

147. Ergebnisse der Tieftemperaturforschung
XX. Direkter Vergleich der Dampfdrucke von $^{14}\text{N}_2$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$
und $^{15}\text{N}_2$ sowie von $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ und $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ zwischen
ihren Schmelz- und Siedepunkten¹⁾

von **Klaus Clusius** und **Kuno Schleich**

(13. VI. 58)

Aufgabenstellung

1. Ein unmittelbarer Vergleich der Dampfdrucke reiner isotoper Elemente und ihrer Verbindungen ist bisher nur beim Helium und Wasserstoff vorgenommen worden. Gewöhnlich hat man sich damit begnügt, an Isotopen angereicherte Mischungen zu untersuchen und dann auf die Eigenschaften der reinen Stoffe zu extrapolieren. Dies ist möglich, wenn die Anwendbarkeit des **RAOULT'schen** Gesetzes im gesamten Konzentrationsbereich vorausgesetzt werden darf. Für die Neonisotope ($^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}^2$) und die Systeme $^{12}\text{C}^{16}\text{O}/^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}/^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{12}\text{CH}_4/^{13}\text{CH}_4$, $^{16}\text{O}_2/^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ wurde diese Annahme geprüft und bestätigt³⁾.

Eine andere Frage ist es, wie weit in einer Reihe isotoper Molekeln bestimmte Zustandsgrößen der Massenänderung exakt proportional sind. So wird z. B. angenommen, dass der Dampfdruckunterschied zwischen NH_3 und NH_2D der Beziehung $p_{\text{NH}_3}/p_{\text{NH}_2\text{D}} = (p_{\text{NH}_3}/p_{\text{ND}_3})^{1/2}$ folgt⁴⁾. Bei den Methanen CH_4 , CH_3D , CH_2D_2 , CHD_3 , CD_4 gilt ein derartiger oder ähnlicher Zusammenhang jedoch nicht streng⁵⁾. Indessen darf man geltend machen, dass die Reinheit der untersuchten Deuteriomethane mit Ausnahme des CH_3D modernen Anforderungen kaum genügte, wodurch erhebliche Korrekturen an den Ergebnissen für die einzelnen Molekelsorten nötig wurden.

2. Die bisher genauesten Dampfdruckmessungen mit schwerem Stickstoff stammen von **KIRSHENBAUM & UREY**, die gewöhnlichen Stickstoff mit einer Gleichgewichtsmischung der Molekelsorten $^{14}\text{N}_2$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ und $^{15}\text{N}_2$ verglichen, welche 34,6 Atom-% ^{15}N enthielt⁶⁾. Unter Annahme der Gültigkeit des **RAOULT'schen** Gesetzes haben die amerikanischen Autoren aus ihren Messungen Werte für die Eigenschaften des schweren Stickstoffs $^{15}\text{N}_2$ abgeleitet.

3. Wir haben jetzt die Dampfdrucke von nahezu isotopenreinen Proben der beiden Molekelsorten $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ und $^{15}\text{N}_2$ bestimmt. Derartige Messungen

¹⁾ XIX: Die Atom- und Elektronenwärme des Titans zwischen 13° und 273° K. *Z. physikal. Chem.* **17** (1958) im Druck.

²⁾ W. H. KEESOM & J. HAANTJES, *Physica* **2**, 986 (1935).

³⁾ T. F. JOHNS, Symposium on isotope separation, Amsterdam 1958, S. 74.

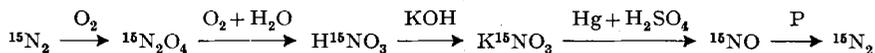
⁴⁾ W. GROTH, H. IHLE & A. MURRENHOF, *Angew. Chemie* **68**, 605 (1956).

⁵⁾ G. T. ARMSTRONG, R. G. BRICKWEDDE & R. B. SCOTT, *J. Research Nation. Bur. Standards* **55**, 39 (1955).

⁶⁾ J. KIRSHENBAUM & H. C. UREY, *J. chem. Physics* **10**, 706 (1942).

gehören zu den delikatesten physikalisch-chemischen Operationen überhaupt und werden in ihrer Schwierigkeit meist unterschätzt. Besonders muss auf die Gewinnung wirklich reiner Gase grösste Sorgfalt verwendet werden. Die Herstellung des $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ war verhältnismässig einfach mit einer Trennrohranlage zu erreichen, in der alle Verunreinigungen nach der schweren oder leichten Seite quantitativ abwanderten. Am schweren Ende der Anlage fiel dabei $^{15}\text{N}_2$ an, der von Sauerstoffspuren leicht befreit werden konnte. Doch blieb es zunächst ungewiss, ob nicht noch in diesem $^{15}\text{N}_2$ etwas Argon zugegen war, mit dessen Auftreten immer zu rechnen ist und dessen restlose Entfernung auf physikalischem Wege auf Schwierigkeiten stösst.

Wir entschlossen uns daher, eine «chemische Passage» des erhaltenen $^{15}\text{N}_2$ nach folgendem Schema einzuschalten:



Im Zuge dieser Reaktionsfolge erhielt man reines Stickoxyd. Es wurde die Gelegenheit benutzt, auch die Dampfdrucke dieses ^{15}NO mit denen des gewöhnlichen NO zu vergleichen. Dabei fanden wir einen abnorm grossen Isotopieeffekt. Diese überraschende Beobachtung veranlasste uns, auch das Stickoxyd N^{18}O zu untersuchen, wobei ebenfalls ein anomal grosser Dampfdruckunterschied gegen N^{16}O festgestellt wurde. Die Effekte sind beim Stickoxyd derart gross, dass ihre technische Verwendung in Betracht kommt⁷⁾. Durch Rektifikation von Stickoxyd werden sich künftig die Nuklide ^{15}N , ^{17}O und ^{18}O in *einem Prozess gleichzeitig* unter so günstigen Bedingungen gewinnen lassen, wie sie bisher bei keinem anderen Verfahren angetroffen wurden. Die Bedeutung dieser drei Elemente ist für die Chemie und Biologie überragend, denn radioaktive Isotope geeigneter Halbwertszeit sind bei Stickstoff und Sauerstoff noch unbekannt. Wahrscheinlich fehlen sie überhaupt in der Natur, so dass man auf diese stabilen Isotope angewiesen bleiben wird.

Statt einer oxydativen hätte man auch eine «reduktive Passage» vornehmen können:



Davon wurde Abstand genommen, weil alle in Frage kommenden Metalle, z. B. Calcium und Lithium, von der technischen Gewinnung her nachweisbare Mengen Stickstoff enthalten, die den schweren Stickstoff verdünnt hätten.

Gasdarstellung

1. *Gewöhnlicher Stickstoff* N_2 wurde durch Erhitzen von reinem, stundenlang im Hochvakuum getrockneten Natriumazid erhalten. Das so entwickelte Gas ist entgegen einer verbreiteten Ansicht meist nicht völlig rein. Fast immer sind Spuren von Wasserstoff vorhanden, die von der Einwirkung des Natriumstaubes auf adsorbiertes Wasser an den Gefässwänden herrühren. Sie können jedoch nach dem Ausfrieren des Stickstoffs mit flüssigem Wasserstoff quantitativ weggepumpt werden⁸⁾. Um die Abwesenheit von Sauerstoff zu prüfen, liessen wir das Gas in einen hochevakuierten 12-l-Kolben verdampfen, der ca.

⁷⁾ Schweizer Priorität durch Patentanmeldung Nr. 45 279 vom 23. April 1957.

⁸⁾ K. CLUSIUS & E. W. BECKER, Z. anorg. allg. Chem. **251**, 92 (1943).

