

157. Trennparameter isotoper Stickstoffoxyde

 $(^{15}\text{N}^{14}\text{NO}/^{14}\text{N}_2\text{O}, \text{N}_2^{18}\text{O}/\text{N}_2^{16}\text{O}, ^{15}\text{NO}/^{14}\text{NO}^1), ^{15}\text{NO}_2/^{14}\text{NO}_2)$

von W. Kuhn, A. Narten und M. Thürkau

(2. VI. 59)

1. Einleitung. – Bei einem flüssigen oder festen idealen, athermischen binären Gemisch besteht zwischen den relativen Konzentrationen $\gamma_{1, \text{Kond.}}$, $\gamma_{2, \text{Kond.}}$, $\gamma_{1, \text{Dampf}}$ und $\gamma_{2, \text{Dampf}}$ der ersten und zweiten Gemischkomponente im Kondensat und in dem mit demselben im Gleichgewicht stehenden Dampf die Beziehung ²⁾)

$$\gamma_{1, \text{Dampf}}/\gamma_{2, \text{Dampf}} = e^{\delta_{1,2}} \gamma_{1, \text{Kond.}}/\gamma_{2, \text{Kond.}} \quad (1)$$

Wenn wir beachten, dass

$$\gamma_{1, \text{Kond.}} + \gamma_{2, \text{Kond.}} = 1 \quad (2)$$

ist und dass eine entsprechende Beziehung auch für $\gamma_{1, \text{Dampf}}$ und $\gamma_{2, \text{Dampf}}$ gilt, kann an Stelle von (1) geschrieben werden:

$$\gamma_{1, \text{Dampf}}/(1 - \gamma_{1, \text{Dampf}}) = e^{\delta_{1,2}} \gamma_{1, \text{Kond.}}/(1 - \gamma_{1, \text{Kond.}}) \quad (3)$$

Der Exponent $\delta_{1,2}$ ist ein Mass für die bei Einstellung des Verdampfungsgleichgewichts im Dampf erfolgende An- oder Abreicherung der 1. gegenüber der 2. Komponente. Aus (1) geht hervor, dass bei positivem $\delta_{1,2}$ die Komponente 1, bei negativem $\delta_{1,2}$ die Komponente 2 leichter flüchtig und daher im Dampf angereichert ist.

Für Isotopen ist δ zwar von der Temperatur, aber bei gegebener Temperatur im allgemeinen nicht von den zugrundegelegten γ -Werten abhängig.

In den untersuchten Systemen isotoper Stickstoffoxyde wurden die Trennparameter mit Hilfe von RAYLEIGH-Destillationen an den flüssigen Substanzen mit natürlichem ^{15}N - und ^{18}O -Gehalt (0,36% ^{15}N und 0,20% ^{18}O) bei Atmosphärendruck bestimmt.

2. Substanzen. – a) *Distickstoffmonoxyd*, N_2O , wurde von der Firma CARBA AG., Basel, in Stahlflaschen bezogen. Das Gas enthielt geringe Mengen an Stickstoff und Wasser, welche durch Destillation entfernt wurden. Eine Probe des gereinigten Gases wurde im Massenspektrometer analysiert. Die Reinheit betrug 99,9%.

b) *Stickstoffmonoxyd*, NO , wurde von der Firma MATHESON CO., INC., East Rutherford, N. J., USA., in Stahlflaschen bezogen. Das Gas enthielt ca. 1% CO_2 , sowie Spuren N_2O , welche durch Destillation entfernt wurden. Eine Probe des gereinigten Gases wurde im Massenspektrometer analysiert. Die Reinheit betrug 99,9%.

c) *Stickstoffdioxyd*, NO_2 , wurde von der Firma MATHESON CO., INC., East Rutherford, N. J., USA., in Stahlflaschen bezogen. Das Gas enthielt ca. 2% NO , CO_2 und N_2O , welche durch Destillation entfernt wurden. Eine Probe des gereinigten Gases wurde im Massenspektrometer analysiert (als NO , siehe unten). Die Reinheit betrug 99,8%.

3. Arbeitstechnik. – a) *RAYLEIGH-Destillation* (siehe Figur). Die Destillationsapparatur besteht aus dem RAYLEIGH-Gefäss R und dem Probengefäss P, welche durch den Schliff S miteinander verbunden sind. Das RAYLEIGH-Gefäss hat 200 ml Inhalt und ist in 2 ml graduiert; das Probengefäss hat 500 ml Inhalt. Zum Dichten der Hahnen und Schliffe wurde Silikonfett

¹⁾ W. KUHN, A. NARTEN & M. THÜRKAUF, Helv. **41**, 669 (1958).

