasser befindet, und daß zweitens H und D chemisch nicht identisch sind. Bei den 3 anderen Isotopen kommt als Nachweisinstrument nur das Massenspektrometer in Frage, das also die Stellung des Zählrohrs bei den aktiven Indicatoren zu vertreten hat. In einer Reihe glänzender Arbeiten haben Schönheimer, Rittenberg u. Mitarbeiter<sup>16)</sup> mit Hilfe von  $^{15}\text{N}$  als Indicator wichtige Beiträge zur Erforschung des Eiweiß-Stoffwechsels im tierischen Körper geliefert; von anderen wurde ferner  $^{13}\text{C}$  zur Untersuchung der Assimilation von Kohlendioxyd bei Bakterien verwendet, und dieses Isotop wird sicher noch einmal bei Stahluntersuchungen von Nutzen sein. Auch  $^{18}\text{O}$  hat für Fragen der Reaktionskinetik bereits Verwendung gefunden<sup>17)</sup>.

<sup>16)</sup> Siehe z. B. R. Schönheimer, D. Rittenberg u. Mitarbeiter, Biol. Chemistry 127, 285, 291, 333, 385; [1938]. D. Rittenberg u. G. L. Foster, Journ. Biol. Chem. 133, 737; [1940].

<sup>17)</sup> S. Bericht über die Conference on Applied Nuclear Physics, Cambridge, Mass., J. Appl. Physics 12, 259–350; [1941].

Wichtig ist zunächst die Frage nach der Empfindlichkeit der Methode, d. h. wie weit man ein vorgegebenes Präparat verdünnen kann, ohne das markierte Atom zu verlieren. Am Beginn des biologischen Experiments liege die Menge x einer organischen Verbindung, z. B. einer Aminosäure vor, die man sich aus einem angereicherten Isotopengemisch, z. B. aus  $\text{NH}_3$ , das reich an  $^{15}\text{N}$  ist, synthetisiert hat. Der einfacheren Übersichtlichkeit wegen gibt man die Anreicherung stets als prozentuelle Überschußkonzentration an, d. h. man zieht ebenso, wie wir das beim Strontium getan haben, von der massenspektrographisch bestimmten Konzentration diejenige ab, die der Indicator im natürlichen Vorkommen hat; das sind bei  $^{13}\text{C}$  1,1%, bei  $^{15}\text{N}$  0,37% und bei  $^{18}\text{O}$  0,20%. Hat das Ausgangspräparat die Überschußkonzentration  $C_0$  und findet man nach seiner Verdünnung mit der Menge y die Überschußkonzentration C, dann muß die Überschußanzahl der Indicatoratome vorher und nachher einander gleich sein, d. h.

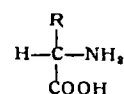
$$C_0 x = C(x + y). \quad (4)$$

Um den noch meßbaren Grad der Verdünnung kennenzulernen, muß man also wissen, wie kleine Werte von  $C/C_0$  noch feststellbar sind.

Die Genauigkeit massenspektrometrischer Messungen ist bei Reihenuntersuchungen, bei denen zwischendurch immer wieder das natürliche Mischungsverhältnis mitbestimmt wird, besser als 1%, wozu Mengen von nur 0,5 cm<sup>3</sup> Gas genügen. Man kann also eine Überschußkonzentration C von  $1 \cdot 10^{-2}$  % bei  $^{13}\text{C}$ , von  $\frac{1}{3} \cdot 10^{-2}$  % bei  $^{15}\text{N}$  und von  $\frac{1}{5} \cdot 10^{-2}$  % bei  $^{18}\text{O}$  noch mit Sicherheit nachweisen. Geht man von einer Konzentration  $C_0$  von fast 100% aus, dann kann man also mit  $^{13}\text{C}$  bis zu Verdünnungen von 1:10000, mit  $^{15}\text{N}$  bis 1:30000 und mit  $^{18}\text{O}$  bis 1:50000 gehen. Beim Deuterium ist die natürliche Konzentration zwar sehr gering (0,02%), aber der Fehler bei der Bestimmung des Mischungsverhältnisses aus der Dichtemessung ist größer (etwa 5%), so daß es als Indicator nach einer Verdünnung von etwa 1:100000 ausscheidet.