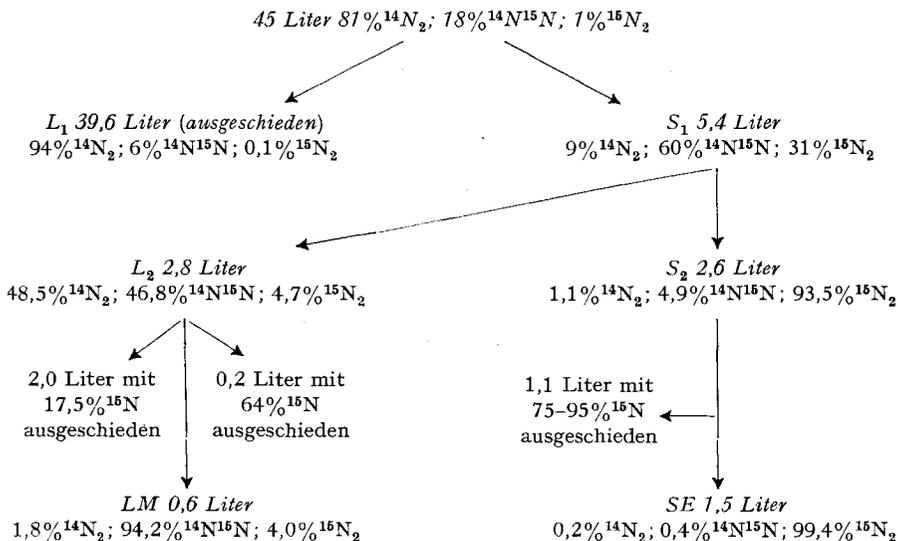
1 g frisch sublimierten farblosen Phosphor enthält. Auch bei völliger Dunkelheit konnte kein Aufleuchten beobachtet werden. Nach 24 Std. wurde der Stickstoff wieder mit flüssigem Wasserstoff kondensiert und durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle in einen Vorratskolben verdampft. Der Tripelpunktssdruck des so gereinigten Gases war mit 94,01 mm Hg identisch mit dem von GIAUQUE & CLAYTON angegebenen Werte⁹⁾.

2. Der Stickstoff $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$. Von Versuchen, die zur Isolierung von reinem schweren Stickstoff geführt hatten¹⁰⁾, waren noch 45 l Stickstoff mit 8 bis 12% ^{15}N vorhanden, die als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Mischmolekel und weiteren schweren Stickstoffs dienten. Die Trennung erfolgte in der früher beschriebenen ^{13}C -Anlage¹¹⁾ bei einem Arbeitsdruck von 500—650 mm Hg. Das Endtrennrrohr T_9 auf der schweren Seite blieb fort, und die Schaukel S_2 war unmittelbar mit dem Kopf von T_8 verbunden. Zwischen den Trenneinheiten T_6 , T_3 , T_4 und T_3 waren Entladerohre angebracht, in denen bedarfsweise ein Lichtbogen zur Einstellung des Gleichgewichts



brannte. Die Fraktionierung nach dem anliegenden Schema bewirkte zunächst die Abspaltung einer schweren Fraktion S_1 , in der 73% des ursprünglich vorhandenen ^{15}N konzentriert wurden. Die anfallende leichte Fraktion L_1 schied aus und diente zur Herstellung chemischer Präparate. Die Fraktion S_1 zerlegten wir in einen schweren Anteil S_2 , der neben $^{15}\text{N}_2$ nur noch geringe Mengen $^{14}\text{N}_2$ und $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ aufwies, und einen leichteren Anteil L_2 , in welchem der schwere Stickstoff hauptsächlich als Mischmolekel $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ vorlag.

Schema der Darstellung von $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ und $^{15}\text{N}_2$ im Trennrrohr



Zur Verarbeitung von L_2 wurden auf der leichten Seite der Trennanlage laufend Gasproben entnommen, die vorwiegend aus $^{14}\text{N}_2$ mit wenig $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ bestanden. Dadurch stieg natürlich der $^{15}\text{N}_2$ -Gehalt am schweren Ende langsam an, so dass in einem späteren Stadium auch hier noch Gas abgezogen werden musste. Schliesslich konnte eine Mittelfraktion LM von 0,6 l $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ in den Trennröhren $\text{T}_{4,5,6,7}$ erhalten werden, die sich bei der Prüfung mit

⁹⁾ W. F. GIAUQUE & J. O. CLAYTON, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4880 (1933).

¹⁰⁾ K. CLUSIUS, Helv. **33**, 2134 (1950).

¹¹⁾ K. CLUSIUS & H. H. BÜHLER, Z. Naturforschung **9a**, 775 (1954), s. dort Abb. 2, S. 778.

Phosphor als vollkommen frei von Sauerstoff erwies und nach der Grösse der Thermo-diffusionsfaktoren von N_2/O_2 und N_2/Ar beurteilt auch argonfrei sein musste. Sie hatte die Zusammensetzung 1,8% $^{14}N_2$, 94,2% $^{14}N^{15}N$, 4,0% $^{15}N_2$ und lieferte einen konstanten, exakt reproduzierbaren Tripelpunkt-druck. Die Gewinnung von noch höherprozentigem $^{14}N^{15}N$ ist im Trennrohr offenbar sehr schwierig, weil das Gleichgewicht (1) ganz langsam an den rotglühenden Platindrähten etwas $^{14}N_2$ und $^{15}N_2$ nachliefert. Man hätte fraglos die Mischmolekel auf chemischem Wege in höherer isotoper Reinheit erhalten können. Doch müsste dann ein solches Gas nachträglich von verschiedenen möglichen Verunreinigungen anderer Art befreit werden, wobei die wirksamste Behandlung zur Reinigung von Stickstoff, Glühen mit Wasserstoff am Platinkontakt, weggefallen wäre.

3. *Der Stickstoff $^{15}N_2$.* Aus der schweren Fraktion S_2 konnte sofort hochprozentiger $^{15}N_2$ abgespalten werden. Das in den Endrohren $T_{7,8}$ vorliegende Gas diente zur ^{15}NO -Synthese (s. u.), wobei O_2 - und Ar-Spuren belanglos waren. Das im dritt- und viertletzten Rohr $T_{6,5}$ gesammelte Gas gab zunächst noch keinen scharfen Tripelpunkt. Eine Gasdichtebestimmung mit der Quarzschwebewaage lieferte ein Molgewicht von $30,035 \pm 0,003$ gegen einen theoretischen Wert $30,001_6$. Nach der ganzen Art der Aufarbeitung im Trennrohr war die einzig mögliche Verunreinigung Sauerstoff, der zu 1,7% vorhanden sein musste. Wir verbrannten ihn an einem auf 1200° geheizten Platindraht mit überschüssigem reinsten Wasserstoff, der samt dem gebildeten Wasser durch flüssigen Wasserstoff wieder abgetrennt wurde. Das Molgewicht fanden wir darauf zu $30,002 \pm 0,003$, also identisch mit dem theoretischen Wert. Die Tripelpunktsbestimmung zeigte jetzt eine befriedigende Schärfe, die sich auch nicht mehr änderte, als eine nochmalige Behandlung mit weissem Phosphor und eine Rektifikation in einer Mikrokolonne vorgenommen wurde.

Die skizzierte Darstellung von $^{15}N_2$ und $^{14}N^{15}N$ dauerte etwa 15 Monate. In dieser Zeit wurden gegen 70 massenspektroskopische Analysen zur Überwachung der Isotopentrennung von den Herren H. U. HOSTETTLER und H. SCHUMACHER vorgenommen, denen wir auch hier für ihre Mitarbeit herzlich danken.

4. *Gewöhnliches Stickstoffmonoxyd NO* erhielten wir durch Umsetzung von 48 g KNO_3 und 330 g Hg mit 250 ml chem. reiner H_2SO_4 , der 25 ml H_2O zugesetzt waren. Die Säure befand sich in einer an einen 12-l-Kolben seitlich angesetzten Birne. Der mit Zerschlageventil versehene Kolben wurde hoch evakuiert, abgeschmolzen und zur Einleitung der Reaktion geneigt. Nach einigen Tagen wurde das rohe Stickoxyd mit flüssigem Stickstoff ausgefroren und mehrfach zwischen $90^\circ K$ (flüssiger O_2) und $77^\circ K$ (flüssiger N_2) sublimiert, wobei gelegentlich Stickstoffspuren weggepumpt wurden und etwa 5–10% des Kondensats als Nachlauf hinterblieben. Das aus 2 Ansätzen gewonnene Gas wurde noch in einer mit flüssigem Sauerstoff gekühlten Füllkörpersäule geeigneter Konstruktion rektifiziert. Die Mittelfraktion von reinstem NO diente als Temperatur- und Vergleichsgas für die Messung der Dampfdruckdifferenzen, während Vor- und Nachlauf als «Deckelgas» (s. w. u.) Verwendung fanden. Der Tripelpunkt-druck der Mittelfraktion war ausgezeichnet reproduzierbar und stimmte mit den Angaben von JOHNSTON & GIAUQUE – 164,38 mm Hg – völlig überein¹²⁾.