²⁾ M. R. FENSKE, Ind. Eng. Chemistry **24**, 482 (1932); W. KUHN, Helv. **25**, 252 (1942).

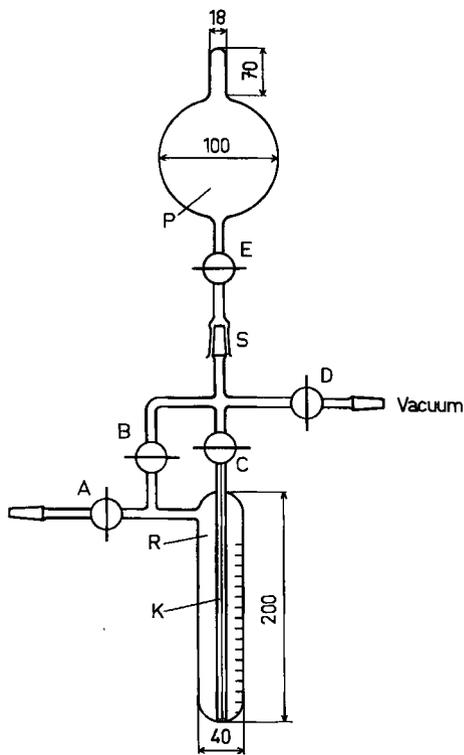
(DOW CORNING High Vacuum) verwendet, welches einerseits eine über grosse Temperaturbereiche gleichbleibende Viskosität aufweist und andererseits gegenüber NO und vor allem NO₂ genügend resistent ist³⁾. Vor Beginn jeder Destillation wurden RAYLEIGH- und Proben-Gefäss sorgfältig auf ca. 10⁻²-mm-Hg-Druck evakuiert (Hahn A geschlossen, Hahnen B, C, D, E geöffnet). Von der gereinigten Substanz wurden v₀ ml in das RAYLEIGH-Gefäss hineinkondensiert (Hahnen B, C geschlossen, A geöffnet). Zur Probenahme wurden ca. 0,5 ml flüssiger Substanz durch die bis auf den Boden von R reichende Kapillare K in den Raum zwischen B, C, D und E gesogen (B, D geschlossen, A, C, E geöffnet) und dort nach Schliessen von C vollständig verdampft. Darauf wurde E geschlossen, das Proben-Gefäss entfernt und ein neues Proben-Gefäss aufgesetzt. Das neue Proben-Gefäss und der Raum zwischen B, C, D und E wurden während der nun folgenden Destillation sorgfältig evakuiert. Die vorgelegten v₀ ml Substanz wurden sodann unter Schütteln zur fortlaufenden Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Flüssigkeit und entstehendem Dampf auf ein Volumen v_e eingedampft, worauf wiederum eine Probe aus der Flüssigkeit entnommen wurde. Während der gesamten Destillation und der Probenahmen blieb der Hahn A gegen die Atmosphäre geöffnet.

b) *Isotopenanalysen.* Die Isotopenanalysen wurden im Massenspektrometer ausgeführt (CEC 21-201, mit Doppelkollektor).

Distickstoffmonoxyd, N₂O, konnte direkt analysiert werden. Zur Messung des Verhältnisses ¹⁴N¹⁵N¹⁶O/¹⁴N¹⁴N¹⁶O wurde das Massenverhältnis 45/44 benutzt. Das mit der Masse des ¹⁴N¹⁵N¹⁶O koinzidierende ¹⁴N¹⁴N¹⁷O (ca. 5% der Intensität des Strahles 45) wurde bei der Konzentrationsbestimmung des ¹⁵N unter Annahme der natürlichen Konzentration (0,04% ¹⁷O) in Abzug gebracht. Zur Messung des Verhältnisses ¹⁴N¹⁴N¹⁸O/¹⁴N¹⁴N¹⁶O wurde das Massenverhältnis 46/44 benutzt. Die mit der Masse des ¹⁴N¹⁴N¹⁸O koinzidierenden ¹⁴N¹⁵N¹⁷O und ¹⁵N¹⁵N¹⁶O (ca. 1% der Intensität des Strahles 46) wurden bei der Konzentrationsbestimmung des ¹⁸O vernachlässigt.