Obwohl man mit radioaktiven Indicatoren noch um einige Zehnerpotenzen weiterkommen kann, liegen in der Praxis die Präparatstärken doch meist so, daß man sich mit ähnlichen Empfindlichkeiten wie hier begnügt. Interessant ist in diesem Zusammenhang eine Bemerkung von Ruben u. Kamen<sup>18)</sup>, den Entdeckern des radioaktiven  $^{14}\text{C}$ , die die Hoffnung aussprechen, auch von diesem Indicator Proben herstellen zu können, die eine Verdünnung von 1:100000 vertragen; dazu ist es nötig, mit dem großen Cyclotron in Berkeley im ganzen verfügbaren Raum große Mengen von gelösten Stickstoff-Verbindungen durch ein halbes Jahr mit Neutronen zu bestrahlen.

Auch zur quantitativen Analyse ist die Methode verwendbar. In seinem Hydrolysat aus Eiweiß-Körpern habe der Biochemiker ein Gemisch aus verschiedenen Aminosäuren vorliegen, das er zu analysieren wünscht. Die Aminosäuren, von denen man mehr als 20 verschiedene kennt und auch synthetisieren kann, sind alle recht ähnlich gebaut. Sie sind durch ein asymmetrisches C-Atom charakterisiert, von dem die ersten 3 Valenzen der Reihe nach durch eine Amino-Gruppe  $\text{NH}_2$ , eine Carboxyl-Gruppe  $\text{COOH}$  und ein H-Atom abgesättigt sind; die 4. trägt ein von Fall zu Fall verschiedenes Radikal R.



Für diese komplizierten Verbindungen gibt es aber nicht für alle einzelnen quantitative Fällungsreaktionen. Man synthetisiert sich die Aminosäure, deren Anteil man zu kennen wünscht, mit einer Überschußkonzentration  $C_0$  an  $^{15}\text{N}$  und fügt die Menge x dem Hydrolysat zu. Enthält dieses den unbekannten Anteil y an dieser Säure, so sinkt die Überschußkonzentration auf C. Nun präpariert man eine reine Probe dieser Säure aus dem Hydrolysat heraus, was, wenn auch unter starken Verlusten, relativ leicht möglich ist, und mißt die Konzentration C im Massenspektrometer. Dazu genügen kleine Mengen von nur 5–100 mg. Dann ist nach Gl. (4)

$$y = \left( \frac{C_0}{C} - 1 \right) x \quad (5)$$

Vorversuche mit angereichertem Stickstoff hatten natürlich

<sup>18)</sup> S. Ruben u. M. D. Kamen, J. Appl. Physics 12, 311; [1941].



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

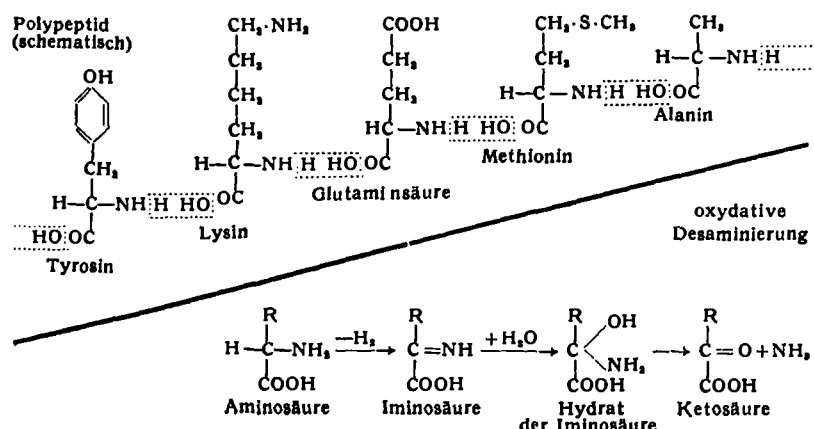


Bild 7

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.