5. *Stickoxyd ^{15}NO .* Als Ausgangsmaterial standen 380 ml $^{15}N_2$ mit einem massenspektroskopisch bestimmten Gehalt von 98,6% ^{15}N zur Verfügung. Sie wurden im Hochspannungslichtbogen mit reinstem, in leichtem Überschuss angewandten Sauerstoff zu $^{15}N_2O_4$ umgesetzt. Das markierte Distickstofftetroxyd wurde unter weiterer Sauerstoffzufuhr mit Wasser quantitativ in $H^{15}NO_3$ verwandelt. Nach dem Neutralisieren mit K_2CO_3 kristallisierten 3,56 g reines $K^{15}NO_3$ aus. Sie wurden mit 25 g Hg, 18,5 ml H_2SO_4 und 2 ml H_2O in einer entsprechend kleineren Apparatur wie beim gewöhnlichen NO beschrieben im Vakuum zu ^{15}NO umgesetzt. Die Reinigung geschah wie zuvor durch doppelte Sublimation und anschließende Rektifikation in einer Mikrokolonne. Die erste Bestimmung gab bereits Druckwerte am Tripelpunkt, die zu denen nach der zweiten Reinigung gut passen. Das Molgewicht wurde zu $30,983 \pm 0,003$ gefunden. Der Tripelpunkt-druck war scharf und über den ganzen Schmelzbereich konstant, so dass die Gewähr für ein reines Messgas vorlag.

¹²⁾ H. L. JOHNSTON & W. F. GIAUQUE, J. Amer. chem. Soc. 51, 3194 (1929).

6. *Stickoxyd N¹⁸O*. Es standen uns aus einer Trennrohranlage ca. 200 ml ¹⁸O₂ mit einem Gehalt von über 99,5% ¹⁸O zur Verfügung, die mit 120 ml reinstem Stickstoff im Hochspannungslichtbogen zu einem Gemisch von N₂¹⁸O₃ und N₂¹⁸O₄ vereinigt wurden. Das schwere Tetroxyd wurde sorgfältig von allen Inertgasspuren befreit und mit 20 g pulverisiertem Selen in eine Ampulle mit Zerschlageventil eingeschmolzen. Es wird dann bei Zimmertemperatur in wenigen Tagen quantitativ zu N¹⁸O reduziert¹³). Bei diesem eleganten Verfahren geht zwar die Hälfte des ¹⁸O als Se¹⁸O₂ verloren, aber die Einschleppung von leichtem Sauerstoff in das markierte Stickoxyd wird sicher vermieden. Das erhaltene Gas ist bereits von grosser Reinheit, doch wurde es genau wie die anderen Proben einer zweimaligen Sublimation und einmaligen Rektifikation unterworfen. Wir erhielten so 180 ml reinstes N¹⁸O, die ein Molgewicht von 32,006 ± 0,003 zeigten, während 100-proz. N¹⁸O ein Molgewicht von 32,008 haben sollte.

Reinstes flüssiges Stickstoffmonoxyd ist von rein blassblauer Farbe. Schon die geringsten Spuren höherer Stickoxyde verfärben es schmutzig grünstichig. Stickoxyd ist thermodynamisch instabil und lässt sich selbst in abgeschmolzenen Kolben nicht beliebig lange aufbewahren. Es erleidet langsame Zersetzung¹⁴) nach



kann aber von den auftretenden Verunreinigungen, die an der Verfärbung des flüssigen Kondensats leicht erkannt werden, durch erneute Sublimation bei der Temperatur der flüssigen Luft wieder befreit werden. Wir haben stets nur frisch sublimierte und rektifizierte Gase untersucht.

Kryostat und Zubehör

1. Der für die Messungen benutzte Kryostat geht auf eine von CLUSIUS & FABER benutzte Apparatur zur Bestimmung der Temperatur der Phasenumwandlungen von Germaniumwasserstoff zurück¹⁵). Die zum Dampfdruckvergleich flüssiger Gase erforderlichen Abänderungen sind bereits in jener Arbeit erwähnt und haben sich sehr gut bewährt. Die notwendigen, aber auch hinreichenden Kennzeichen eines derartigen Kryostaten sind durch folgende Eigenschaften gegeben:

1. Die Temperatur der beiden Kondensate muss identisch sein.

2. Die Temperatur des Meßsystems muss während der Ablesungen, das heisst während Zeiten von der Grössenordnung einer Stunde konstant bleiben.

Diese Bedingungen lassen sich am besten verwirklichen, wenn die beiden Kondensate räumlich einander so nahe wie möglich gebracht werden und wenn

1. die Wärmekapazität des Meßsystems und die Wärmezufuhr aus der Umgebung möglichst klein,
2. die Wärmeleitfähigkeit innerhalb des Meßsystems dagegen möglichst gross gemacht wird.

Figur 1 zeigt den eigentlichen Kryostaten. Der innerste Teil besteht aus einem unten geschlossenen Feinsilberrohr (∅ 6 mm, Höhe 55 mm, Wandstärke 0,5 mm), das in den Deckel einer Kupferbüchse (∅ 20 mm, Höhe 53 mm, Wandstärke 0,5 mm) hart eingelötet ist. Das Silberrohr enthält die schwere Gasprobe, das sog. Messgas MG, und der Ringspalt zwischen ihm und der Kupferbüchse enthält die normale Gasprobe, das sog. Thermometergas TG. Diese Anordnung bietet Gewähr für einen ausgezeichneten Wärmekontakt zwischen den beiden flüssigen Kondensaten und schliesst bei richtiger Füllung beider Behälter jegliche Temperaturdifferenzen aus. Der richtige Füllungsgrad ist erreicht, wenn das Kondensat TG etwa 5–10 mm höher als das Kondensat MG steht, eine Bedingung, die sich wegen der bekannten Dimensionen des Meßsystems und der Molvolumina der Kondensate stets leicht erfüllen lässt. Unter diesen Voraussetzungen zeigte MG gegen TG keine mess-

¹³) E. BARNES, J. Indian chem. Soc. **9**, 330 (1932).

¹⁴) E. BRINER & N. BOUBNOFF, J. Chim. phys. **11**, 599 (1913); E. BRINER, H. BIEDERMANN & A. ROTHEN, *ibid.* **23**, 174 (1926).

¹⁵) K. CLUSIUS & G. FABER, Z. physikal. Chem. (B) **51**, 352 (1942).

bare Dampfdruckdifferenz, das heisst der Unterschied ist kleiner als 0,02 mm, wie wir in Blindversuchen geprüft haben. Daraus geht hervor, dass die Übereinstimmung der Temperatur in der Nähe der Sdp. der beiden Kondensate besser als $2 \cdot 10^{-4}$ Grad, in der Nähe der Smp. immer noch besser als $1 \cdot 10^{-3}$ Grad ist.

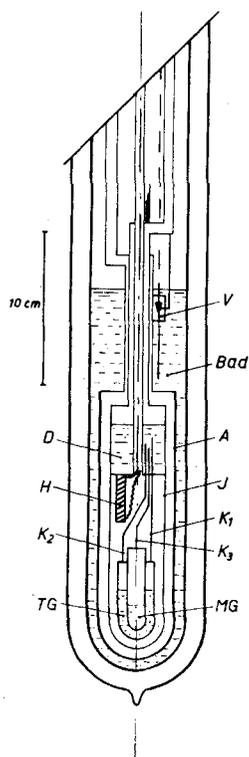


Fig. 1

Kryostat zum Dampfdruckvergleich isotoper Gase

Die gesamte Anordnung ist in üblicher Weise von einer Vakuumbüchse aus Messing (\varnothing 50 mm, Höhe 170 mm) umgeben. In ihrem Zuleitungsrohr ist noch ein Einspritzventil V angelötet, das eine direkte Füllung des Hohldeckels mit der äusseren Badflüssigkeit ermöglicht, was für die Messungen am Stickstoff sehr zweckmässig und zeitsparend ist.