Stickstoffmonoxyd, NO, konnte ebenfalls direkt analysiert werden. Zur Messung des Verhältnisses ¹⁵N¹⁶O/¹⁴N¹⁶O wurde das Massenverhältnis 31/30 benutzt. Das mit der Masse des ¹⁵N¹⁶O koinzidierende ¹⁴N¹⁷O (ca. 10% der Intensität des Strahles 31) wurde bei der Konzentrationsbestimmung des ¹⁵N unter Annahme der natürlichen Konzentration (0,04% ¹⁷O) in Abzug gebracht. Zur Konzentrationsbestimmung des ¹⁸O in NO ist im Bereiche natürlicher Konzentrationen nur das Massenverhältnis 32/30 geeignet. Wegen der Koinzidenz der Masse des ¹⁴N¹⁸O mit der des ¹⁶O₂, welcher aus dem Untergrundspektrum des Massenspektrometers nur ausserordentlich schwer entfernt werden kann und in geringem Masse auch durch Rekombination von NO-Bruchstücken in der Ionenquelle laufend gebildet wird, war unter den vorliegenden Bedingungen eine genaue Konzentrationsbestimmung des ¹⁸O nicht möglich.

Stickstoffdioxyd, NO₂, konnte in dem zur Verfügung stehenden Massenspektrometer wegen der ausserordentlichen Aggressivität dieser Substanz nicht direkt analysiert werden. (Über direkte Messungen an NO₂ in einem Massenspektrographen vom Typ CEC 21-103 siehe³⁾.) Die NO₂-



RAYLEIGH-Destillationsapparatur für tief-siedende Flüssigkeiten. Masse in Millimeter

³⁾ R. A. FRIEDEL, A. G. SHARKEY, J. I. SHULTZ & C. R. HUMBERT, *Anal. Chemistry* **25**, 1314 (1953).

Proben wurden daher mit trockenem Quecksilber bei 20° und einem Druck von 760 mm Hg zu NO reduziert. Die Reaktion verläuft sehr schnell und quantitativ, wenn z. B. durch Schütteln für guten Kontakt der Reaktanden gesorgt wird. In Vorversuchen konnte bereits nach einer Reaktionszeit von 1 h kein NO₂ mehr mit dem Massenspektrometer nachgewiesen werden.

3. Ergebnisse. – Die Messergebnisse sind in der Tab. zusammengestellt. Die in den beiden letzten Spalten angegebenen Werte $\delta_{1,2}$ berechnen sich aus Ausgangsvolumen v_0 , Endvolumen v_e (Spalte 3 und 4) und den entsprechenden Isotopenverhältnissen r_0 und r_e (Spalte 5 und 6 für ¹⁵N/¹⁴N, Spalte 7 und 8 für ¹⁸O/¹⁶O) mit Hilfe der Beziehung⁴⁾

$$\delta = \ln \frac{r_e}{r_0} / \ln \frac{v_e}{v_0} \quad (4)$$

(gültig für r_0 , r_e und $\delta \ll 1$, sowie bei Gleichheit der Molvolumina der Gemischkomponenten.)

Trennparameter isotoper Stickstoffoxyde

Substanz	Nr.	v_0 (ml)	v_e (ml)	(¹⁵ N/ ¹⁴ N) ₀	(¹⁵ N/ ¹⁴ N) _e	(¹⁸ O/ ¹⁶ O) ₀	(¹⁸ O/ ¹⁶ O) _e	$-\delta_{15N/14N}$	$-\delta_{18O/16O}$
N ₂ O p=727mm Hg T=183,9 °K	1	119,5	15,8	0,007523	0,007540	0,002111	0,002117	$1,11 \cdot 10^{-3}$	$1,40 \cdot 10^{-3}$
	2	137,5	15,8	0,007520	0,007539	0,002111	0,002121	$1,16 \cdot 10^{-3}$	$2,18 \cdot 10^{-3}$
	3	123,0	11,0	0,007519	0,007541	0,002107	0,002116	$1,21 \cdot 10^{-3}$	$1,76 \cdot 10^{-3}$
NO p=731mm Hg T=121 °K	1	100,5	10,0	0,003649	0,003830			$2,10 \cdot 10^{-2}$	
	2	75,4	7,0	0,003513	0,003653			$1,64 \cdot 10^{-2}$	
	3	100,0	20,0	0,003538	0,003639			$1,75 \cdot 10^{-2}$	
	4	84,5	18,5	0,003589	0,003723			$2,40 \cdot 10^{-2}$	
NO ₂ p=732mm Hg T=293,5 °K	1	145,0	15,0	0,003417	0,003439			$2,77 \cdot 10^{-3}$	
	2	135,0	10,5	0,003431	0,003455			$2,73 \cdot 10^{-3}$	