2. Von der übrigen Messanordnung (Fig. 2) verdient die Behandlung der Quecksilbermanometer Erwähnung. Zwei 80 cm lange, 15 mm weite Hg-Manometer M_1 und M_2 sind zur Ablesung des Absolutdrucks bestimmt. Das kurze, 25 mm weite Instrument M_D misst direkt die Differenz der Dampfdrucke. An den Messwerten wurden die üblichen Korrekturen für die Temperatur und die Kapillardepression angebracht. Die Schwerekorrektur wurde vernachlässigt, weil die Erdbeschleunigung in Zürich zufällig bis auf $0,03 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-2}$ mit der für 45° Breite übereinstimmt. Beim Differenzmanometer M_D fallen die Korrekturen für die Kapillardepression fort, da die Quecksilberkuppe im Zentrum eben ist. Die Instrumente wurden mit reinstem, durch mehrtägiges Belüften vorgereinigtem und filtriertem Quecksilber, das dreimal im Vakuum destilliert wurde, gefüllt; die letzte Destillation erfolgte direkt in die Manometer hinein. Die Quecksilberkuppen wurden durch kleine verschiebbare Laternen indirekt so beleuchtet, dass sie sich samt schwarz und frei von jeder Reflexion von einem schwach gelblichen Hintergrund abhoben. Die Ablesung der Höhendifferenzen geschah mit zwei vorzüglichen Kathetometern der Firma WILD, Aarau, die mit den für geodätische Instrumente gebräuchlichen künstlichen Horizonten zur exakten Horizontalstellung der Fernrohrachsen ausgerüstet sind und eine ausgezeichnete parallaxenfreie Ablesung auf $\pm 0,01$ mm erlauben. Sie sind in einer Entfernung von 1,25 m auf zwei kleinen Schemeln aufgestellt, welche ihrerseits gemeinsam auf einer 3 cm dicken Eisenplatte stehen. Um Erschütterungen und Schwerpunktsverlagerungen während der Ablesungen auszuschalten, nehmen die Beobach-

ter auf einem Bretterboden Platz, der auf zwei quer durch das Zimmer führenden Eisen-trägern, die nur an den Wänden abgestützt sind, aufgebaut ist. Weiter war es notwendig, die Vorvakuum-pumpen ausserhalb des Messraumes aufzustellen, damit sich die Vibra-tionen der Pumpen nicht auf die Quecksilbermenisken übertragen.

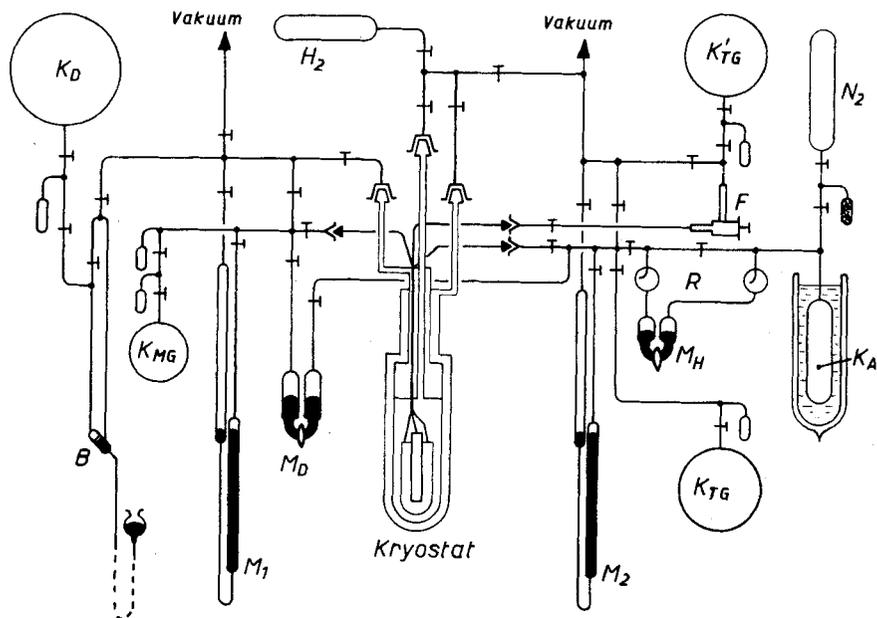


Fig. 2

Schema der gesamten Messanordnung zum Dampfdruckvergleich isotoper Gase

Arbeitstechnik

1. Die Füllung geschah in folgender Reihenfolge. Zuerst wurde etwas Wasserstoff in die Vakuumräume gelassen und die ganze Anordnung in flüssigen Stickstoff getaucht. Nach 15 Min. war die Apparatur so kalt, dass nach dem Evakuieren der äusseren Büchse durch das Einspritzventil flüssiger Stickstoff eingesaugt werden konnte. (Entsprechend wurde bei den Stickoxydmessungen «NO-Deckelgas» einkondensiert und erst dann die äussere Büchse evakuiert.) Durch Absaugen des Deckelgases erniedrigte man seine Temperatur bis nahe an den Tripelpunkt und begann darauf das Thermometergas TG durch langsames Verdampfen aus einer Ausfriertasche einzufüllen. Anschliessend wurde das Messgas MG in das Silberrohr kondensiert. Mit der Heizung liess sich darauf die Temperatur des Meßsystems auf den gewünschten Wert bringen, wobei sich die Deckeltemperatur infolge der Wärmezufuhr längs der Neusilberrohre von selbst etwas höher einstellte. Die Deckeltemperatur wurde während der Messungen durch das Bullerventil B konstant gehalten und das entweichende Deckelgas im 25-l-Kolben K_D aufgefangen. Bevor man jetzt den Wasserstoff der inneren Büchse abpumpte, mussten die mit den Manometern M_2 , M_D und M_H verbundenen Zuleitungen geöffnet werden. Nach dem Evakuieren wurde im Ausgleichskolben K_A , der als künstliche, temperaturkonstante Atmosphäre diente, ein derartiger Stickstoffdruck eingestellt, dass zwischen beiden Schenkeln des HUYGHENS-Manometers M_H Druckgleichheit herrschte. Das Thermometergas kam selbstverständlich nur mit der Quecksilberseite des HUYGHENS-Manometers in Berührung. Ein Temperaturanstieg der Kondensate war nun sofort am Anstieg des Paraffinöl-Meniskus im geneigten Schenkel von M_H erkennbar und konnte durch Öffnen des Feinventils F und der damit

verbundenen kontinuierlichen Verdampfung einer winzigen Menge des Thermometergases in den Kolben K'_{TG} kompensiert werden. Bei einiger Übung gelang es, den Ölmeniskus im geneigten Schenkel des Manometers M_H innerhalb von 1 mm konstant zu halten. Etwa 15–30 Min. später wurde mit den Kathetometerablesungen begonnen, die sich über 10–15 Min. erstreckten. Durch jedesmaliges kräftiges Klopfen an den Manometern wurde die richtige Einstellung der Quecksilberkuppe erzwungen. Als Beispiel sei eine typische Messreihe mitgeteilt:

Manometer M_2 (NO)		Manometer M_D (NO/N ¹⁸ O)	
Ablesungen	mm p	Ablesungen	mm p
611,18	421,09	447,99	11,74
190,09	421,08	436,25	11,74
611,17	421,04	447,99	11,74
190,13	421,02	436,25	11,73
611,15	421,00	447,98	11,74
190,15	421,05	436,24	11,75
611,20	421,09	447,99	11,76
190,11	421,08	436,23	11,76
611,19	421,06	447,99	11,75
190,13		436,24	
Mittel:	421,05 ₆	Mittel:	11,74 ₅

Nach den Ablesungen wurde in die innerste Büchse J wieder Wasserstoff eingelassen, mit der elektrischen Heizung die Temperatur im gewünschten Umfang erhöht und so der nächste Messpunkt vorbereitet. Umgekehrt war es auch möglich, durch Abpumpen von Deckelgas Meßserien mit fallender Temperatur auszuführen.

2. Stets wurde vor den eigentlichen Messungen das Verhalten der Kondensate am Tripelpunkt eingehend geprüft. Das Thermometergas wurde dazu nach TG gebracht, während MG leer blieb; umgekehrt wurden die markierten Gase in MG bei leerer Büchse TG untersucht. Der Druck des Deckelgases wurde wenige mm Hg über dem Tripelpunkt-druck einreguliert und der Wasserstoff aus J erst nach $\frac{1}{2}$ Std. weggepumpt. Durch plötzliche Expansion verwandelte sich dann das Kondensat in eine poröse, schaumige Kristallmasse, deren über 2 bis 3 Std. sich erstreckende Erwärmung regelmässig manometrisch verfolgt wurde. Das Schmelzen musste ganz scharf einsetzen und sofort zu einem Druckwert führen, der selbst mit so kleinen Gasmengen wie 200 ml während 20 Min. innerhalb $\pm 0,01$ mm konstant blieb. Die Methode ist mühsam und erfordert Geduld. Sie liefert aber nach unseren Erfahrungen weitaus das zuverlässigste Kriterium für die Brauchbarkeit des Kondensats zu den eigentlichen Dampfdruckmessungen. Alle Gasproben, die nur im mindesten kriechende Tripelpunkt-drucke zeigten, wurden von der Messung ausgeschlossen.

Ergebnisse

I. Dampfdrucke von $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ und $^{15}\text{N}_2$. – 1. Eine Zusammenstellung von Tripelpunktswerten der Stickstoffe gibt Tab. 1. Für gewöhnlichen Stickstoff wurde der Tripelpunkt-druck übereinstimmend mit GIAUQUE-CLAYTON und KEESOM-BIJL zu 94,01 mm gefunden, ein Wert, der innerhalb von $\pm 0,02$ mm Hg endgültig festliegen dürfte. Der Wert für $^{15}\text{N}_2$ liegt mit 93,61 mm um 0,40 mm tiefer, derjenige für die Mischmolekel $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ mit 93,87 mm dazwischen, jedoch näher am leichten Element. Auf diesen Befund werden wir später kurz zurückkommen.

Tabelle 1. Tripelpunktsdrucke für N_2 , $^{14}N^{15}N$ und $^{15}N_2$

	P_{Te} mm Hg	Beobachter
N_2	93,60	T. T. H. VERSCHOYLE, Proc. Roy. Soc. London A 230 , 189 (1931)
	93,91 ± 0,05	E. JUSTI, Ann. Phys. 10 , 983 (1931)
	94,01 ± 0,05	W. F. GIAUQUE & O. CLAYTON ⁹⁾ (1933)
	94,6	F. HENNING & J. OTTO, Physik. Z. 37 , 634 (1936)
	94,01	W. H. KEESOM & A. BIJL, Physica 4 , 305 (1937)
	93,86 ± 0,02	J. KIRSHENBAUM & H. C. UREY ⁶⁾ (1942)
	94,01 ± 0,02	diese Arbeit
Stickstoff mit 34,6% ^{15}N }	93,78 ± 0,03	J. KIRSHENBAUM & H. C. UREY ⁶⁾
$^{14}N^{15}N$	93,87 ± 0,02	} diese Arbeit
$^{15}N_2$	93,61 ± 0,03	

2. Die beobachteten Dampfdruckwerte für die Systeme $^{14}N_2/^{14}N^{15}N$ und $^{14}N_2/^{15}N_2$ sind in den Tab. 2 und 3 zusammengestellt. Die Temperatur wurde aus der Dampfdruckkurve von GIAUQUE-CLAYTON abgeleitet:

$$\text{Gewöhnlicher } N_2: \log p = -\frac{339,8}{T} + 7,71057 - 5,6286 \cdot 10^{-3} T \quad (\text{Druck in mm Hg}) \quad (3)$$

Tabelle 2. Dampfdrucke von Stickstoff N_2 und zugehörige Dampfdruckdifferenz für die Mischmolekel $^{14}N^{15}N$ (1,8% $^{14}N_2$; 94,2% $^{14}N^{15}N$; 4,0% $^{15}N_2$)

$T^\circ K$	P_{N_2} mm Hg	$P_1 - P_s$ mm Hg
63,30	99,18	0,65
65,68	146,89	0,90
67,76	206,32	1,19
69,79	281,14	1,48
71,24	346,33	1,73
72,43	408,65	1,98
73,56	475,69	2,20
74,67	548,82	2,42
75,60	617,28	2,65
76,75	709,60	2,91

Tabelle 3. Dampfdrucke von Stickstoff N_2 und zugehörige Dampfdruckdifferenz für schweren Stickstoff $^{15}N_2$ (~100% $^{15}N_2$)

$T^\circ K$	P_{N_2} mm Hg	$P_1 - P_s$ mm Hg
63,28	96,43	1,27
65,38	139,73	1,69
67,00	188,21	2,10
68,04	215,49	2,37
68,94	247,70	2,59
69,34	262,93	2,74
70,02	290,81	2,97
71,34	351,53	3,41
72,52	413,75	3,81
73,49	470,92	4,22
74,59	543,23	4,70
75,59	616,00	5,18
76,89	721,60	5,77

Die beobachteten Dampfdruckdifferenzen lassen sich gut durch die Gleichungen wiedergeben:

$$\text{für } N_2/^{14}N^{15}N: \log (P_1/P_s)_{\text{beob}} = \frac{0,4031}{T} - 3,47 \cdot 10^{-3} \quad (4a)$$

$$\text{für } N_2/^{15}N_2: \log (P_1/P_s)_{\text{beob}} = \frac{0,7945}{T} - 6,89 \cdot 10^{-3} \quad (5a)$$

Sie sind auf Fig. 3 samt den Messpunkten eingezeichnet. Ausserdem sind noch die von KIRSHENBAUM-UREY für Stickstoff mit 34,6 Atom-% ^{15}N ermittelten Werte eingetragen. Dieses Gas war nach der Art seiner Darstellung sehr nahe einer Gleichgewichtsmischung von 12,0% $^{15}\text{N}_2$, 45,2% $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ und 42,8% $^{14}\text{N}_2$.

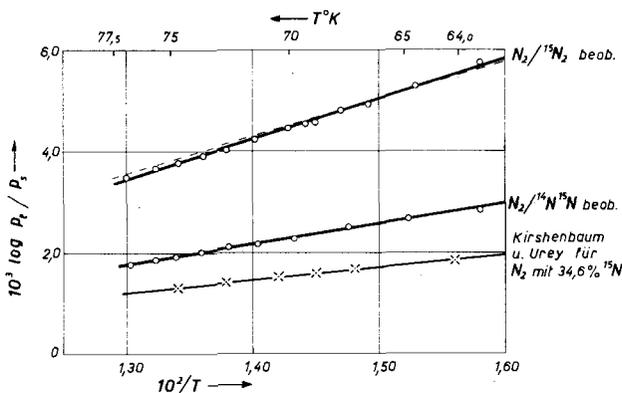


Fig. 3

$\log(p_1/p_2)$, $1/T$ -Diagramm für das Dampfdruckverhältnis von gewöhnlichem Stickstoff zu $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ und $^{16}\text{N}_2$ nach Gl. (4a) und (5a) im Flüssigkeitsgebiet

Um einen Vergleich mit unseren Messungen zu ermöglichen, haben wir noch die von den amerikanischen Autoren auf 100% $^{15}\text{N}_2$ umgerechnete Kurve gestrichelt eingezeichnet. Sie hat eine etwas flachere Neigung und schneidet unsere $\text{N}_2/^{15}\text{N}_2$ -Kurve unter einem spitzen Winkel, unterscheidet sich im ganzen jedoch wenig von ihr. Es muss dabei beachtet werden, dass UREY seine Messungen nicht auf die Ergebnisse von JOHNSTON-GIAUQUE, sondern auf Dampfdruckwerte von HENNING und OTTO bezieht, was jedoch keinen wesentlichen Unterschied bedingt. Die Übereinstimmung ist unter diesen Umständen recht befriedigend.

Bei linearer Extrapolation der Beziehungen (4a) und (5a) auf reine isotope Gase, was nur eine kleine und sicher anzubringende Korrektur bedeutet, erhält man folgende Gleichungen:

$$\text{für } ^{14}\text{N}_2/^{14}\text{N}^{15}\text{N}: \log(p_1/p_2) = \frac{0,3985}{T} - 3,43 \cdot 10^{-3} \quad (4)$$

$$\text{für } ^{14}\text{N}_2/^{15}\text{N}_2: \log(p_1/p_2) = \frac{0,7974}{T} - 6,91 \cdot 10^{-3} \quad (5)$$

Wir stellen noch in Tab. 4 eine Reihe von Werten für die Unterschiede der Eigenschaften zusammen, die sich aus diesen Gl. (4) und (5) für die drei reinen Molekelsorten des Stickstoffs ergeben.

II. Dampfdrucke von ^{15}NO und N^{18}O . – 1. Die Darstellung reinsten Stickstoffmonoxyds ist schwierig, und die von den älteren Autoren meist nicht genügend berücksichtigte thermodynamische Instabilität vermehrt noch die Unsicherheit ihrer Ergebnisse. Auch hier zeigen unsere Beobachtungen am Tripelpunkt nach Tab. 5 eine sehr zufriedenstellende Übereinstimmung mit den Werten von JOHNSTON-GIAUQUE, so dass wir wieder ausschliesslich die Dampfdrucke dieser Autoren als Bezugswerte verwenden.