In Ergänzung und Zusammenfassung der in der Tabelle enthaltenen Angaben stellen wir als Hauptergebnisse fest:

a) System ¹⁵N¹⁴NO/¹⁴N¹⁴NO. Die Messungen wurden bei einem Druck von 727 mm Hg durchgeführt. Die diesem Druck entsprechende Siedetemperatur ergibt sich aus Dampfdruck-Messungen von BLUE & GIAUQUE⁵⁾ zu T = 183,9 °K. Der wahrscheinlichste δ -Wert beträgt

$$\delta_{15N/14N} = -(1,16 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}.$$

b) System N₂¹⁸O/N₂¹⁶O. Die Messungen wurden bei einem Druck von 727 mm Hg durchgeführt. Die diesem Druck entsprechende Siedetemperatur ergibt sich aus Dampfdruck-Messungen von BLUE & GIAUQUE⁵⁾ zu T = 183,9 °K. Der wahrscheinlichste δ -Wert beträgt

$$\delta_{18O/16O} = -(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}.$$

c) System ¹⁵NO/¹⁴NO. Die Messungen wurden bei einem Druck von 731 mm Hg durchgeführt. Die diesem Druck entsprechende Siedetemperatur ergibt sich aus

⁴⁾ Lord RAYLEIGH, Phil. Mag. **4**, 521 (1902); A. WEISSBERGER, Technique of Organic Chemistry, Vol. **4**, 99 (1951), New York.

⁵⁾ R. W. BLUE & W. F. GIAUQUE, J. Amer. chem. Soc. **57**, 993 (1935).

Dampfdruck-Messungen von JOHNSTON & GIAUQUE⁶⁾ zu $T = 121$ °K. Der wahrscheinlichste δ -Wert beträgt

$$\delta_{^{15}\text{N}/^{14}\text{N}} = -(2 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}.$$

(siehe auch CLUSIUS & SCHLEICH⁷⁾)

d) System $^{15}\text{NO}_2/^{14}\text{NO}_2$. Die Messungen wurden bei einem Druck von 732 mm Hg durchgeführt. Die diesem Druck entsprechende Siedetemperatur ergibt sich aus Dampfdruck-Messungen von MITTASCH *et al.*⁸⁾ zu $T = 293,5$ °K. Der wahrscheinlichste δ -Wert beträgt

$$\delta_{^{15}\text{N}/^{14}\text{N}} = -(2,75 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}.$$

(siehe auch BEGUN⁹⁾)

Auf Grund der in Gleichung (1) gegebenen Definition zeigt das negative Vorzeichen an, dass unter den vorliegenden Bedingungen das schwere Isotop schwerer flüchtig ist als das leichte. Dies war nicht ohne weiteres vorauszusehen, da in verschiedenen Fällen experimentell⁹⁾¹⁰⁾ und kürzlich von BAERTSCHI & KUHN¹¹⁾ auch theoretisch (Infrarot-Anteil der Dispersionswechselwirkung) gezeigt worden ist, dass in bestimmten Fällen die das schwerere Isotop enthaltende Verbindung die leichter flüchtige sein kann.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel

⁶⁾ H. L. JOHNSTON & W. F. GIAUQUE, J. Amer. chem. Soc. **51**, 3194 (1929).

⁷⁾ Von K. CLUSIUS & K. SCHLEICH (Helv. **41**, 1342 (1958) und Helv. **42**, 232 (1959)) wurde der Trennfaktor $\delta_{^{15}\text{NO}/^{14}\text{NO}}$ durch direkten Vergleich der Dampfdrucke von reinem ^{15}NO und ^{14}NO zwischen Schmelz- und Siedepunkt bestimmt. Dabei wurde für 120 °K ein δ -Wert von $2,7 \cdot 10^{-2}$ gefunden, welcher um 35% grösser ist als der von uns mit Hilfe von RAYLEIGH-Destillationen erhaltene Wert.

⁸⁾ A. MITTASCH, E. KUSS & H. SCHLUETER, Z. anorg. Chem. **159**, 33 (1927).

⁹⁾ Von G. M. BEGUN (Chemical Separation of Isotopes Section, Oak Ridge National Laboratory, Semiannual Progress Report ending June 30, 1955, page 27) wurde der Trennfaktor durch Destillation mit Hilfe einer Glockenbodenkolonne aus Glas gemessen. Die Kolonne umfasste 30 Böden, deren Wirksamkeit zu 60% angenommen wurde. Nach dieser Schätzung hatte die Kolonne eine Trennwirkung, welche 18 effektiven Trennstufen entspricht. Aus der mit dieser Kolonne erhaltenen Konzentrationsverschiebung und der in der angedeuteten Weise abgeschätzten Trennstufenzahl ergab sich ein (ebenfalls als Schätzung anzusehender) Wert von

$$\delta_{^{15}\text{N}/^{14}\text{N}} = -3,8 \cdot 10^{-3}.$$

¹⁰⁾ P. BAERTSCHI, W. KUHN & H. KUHN, Nature **171**, 1018 (1953).

¹¹⁾ P. BAERTSCHI & W. KUHN, Helv. **40**, 1084 (1957). Siehe auch die dort angegebene weitere Literatur.