Tabelle 4. *Eigenschaftsunterschiede von $^{14}\text{N}_2$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ und $^{15}\text{N}_2$*

	$^{14}\text{N}_2$	$^{14}\text{N}^{15}\text{N}$	$^{15}\text{N}_2$
Tripelpunktspannung mm Hg	94,01	93,87	93,62
Differenz der Schmelztemperatur $T_{e,s} - T_{e,l}$	(63,14° K)*	0,028°	0,049°
Differenz der Siedepunkte $T_{s,s} - T_{s,l}$	(77,32° K)*	0,034°	0,067°
Differenz der Verdampfungswärmen ($L_s - L_l$) cal/Mol	(1332,9)*	1,82	3,65**)

*) Absolutwerte nach GIAUQUE-CLAYTON⁹⁾.
**) KIRSHENBAUM-UREY geben 3,33 cal/Mol an.

Tabelle 5. *Tripelpunktspannungen für NO, $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ und $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$*

	p_{Te} mm Hg	Beobachter
NO	170,2	M. GOLDSCHMIDT, Z. Physik 20 , 159 (1923) F. A. HENGLEIN & H. KRÜGER, Z. anorg. allg. Chem. 130 , 181 (1923) H. L. JOHNSTON & W. F. GIAUQUE ¹²⁾ (1929)
	165,7	
	$164,38 \pm 0,04$	
	$164,37 \pm 0,05$	
$^{15}\text{N}^{16}\text{O}$	$161,37 \pm 0,05$	} diese Arbeit
$^{14}\text{N}^{18}\text{O}$	$160,25 \pm 0,05$	

2. Unsere für die Systeme NO/ $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ bzw. NO/ $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ beobachteten Werte sind in der Tab. 6 bzw. Tab. 7 mitgeteilt. Mit der Dampfdruckkurve von JOHNSTON-GIAUQUE zur Festlegung der Temperatur für gewöhnliches NO:

$$\log p = -\frac{776}{T} - 2,364 \cdot 10^{-3} T + 9,562128 \quad (6)$$

finden wir:

$$\text{für NO}/^{15}\text{N}^{16}\text{O}: \log (p_1/p_s)_{\text{beob}} = \frac{2,956}{T} - 13,10 \cdot 10^{-3} \quad (7a)$$

$$\text{und für NO}/^{14}\text{N}^{18}\text{O}: \log (p_1/p_s)_{\text{beob}} = \frac{4,455}{T} - 20,97 \cdot 10^{-3} \quad (8a)$$

Tabelle 6. *Dampfdrucke von Stickstoffmonoxyd NO und zugehörige Dampfdruckdifferenz für die Molekelsorte $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ (98,00% $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, 0,20% $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$, 1,80% $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$)*

T°K	p_{NO} mm Hg	$p_1 - p_s$ mm Hg
110,97	202,73	6,23
112,00	233,83	7,04
113,25	276,90	8,16
113,43	283,77	8,33
114,79	339,18	9,76
116,44	419,52	11,70
117,84	499,58	13,63
119,06	579,41	15,44
120,43	682,07	17,73

Tabelle 7. *Dampfdrucke von Stickstoffmonoxyd NO und zugehörige Dampfdruckdifferenz für die Molekelsorte $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ (~100% $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ mit 0,37% $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$)*

T°K	p_{NO} mm Hg	$p_1 - p_s$ mm Hg
111,33	213,22	9,08
112,24	241,57	10,20
113,76	296,29	12,16
114,79	339,35	13,64
116,04	398,30	15,71
117,75	493,63	18,84
118,39	534,45	20,03
119,39	602,83	22,22
120,48	686,00	24,85

Diese Kurven sind mit den Messpunkten auf Fig. 4 eingetragen. Der relative Dampfdruckunterschied ist bei den Stickoxyden 3–5mal grösser als bei den Stickstoffen, ja er ist für einen Isotopeneffekt so abnorm gross, dass wir verschiedene Kontrollen und Kreuzversuche angestellt haben, um unsere eigenen Ergebnisse zu widerlegen. Indessen haben wir uns davon überzeugt, dass es sich um einen reellen, recht interessanten Effekt handelt.

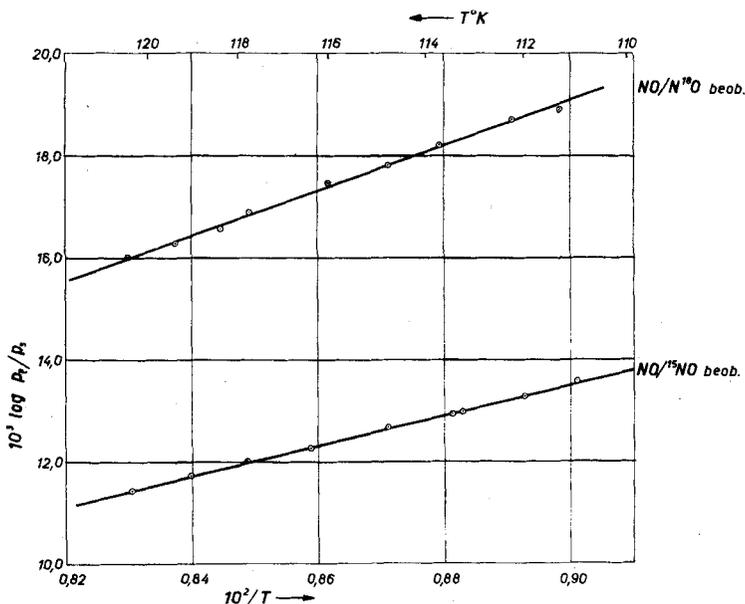


Fig. 4

$\log(p_i/p_s)$, $1/T$ -Diagramm für das Dampfdruckverhältnis von gewöhnlichem Stickstoffmonoxyd zu ^{15}NO und N^{18}O nach Gl. (7a) und (8a) im Flüssigkeitsgebiet.

Tab. 8 enthält noch Werte für die Unterschiede verschiedener Zustandsgrössen, die sich aus den folgenden Gleichungen (7) und (8) für die reinen Isotopenverbindungen des Stickstoffmonoxyds ergeben. Sie lassen sich wiederum durch eine geringfügige Extrapolation der Gleichung (7a) und (8a) erhalten:

$$\text{für } ^{14}\text{N}^{16}\text{O}/^{15}\text{N}^{16}\text{O}: \log(p_i/p_s) = \frac{3,0230}{T} - 13,40 \cdot 10^{-3} \quad (7)$$

$$\text{und für } ^{14}\text{N}^{16}\text{O}/^{14}\text{N}^{18}\text{O}: \log(p_i/p_s) = \frac{4,4684}{T} - 21,03 \cdot 10^{-3} \quad (8)$$

Tabelle 8. Eigenschaftsunterschiede von $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ und $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$

	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	$^{15}\text{N}^{16}\text{O}$	$^{14}\text{N}^{18}\text{O}$
Tripelpunktspannung mm Hg	164,37	161,37	160,25
Differenz der Schmelztemperatur			
$T_{e,s} - T_{e,l}$	(109,49° K)*	0,099°	0,139°
Differenz der Siedepunkte $T_{s,s} - T_{s,l}$	(121,49° K)*	0,228°	0,313°
Differenz der Verdampfungswärmen			
$(L_s - L_l)$ cal/Mol	(3292,6)*	13,8	20,4

*) Absolutwerte nach JOHNSTON-GIAUQUE¹²⁾.

Diskussion

1. Schlagend geht die Ausnahmestellung des Stickstoffoxyds aus Fig. 5 hervor, in der für eine Anzahl Gase, die in der Nähe der flüssigen Luft siedeln, das Dampfdruckverhältnis

$$\frac{p_1}{p_s} = 1 + \frac{\Delta p}{p_s} \quad (9)$$

gegen $1/T$ aufgetragen ist. Man erhält dann wegen

$$\ln \frac{p_1}{p_s} \approx \frac{\Delta p}{p_s} \approx \frac{a}{T} - b \quad (10)$$

praktisch Geraden. Die Werte für Methan, Kohlenoxyd und Sauerstoff sind der Arbeit von JOHNS³⁾ entnommen, diejenigen für Stickstoff und die beiden Stickoxyde unseren eigenen Beobachtungen. Beim Stickstoff ist nur die

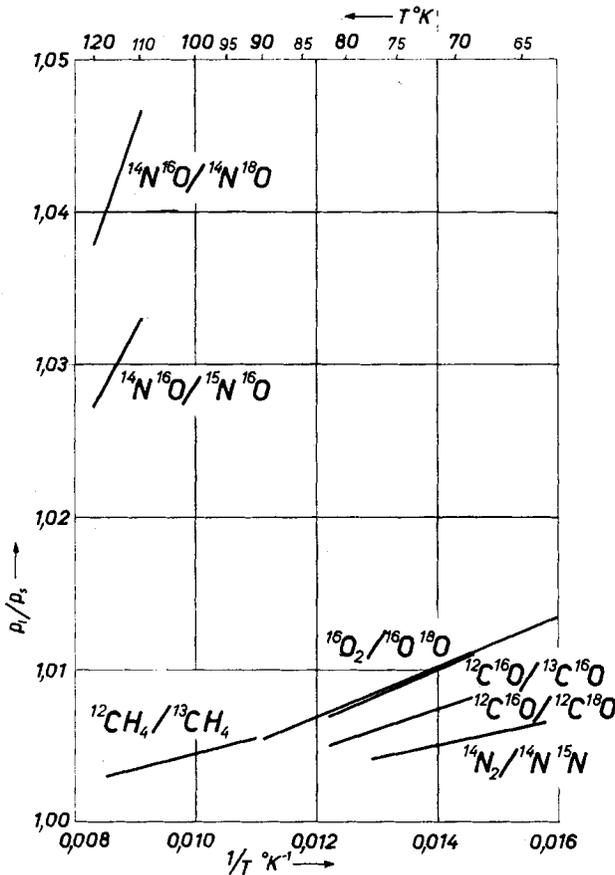


Fig. 5

Es sind die Dampfdruckverhältnisse p_1/p_s für verschiedene isotope Molekelsorten im Flüssigkeitsgebiet aufgetragen, um den abnorm grossen Isotopeneffekt bei den Stickstoffmonoxyden zu zeigen.

Gerade für $^{14}\text{N}_2/^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ eingetragen. Die Gerade für $^{14}\text{N}_2/^{15}\text{N}_2$ wurde der Übersichtlichkeit halber weggelassen, weil sie ganz dicht unter die Gerade für $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ zu liegen käme und fast mit ihr zusammenfallen würde.

2. *Stickstoff*. Wenden wir uns zunächst den Stickstoffdaten zu. Hier kann das Hauptergebnis in dem Satz zusammengefasst werden, dass die relative Abweichung $(p_1 - p_s)/p_s$ sehr genau den Atom-% ^{15}N proportional ist, welche das schwere Gas enthält. Dabei ist es offensichtlich gleichgültig, wie auch der schon auf Fig. 3 durchgeführte Vergleich mit den amerikanischen Werten zeigt, ob der schwere Stickstoff in Form von $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ oder $^{15}\text{N}_2$ vorliegt. Wie genau der Dampfdruck des $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ das arithmetische Mittel der Dampfdrucke von $^{14}\text{N}_2$ und $^{15}\text{N}_2$ ist, erkennt man, wenn man die Quotienten der in Gl. (4) und (5) auftretenden Koeffizienten bildet. Man findet

$$0,3985/0,7974 = 0,4998 \text{ bzw. } 3,43 \cdot 10^{-3}/6,91 \cdot 10^{-3} = 0,4964$$

anstelle von 0,5000! Die Abweichungen von 0,04 bzw. 0,7% liegen innerhalb der gegenwärtigen Beobachtungsfehler.

Man wird dieses Verhalten des Stickstoffs darauf zurückführen müssen, dass die drei Molekelsorten $^{14}\text{N}_2$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ und $^{15}\text{N}_2$ mit den Massen 28, 29, 30 aus Nukliden *desselben Elements* aufgebaut sind. H. LONDON hatte wegen der weiter unten erwähnten Dampfdruckbeziehungen bei verschiedenen isotopen Kohlenoxyden den Gedanken geäußert, dass eine unsymmetrische Molekel eine grössere *a priori* Wahrscheinlichkeit haben sollte, sich im Gasraum aufzuhalten, als eine symmetrische¹⁶⁾. Denn die unsymmetrische Molekel, z. B. $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, hat bei der Rotation einen grösseren Platzbedarf als die symmetrischen Formen $^{14}\text{N}_2$ und $^{15}\text{N}_2$. Danach müsste der Dampfdruck von $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ grösser sein als das arithmetische Mittel des Dampfdrucks von $^{14}\text{N}_2$ und $^{15}\text{N}_2$. Aus unseren Messungen geht jedoch hervor, dass ein derartiger Einfluss der Symmetrie und damit auch der statistischen Symmetriezahl nicht in messbarem Ausmass besteht¹⁷⁾, es sei denn, man will in dem Umstand, dass der Tripelpunktsdruck des $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ näher an dem für die leichte als für die schwere Molekel liegt, noch eine schwache Auswirkung eines derartigen Effekts erkennen.

3. *Stickstoffoxyd*. Ein ganz anderes Bild zeigen dagegen die Stickoxyde $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ und $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ mit den Massenzahlen 30, 31 und 32. Man erkennt mit einem Blick auf Fig. 5, dass die Kurve für $^{14}\text{N}^{16}\text{O}/^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ nicht durch eine Verdopplung der Ordinaten aus der Kurve für $^{14}\text{N}^{16}\text{O}/^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ hervorgehen kann. Der Einfluss der zusätzlichen *zwei* Masseneinheiten des ^{18}O ist also viel geringer als der Einfluss *einer* zusätzlichen Masseneinheit von ^{15}N ! Beim Stickstoffoxyd wird damit das gleiche Problem aufgerollt wie beim Kohlenoxyd, dessen Kurven für $^{12}\text{C}^{16}\text{O}/^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ und $^{12}\text{C}^{16}\text{O}/^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ auf Fig. 5 rechts unten zu sehen sind. Hier ist der Unterschied sogar noch krasser, weil eine zusätzliche Masseneinheit von ^{13}C den Dampfdruck des Kohlenoxyds stärker erniedrigt (es ist p_1/p_s aufgetragen!) als zwei Masseneinheiten von ^{18}O . Vermutlich wird

¹⁶⁾ T. F. JOHNS & H. LONDON, A.E.R.E. Report 1951, Harwell.

¹⁷⁾ Zu demselben Ergebnis ist T. F. JOHNS in unveröffentlichten Versuchen mit $^{14}\text{N}_2$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ und $^{15}\text{N}_2$ gekommen.

die Deutung dieses Effekts für beide Gase dieselbe sein und damit zusammenhängen, dass CO und NO aus zwei Atomen *verschiedener* Elemente aufgebaut sind. BIGELEISEN hat eine Theorie in Aussicht gestellt, welche diesen Umstand berücksichtigt¹⁸⁾.

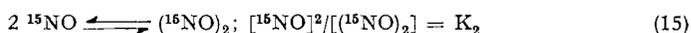
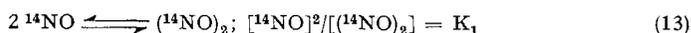
Wir kommen zu der Aufgabe, den abnorm grossen Isotopeneffekt bei den Stickoxyden wenigstens qualitativ zu erklären. Wir sind der Ansicht, dass er eng mit dem Assoziationsvermögen dieser Verbindung zusammenhängt. Dieses äussert sich in der Lage der Siedetemperatur, die mit 120° K viel höher liegt, als man nach den Siedepunkten der Komponenten, für N₂ 77° K und für O₂ 90° K, erwarten sollte. Ausserdem hat die Verdampfungsentropie einen Wert von 27,1 Clausius, der die Norm von 21 Clausius weit überschreitet und ebenfalls auf starke Assoziation in der Flüssigkeit hindeutet. Weiter ist trotz der hohen Siedetemperatur die Flüssigkeitsdichte mit 1,26 erheblich grösser als die von flüssigem Stickstoff (0,82) und flüssigem Sauerstoff (1,14). Im Hinblick auf die ungerade Elektronenzahl und den damit verbundenen radikalischen Charakter des Stickstoffmonoxyds ist seine Assoziationsfähigkeit nicht überraschend. Der Assoziationsgrad des Kondensats ist unbekannt. Die naheliegendste und wahrscheinlichste Annahme verlangt mindestens die Bildung dimerer Molekeln (NO)₂, auf die wir uns im folgenden beschränken. Weiter werden wir annehmen, dass im Dampf das Monomere so stark überwiegt, dass in ihm das Dimere vernachlässigt werden kann.

Die chemische oder massenspektroskopische Analyse von Dampf und Flüssigkeit eines Gemisches isotoper Stickstoffoxyde führt lediglich zur Kenntnis der Verhältnisse der atomaren Isotopenkonzentrationen

$$\frac{([^{18}\text{O}]/[^{16}\text{O}])_{\text{Kondensat}}}{([^{18}\text{O}]/[^{16}\text{O}])_{\text{Dampf}}} = F_{\text{O}} \quad (11)$$

$$\text{und } \frac{([^{15}\text{N}]/[^{14}\text{N}])_{\text{Kondensat}}}{([^{15}\text{N}]/[^{14}\text{N}])_{\text{Dampf}}} = F_{\text{N}} \quad (12)$$

Beschränken wir uns zur Vereinfachung auf die Anwesenheit von schwerem Stickstoff, so haben wir im Kondensat mit dem Auftreten der 5 Molekelsorten ¹⁴NO, ¹⁵NO, (¹⁴NO)₂, (¹⁴NO · ¹⁵NO) und (¹⁵NO)₂ zu rechnen, zwischen denen die Gleichgewichte herrschen:



Je weiter eines dieser Gleichgewichte nach rechts verschoben ist, um so kleiner wird seine Massenwirkungskonstante K. Man darf nun erwarten, dass die Assoziante der schweren Molekeln wegen ihrer kleineren Nullpunktsenergie fester gebunden sind, so dass gilt $K_1 > K_{12} > K_2$. Infolgedessen wird die Konzentration des Monomeren ¹⁵NO relativ stärker in der Flüssigkeit herabgesetzt sein als die des Monomeren ¹⁴NO. Dieser Effekt überlagert sich dem Dampfdruckgleichgewicht der monomeren Formen

$$\frac{([^{15}\text{NO}]/[^{14}\text{NO}])_{\text{flüssig}}}{([^{15}\text{NO}]/[^{14}\text{NO}])_{\text{gasförmig}}} = F \quad (16)$$

¹⁸⁾ Diskussionsbemerkung bei dem unter ³⁾ zitierten Vortrag.

und bewirkt, dass der ^{15}NO -Gehalt im Dampf zusätzlich erniedrigt wird. Der ungewöhnlich hohe Trennfaktor kommt also durch eine Hintereinanderschaltung verschiedener Gleichgewichte zustande. Das Gleichgewicht (16) zwischen den Monomeren selbst hat vielleicht nur einen Trennfaktor von der gewöhnlichen Grössenordnung, d. h. 1,005 bis 1,010.

Diese Vorstellung führt zu einer interessanten Konsequenz. Im System $^{14}\text{NO}/^{15}\text{NO}$ kann nämlich der gemessene Trennfaktor für die Stickstoffisotope von der ^{15}N -Konzentration abhängig und zwar um so grösser sein, je grösser die ^{15}N -Konzentration ist. Der Grund für dieses in isotopen Systemen ungewöhnliche Verhalten wäre darin zu erblicken, dass bei kleinen ^{15}NO -Konzentrationen fast ausschliesslich die Mischmolekel ($^{14}\text{NO}^{15}\text{NO}$) gemäss Gl. (14) gebildet wird, während bei steigender Konzentration immer mehr das Dimere (^{15}NO)₂ gemäss Gl. (15) entsteht, wodurch das ^{15}NO noch stärker im Kondensat festgehalten werden sollte. Eine gewisse Bestätigung dieser Ansicht bietet vielleicht die RAYLEIGH-Destillation mit gewöhnlichem Stickstoffmonoxyd. Hierbei wurde ein Trennfaktor von 1,017 bei 745 Torr beobachtet¹⁹⁾, während aus unseren Messungen mit den reinen Verbindungen ^{14}NO und ^{15}NO bei diesem Druck der Trennfaktor 1,027 folgt.

Ganz analoge Überlegungen gelten natürlich für Gemische, die ^{18}O enthalten, oder solche, in denen die 3 Isotope ^{15}N , ^{17}O , ^{18}O vorkommen, was bei Rektifikationen in der Praxis immer der Fall sein wird. Im Kondensat treten dann noch andere Dimere auf, doch wird ihr Einfluss stets in die Richtung gehen, dass die schweren Isotope um so besser im Kondensat angereichert werden, je höher ihre Konzentration ist.

4. Rektifikationsversuche. Einige in Glaskolonnen ausgeführte Rektifikationen haben inzwischen gezeigt, dass sich im System $^{14}\text{NO}/^{15}\text{NO}$ totale Trennfaktoren pro Längeneinheit der Trennsäule erhalten lassen, die viel höher liegen, als man sie sonst bei Isotopen erreichen kann. Dies beweist, dass die beteiligten Gleichgewichte sich tatsächlich auch für praktische Zwecke genügend schnell einstellen. Gegenwärtig sind wir mit der Auswertung dieser Ergebnisse und ihrer praktischen Anwendung beschäftigt.

Der Inhalt der vorliegenden Arbeit wurde erstmalig in der Zürcher Chemischen Gesellschaft am 30. 10. 57 mitgeteilt. Dem *Schweizerischen Nationalfonds* sind wir für namhafte Mittel zur Durchführung der Versuche zu grossem Dank verpflichtet.

Zusammenfassung

1. Die Herstellung der reinen Gase N_2 , $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, $^{15}\text{N}_2$, NO , ^{15}NO und N^{18}O wird angegeben.

2. Es wird ein Kryostat zum Vergleich der Dampfdrucke isotoper Gaspaare beschrieben, in dem die Temperatur der beiden Kondensate besser als auf 10^{-3} Grad übereinstimmt und über Zeiträume von 1 Std. mit dieser Genauigkeit konstant bleibt.

¹⁹⁾ W. KUHN, A. NARTEN & M. TÜRKAUF, *Helv.* **41**, 669 (1958).

3. Die auf reine isotope Molekelsorten durch eine geringfügige Extrapolation umgerechneten Dampfdruckkurven lauten zwischen Schmelz- und Siedepunkt:

$$\text{für } ^{14}\text{N}_2/^{14}\text{N}^{15}\text{N}: \log(p_1/p_s) = \frac{0,3985}{T} - 3,43 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{für } ^{14}\text{N}_2/^{15}\text{N}_2: \log(p_1/p_s) = \frac{0,7974}{T} - 6,91 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{für } ^{14}\text{N}^{16}\text{O}/^{15}\text{N}^{16}\text{O}: \log(p_1/p_s) = \frac{3,0230}{T} - 13,40 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{für } ^{14}\text{N}^{16}\text{O}/^{14}\text{N}^{18}\text{O}: \log(p_1/p_s) = \frac{4,4684}{T} - 21,03 \cdot 10^{-3}$$

4. Der Dampfdruck des $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ ist innerhalb der Messgenauigkeit das arithmetische Mittel der Dampfdrucke von $^{14}\text{N}_2$ und $^{15}\text{N}_2$; ein Einfluss der Molekelsymmetrie ist in diesem Fall nicht festzustellen. Der Dampfdruckunterschied ist damit dem ^{15}N -Gehalt direkt proportional, gleichgültig ob das schwere Isotop als $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ oder $^{15}\text{N}_2$ vorliegt.

5. Die relativen Dampfdruckunterschiede zwischen gewöhnlichem (leichtem) Stickstoffmonoxyd und den Molekelsorten ^{15}NO bzw. N^{18}O sind 3- bis 5mal grösser als bei anderen zweiatomigen Gasen von ähnlichem Sdp. Die Erklärung dieses bemerkenswerten Umstandes dürfte mit dem Assoziationsvermögen des kondensierten Stickstoffmonoxyds zusammenhängen. Eine einfache Beziehung zwischen der Molekelmasse und dem Dampfdruckunterschied existiert bei diesen aus 2 verschiedenen Atomen aufgebauten Molekeln nicht.

6. Folgende Tab. fasst die wichtigsten gefundenen Unterschiede zusammen:

	N_2	$^{14}\text{N}^{15}\text{N}$	$^{15}\text{N}_2$	NO	$^{15}\text{N}^{16}\text{O}$	$^{14}\text{N}^{18}\text{O}$
<i>Tripelpunkt</i>						
Dampfdruck in mm Hg	94,01	93,87	93,62	164,37	161,37	160,25
Differenz der Schmelz- temperaturen $T_{e,s} - T_{e,l}$	(63,14° K)	0,028°	0,040°	(109,49° K)	0,099°	0,139°
<i>Siedepunkt</i>						
Differenz der Siede- temperaturen $T_{s,s} - T_{s,l}$	(77,32° K)	0,034°	0,067°	(121,49° K)	0,228°	0,313°
Differenz der Ver- dampfungswärmen $(L_s - L_l)$ cal/Mol	(1332,9)	1,82	3,65	(3292,6)	13,8	20,4

7. Durch Rektifikation von Stickstoffmonoxyd werden sich die wichtigen Nuklide ^{15}N , ^{17}O und ^{18}O in *einem* Prozess viel günstiger und wirtschaftlicher gewinnen lassen als durch andere derzeit bekannte Verfahren.